

★ 去年の口頭発表 では

自然界におけるフィボナッチ数・黄金比とエントロピーとの関係

2016.08.26 日本フィボナッチ協会／第14回研究集会

尾立貴志

エントロピー：その形式的呪縛からの解放

熱力学におけるエントロピーの発見

$$\text{クラウジウス} \quad \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

気体分子運動論によるエントロピーの解釈

$$\text{ボルツマン} \quad S = k_B \log W = k_B \sum p_i \log \frac{1}{p_i}$$

↑

等重率(等確率)の原理=仮定

シャノンの情報エントロピー

$$S = p \log \frac{1}{p}$$

新しく提案されたエントロピー (Renyi, Tsallis など) は
すべて $p \log(1/p)$ の形式を保っている そうです

物理学のエントロピー と 数学の情報エントロピー は

★ 形は似ているが 本質的には別物 という立場

★ 形が似ており 本質的には同じ という立場

← こちらの勢いを増している

…… と紹介しましたが

統計的確率
実験的確率

サイコロを振る回数を増やす

数学的確率
理論的確率

1	2	3	4	5	6	Σ
3	4	3	5	2	3	20
$\frac{3}{20}$	$\frac{4}{20}$	$\frac{3}{20}$	$\frac{5}{20}$	$\frac{2}{20}$	$\frac{3}{20}$	1

大数の法則



1	2	3	4	5	6	Σ
$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	1

サイコロを1回だけ振ることはラプラス的な意味で決定論的であるかもしれないが、多数回振ることによって運動の初期条件が確率的にバラつき、「大数の法則」が働くという考え方に基づいているが、多数回振ればなぜ確率的多様性(バラつき)が出現するかについては説明がない。→ → → 実は、物質の量子力学的な性質がバラつきを生み出しているのであり、量子力学は、サイコロを1回だけ振ることさえ十分に確率的であることを保証している。つまり、十分複雑な初期条件を付与できるのならば、大数の法則に頼る必要はなく、1回サイコロを振ることだけで確率 1/6 を主張してよいということである。そこで、量子力学的な確率論からモンティ・ホール問題を再評価し、

「当分の間、これらのエントロピーを本質的には別物という立場で扱うのが良い」に心変わりしました

★ 去年の報告書 では

将来的には同一のものとして統合されるかもしれないが、当分の間は……別物

エントロピー：その形式的呪縛からの解放 #1

人間の非論理的な判断の物質的根拠に関する論理的かつ非論理的な説明の試み

2016.09.28 尾立貴志

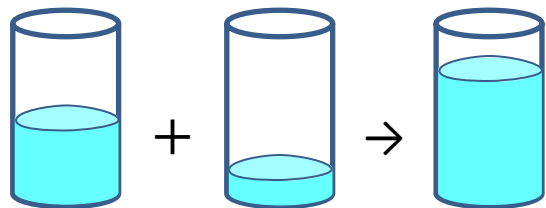
この報告書を読んだ中川義章は、原子核物理学の分野にも、マキシマム・エントロピー(=ミニマム・エントロピー)を意味するフィボナッチ数(黄金比)があることに気づきました。

予備説明の目的：研究集会初参加の高校生が、物質のエントロピーとは何かについての直感的理解を得て、本論（魔法数とエントロピーとの関係など）を楽しんでいただけるようにする。

2

中学理科レベルでは、水を使って温度による体積・圧力変化を無視する

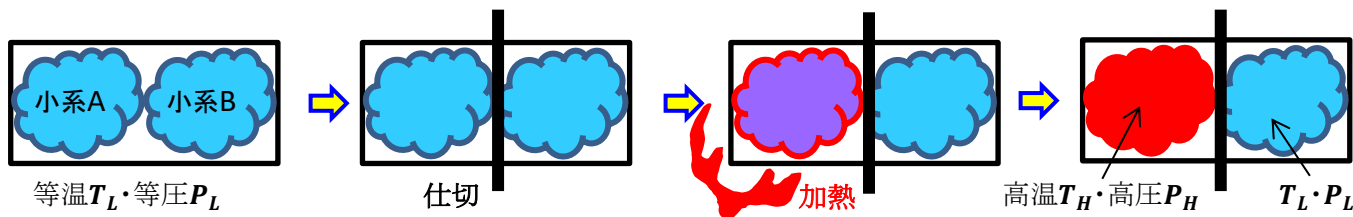
$$\frac{1 \text{ cal} (= 4.184 \text{ J})}{1 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 1^\circ\text{C}}$$



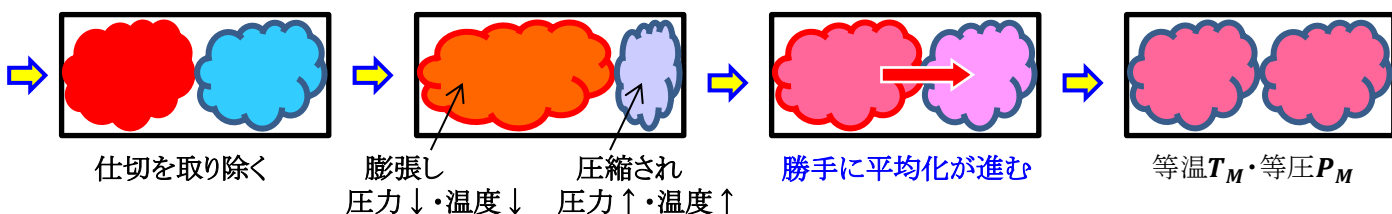
小系 A	40 °C, 200 g の水	: 8000 cal
小系 B	10 °C, 100 g の水	: 1000 cal
↓		
系全体	30 °C, 300 g の水	: 9000 cal
小系 A	30 °C, 200 g の水	: 6000 cal
小系 B	30 °C, 100 g の水	: 3000 cal

高校では、気体を使って温度変化に伴う体積・圧力変化を含めて考える

空気で膨らませた2個の同じ風船（A と B）を筒の中に入れ、筒の中を脱気すると、筒は2個の風船で占められる。



2個の風船の間に熱や力が伝わらないように仕切った後、風船の1つを温める。その後、仕切を取り除くと中学理科の実験と同じようにエネルギー移動の効果を見ることができる。2個の風船の間に次のような反応が進むであろうということは容易に思い描くことができる。



風船 A に投入された熱エネルギーの一部は、一時的には仕事（風船 A の膨張、B の圧縮）に変わるが、最終的には、風船 A に投入された熱エネルギーはすべて風船 A と B に、均等に分配されることになる。

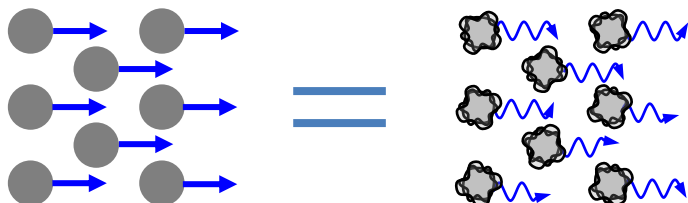
系の中に何らかの種類のエネルギーを投入した場合、あるいは系の中で固定されていたエネルギーが解放された場合、いろいろな運動が生じるかもしれないが、どのような運動も摩擦をとめない、最終的には熱になる。

クラウジウス(1822－1888)の発見

仕事に変わったエネルギーも、最終的には熱になる。

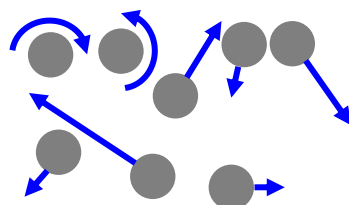
「仕事」のイメージは

「整った運動」だが、実際は → → 量子力学的な描像



寒い日に、両手をこすり合わせると手が熱くなります

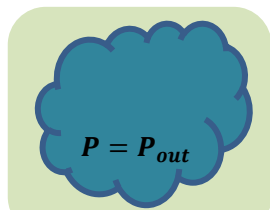
「バラバラの運動」＝「熱」になる



最初の状態と最後の状態だけを比較するのであれば、中学理科の考え方で十分だということである

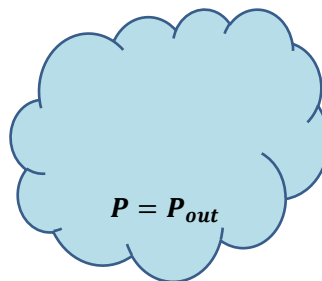
通常は、小系 B に相当するものとして小系 A の外部・周囲環境全体を想定する

熱量: Q
 温度: T
 压力: P
 体积: V



外圧: P_{out} (定圧とする)

小系 A で増える
最初の熱量: ΔE



熱量: $Q + \Delta Q$
 温度: $T + \Delta T$
 压力: P
 体积: $V + \Delta V$

$$\Delta E \rightarrow T \uparrow, P \uparrow \quad \text{温度が上がる} \rightarrow \text{粒子同士のぶつかり合いが激しくなる} \rightarrow \text{圧力が上がる}$$

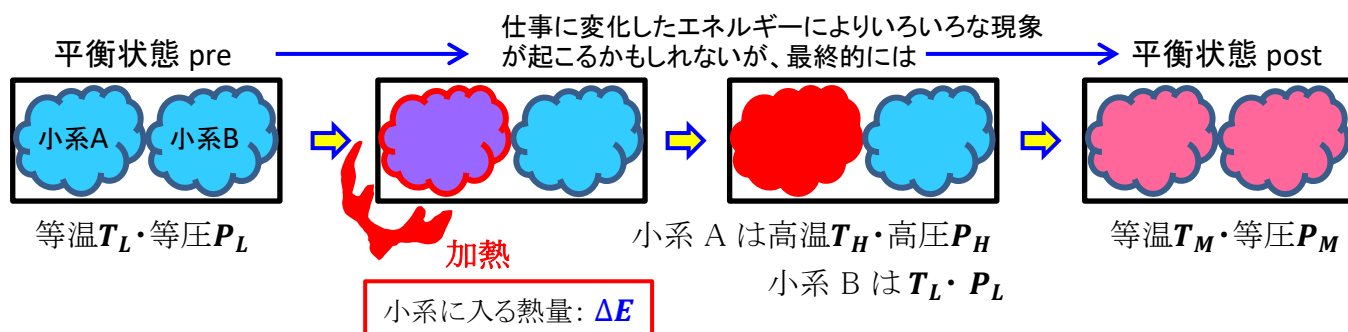
$P \uparrow > P_{out} \rightarrow V \uparrow, P \downarrow = P_{out}$ 圧力が上がる $\rightarrow$ 膨張する(体積増大) $\rightarrow$ 圧力が下がる

 $\Delta E \rightarrow T \uparrow, V \uparrow \dots\dots$ 体積増大に制約がない場合
$$\Delta E \rightarrow T \uparrow, P \uparrow, V \uparrow \quad \dots\dots \text{小系に加えられた熱エネルギーは、温度}\uparrow\text{、圧力}\uparrow\text{、体積}\uparrow\text{に変わる}$$
$$\Delta E \rightarrow \Delta E(T \uparrow) + \Delta E(P \uparrow, V \uparrow) \quad \dots\dots \text{通常、熱エネルギーと仕事に分けて考える}$$
$$\Delta E \rightarrow \Delta Q + \Delta W \quad \dots\dots\text{これらの記号を使うことが多い}$$
$$\Delta Q = \Delta E(T \uparrow) : \text{小系 A の熱量増加分} \quad \cdots \cdots \text{熱源は「外部から」もしくは「小系A自身の内部で発熱」}$$
$$\Delta W = P \times \Delta V$$

小系 A が外部 (小系 B) に対してする仕事に変わった分

……体積増大に制約がない場合は定圧 ($P = P_{out}$) だと考え、仕事エネルギー $= P \times \Delta V$ とする

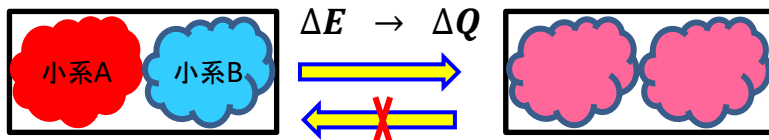
……クラウジウスのおかげで直観的理解ができるようになったのです。



[illegible]

系の2つの平衡状態、つまり Pre と Post (Post : 仕事全部熱に変わり、新しい変化のない状態)を比較検討するときは、熱量 Q と温度 T の関係のみに着目してよい

(圧力・体積変化つまり内部構造の変化などは無視してよい)



小系 A は高温 T_H ・高圧 P_H

小系 B は T_L ・ P_L

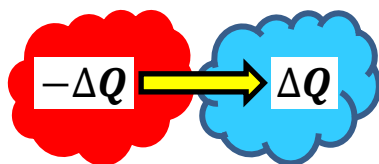
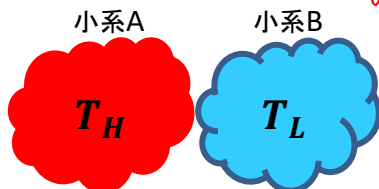
等温 T_M ・等圧 P_M

自発的に(勝手に)進む不可逆的变化

クラウジウスによるエントロピーの発見

摩擦がなく可逆的なエンジン(例えばカルノーサイクル)では次の式が $= 0$ であるが、現実の物質世界の変化は常に摩擦を伴い、次式が常に > 0 となる。

熱の移動に関して、 $\Delta Q > 0$ として正負の符号をとり、また次式で示す**エントロピーの加法性を仮定**(つまり、足し算で計算できると仮定)すると



$$\frac{-\Delta Q}{T_H} + \frac{\Delta Q}{T_L} = \frac{(T_H - T_L)\Delta Q}{T_H T_L} > 0 \dots\dots \text{常に} \quad \text{式 4-2}$$

小系Aと小系Bのエントロピー変化の合計が「式 4-2」

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_*}$$

: **エントロピー変化** と名付ける

式 4-1

S : entropy 1865年に命名

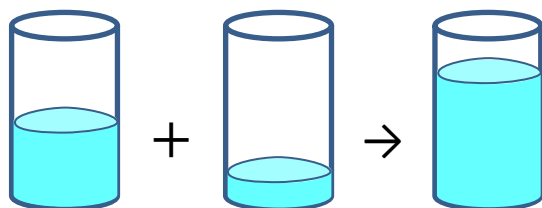
物質系は(つまりエネルギーは)、エントロピーという状態量を持っている。系の中で、ある小系から別の小系に何らかのエネルギー移動があるとき、系全体のエントロピーは必ず増大する。

系全体のエントロピーが増大するような向きの変化は、系の中で自然に進む。

閉じた系の中で、自発的な変化(不可逆的な変化)が進むとき、系のエントロピーは増大し続ける: 常に $\Delta S > 0$ である

..... (熱力学第2法則)

ここでは、次の式を用いて計算してみます



40 °C, 200 g の水 : 8000 cal

10 °C, 100 g の水 : 1000 cal



30 °C, 200 g の水 : 6000 cal

30 °C, 100 g の水 : 3000 cal

$$\Delta S_H = \frac{\Delta Q}{T_H}$$

$$\Delta S_L = \frac{\Delta Q}{T_L}$$

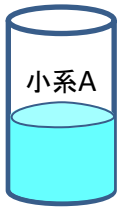
$$0^\circ\text{C} = 273.15^\circ\text{K}$$

正・負を調べるだけなので、エントロピーの物理単位は考えていません。

温度は絶対温度に換算し、エネルギーはカロリーのまま計算しています。

表1	小系 A		小系 B		系全体
	前	後	前	後	
	40°C 200g	30°C 200g	10°C 100g	30°C 100g	30°C 300g
Q [cal]	8000	6000	1000	3000	9000
$\mp \Delta Q$ [cal]	- 2000		+ 2000		∓ 0
T_H, T_L [K]	313.15		283.15		
$\mp \Delta S$	- 6.387		7.063		0.677 > 0

例えば、水の沸点のように、出入りする熱量 ΔQ が大きくても温度 T がほぼ一定に保たれるようなときは、 $\Delta S = \Delta Q/T$ の式をそのまま使ってエントロピー変化の大きさを計算できますが、熱量の出入りによって温度が大きく変化するようなときは、温度が一定に定まらないので別の計算式が必要になります。表1は、あくまで参考です。



200 g
40 °C



100 g
10 °C

中学理科の例を一般化します。比熱も、一般的な温度範囲では一定であると仮定します。

$$\begin{aligned}
 & 200 \text{ cal} \\
 & 40 - 1 \times 1^\circ\text{C} \quad 10 + 1 \times 2^\circ\text{C} \\
 & 200 \text{ cal} \\
 & 40 - 2 \times 1^\circ\text{C} \quad 10 + 2 \times 2^\circ\text{C} \\
 & 200 \text{ cal} \\
 & 40 - 3 \times 1^\circ\text{C} \quad 10 + 3 \times 2^\circ\text{C} \\
 & \text{全変化過程を} \\
 & \text{10等分した例} \\
 & 40 - 9 \times 1^\circ\text{C} \quad 10 + 9 \times 2^\circ\text{C} \\
 & 200 \text{ cal} \\
 & 40 - 10 \times 1^\circ\text{C} \quad 10 + 10 \times 2^\circ\text{C} \\
 & = 30^\circ\text{C} \quad = 30^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

$$\Delta Q = 2000 \text{ cal}$$

モル比 または 質量比 中学理科の例だと

$$\frac{\text{小系A}}{\text{小系B}} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \frac{\alpha}{\beta} = \frac{2}{1}$$

小系 A のエントロピー変化

熱移動の場合と同じように、 $\Delta S > 0$ として正負の符号をとっています。

$$\begin{aligned}
 -\Delta S_A &= \frac{-\Delta Q}{T_H} + \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{1}{n}(T_H - T_M)} + \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{2}{n}(T_H - T_M)} + \cdots + \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{n-1}{n}(T_H - T_M)} \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{k}{n}(T_H - T_M)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{k}{n}(T_H - T_M)} \cdot \frac{1}{n} \\
 &= \int_0^1 \frac{-\Delta Q}{T_H - (T_H - T_M)x} dx = \frac{-\Delta Q}{-(T_H - T_M)} \times [\log|T_H - (T_H - T_M)x|]_0^1 \\
 &= \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} (\log|T_M| - \log|T_H|) = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} < 0
 \end{aligned}$$

区分求積法

置換積分

$$\begin{aligned}
 & \int \frac{1}{ax + b} dx \\
 &= \frac{1}{a} \log|ax + b| + C
 \end{aligned}$$

熱の移動の表記に関して、ここでは $\Delta Q > 0$ として $-\Delta Q$ で系からの熱の流出を示しています。 ΔQ 自身の正負で熱移動の向き(小系への流入か、小系からの流出か)を示す流儀もあります。

$$\therefore \frac{T_M}{T_H} < 1$$

$$\begin{aligned}
 & T_H - 1 \times \frac{(T_H - T_M)}{n} \quad \frac{\Delta Q}{n} \quad T_L + 1 \times \frac{(T_M - T_L)}{n} \\
 & T_H - 2 \times \frac{(T_H - T_M)}{n} \quad \frac{\Delta Q}{n} \quad T_L + 2 \times \frac{(T_M - T_L)}{n} \\
 & \vdots \\
 & T_H - (n-1) \times \frac{(T_H - T_M)}{n} \quad \frac{\Delta Q}{n} \quad T_L + (n-1) \times \frac{(T_M - T_L)}{n} \\
 & T_H - n \times \frac{(T_H - T_M)}{n} \quad \frac{\Delta Q}{n} \quad T_L + n \times \frac{(T_M - T_L)}{n}
 \end{aligned}$$

全変化過程を n 等分します

「比熱:一定」と仮定しているので、熱量変化を等分すると温度変化も等分されます。



$$T_M = \frac{\alpha T_H + \beta T_L}{\alpha + \beta}$$

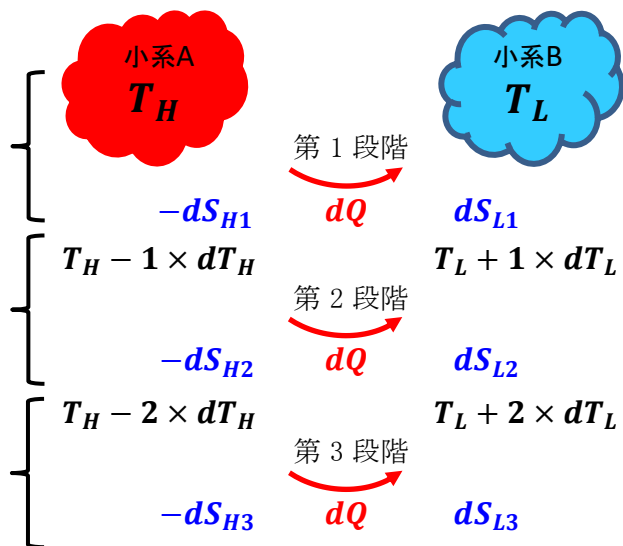
$$\begin{aligned}
 \Delta S_B &= \frac{\frac{\Delta Q}{n}}{T_L} + \frac{\frac{\Delta Q}{n}}{T_L + \frac{1}{n}(T_M - T_L)} + \frac{\frac{\Delta Q}{n}}{T_L + \frac{2}{n}(T_M - T_L)} + \cdots + \frac{\frac{\Delta Q}{n}}{T_L + \frac{n-1}{n}(T_M - T_L)} \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\frac{\Delta Q}{n}}{T_L + \frac{k}{n}(T_M - T_L)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\Delta Q}{T_L + \frac{k}{n}(T_M - T_L)} \cdot \frac{1}{n} \\
 &= \int_0^1 \frac{\Delta Q}{T_L + (T_M - T_L)x} dx = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \times [\log|T_L + (T_M - T_L)x|]_0^1 \\
 &= \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} (\log|T_M| - \log|T_L|) = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L} > 0
 \end{aligned}$$

系全体のエントロピー変化 (エントロピーの加法性を仮定している)

$$\Delta S_{(A+B)} = -\Delta S_A + \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L}$$

式 6-1

$\Delta S_{(A+B)} > 0$ の醜い証明



前ページの図の記号を次のように変更する

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta Q}{n} &\rightarrow dQ \\
 \frac{(T_H - T_M)}{n} &\rightarrow dT_H \\
 \frac{(T_M - T_L)}{n} &\rightarrow dT_L \\
 dS_* &= \frac{dQ}{T_*} \quad \cdots \text{温度が変わるにつれて大きさが変化します。}
 \end{aligned}$$

「比熱:一定」と仮定しているの、これらは等分されたものであり、どの段階でも同じ値です。

式 4-1

前々ページの次の関係式を、第1段階、第2段階、...第n段階に適用する。

$$\frac{-\Delta Q}{T_H} + \frac{\Delta Q}{T_L} = \frac{(T_H - T_L)\Delta Q}{T_H T_L} > 0 \cdots \cdots \text{常に} \quad \text{式 4-2}$$

例えば、第3段階に適用すると

$$\begin{aligned}
 dS_3 &= -dS_{H3} + dS_{L3} = \frac{-dQ}{T_H - 2 \times dT_H} + \frac{dQ}{T_L + 2 \times dT_L} \\
 &= \frac{\{(T_H - 2 \times dT_H) - (T_L + 2 \times dT_L)\} \times dQ}{(T_H - 2 \times dT_H) \times (T_L + 2 \times dT_L)} > 0
 \end{aligned}$$

常に、高温側の温度から低温側の温度を引くので > 0 が保たれます。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \text{ 段階としても「} > 0 \text{」は保たれるので、} \Delta S_{(A+B)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} dS_{k+1} > 0$$

(証明終わり)

$$\Delta S_{(A+B)} = -\Delta S_A + \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L}$$

式 6-1

 $\Delta S_{(A+B)} > 0$ のエレガントな証明をめざす.....その1

$$\Delta S_{(A+B)} = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)(T_M - T_L)} \left\{ (T_M - T_L) \log \frac{T_M}{T_H} + (T_H - T_M) \log \frac{T_M}{T_L} \right\}$$

$$\frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)(T_M - T_L)} > 0 \quad \text{なので、}\{ \} \text{の中が正であることを証明すればよいことになります。}$$

$$\left\{ (T_M - T_L) \log \frac{T_M}{T_H} + (T_H - T_M) \log \frac{T_M}{T_L} \right\}$$

$$= T_M \log \frac{T_M}{T_H} - T_L \log \frac{T_M}{T_H} + T_H \log \frac{T_M}{T_L} - T_M \log \frac{T_M}{T_L}$$

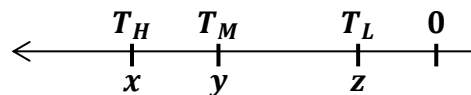
$$= T_M \log T_M - T_M \log T_H - T_L \log T_M + T_L \log T_H + T_H \log T_M - T_H \log T_L - T_M \log T_M + T_M \log T_L$$

$$= -T_M \log T_H - T_L \log T_M + T_L \log T_H + T_H \log T_M - T_H \log T_L + T_M \log T_L$$

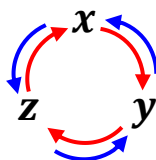
$$= T_H \log \frac{T_M}{T_L} + T_M \log \frac{T_L}{T_H} + T_L \log \frac{T_H}{T_M} > 0 \quad \text{を証明する}$$

$$= \log \frac{T_M^{T_H} T_L^{T_M} T_H^{T_L}}{T_L^{T_H} T_H^{T_M} T_M^{T_L}} = \log \frac{T_H^{T_L} T_L^{T_M} T_M^{T_H}}{T_H^{T_M} T_M^{T_L} T_L^{T_H}} > 0 \quad \text{を証明する}$$

上の証明問題を普通の数学的形式で表すと

 $x > y > z > 0$ のとき

$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$$



$$y = ax + (1 - a)z$$

$$1 > a > 0$$

と置けます

を証明せよという問題になります.....エレガントな証明は数学者にお任せ -----> 別添

この不等式は、「不等式の女王 the queen of inequalities」と呼ぶにふさわしい美しさを持っています。また、この不等式を使うと、 $x > y > z > u > 0$ のときに $x^u y^x z^y u^z > x^y y^z z^u u^x$ となるといったことは簡単に示すことができます。

単に等温のものを合わせてもエントロピーの増加は 0 です。 $\Delta S_{(A+B)}$ の式で $T_H = T_L$ のときを計算すると、 $\Delta S_{(A+B)} = 0$ となっています。

$$\Delta S_{(A+B)} = -\Delta S_A + \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L} \quad \text{式 6-1}$$

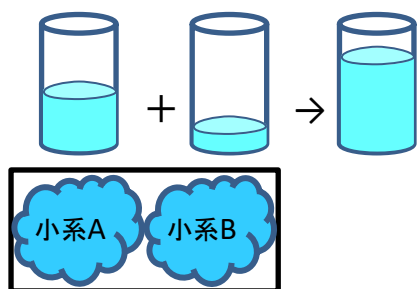
ここまで $\Delta Q > 0$ 、 $\Delta S > 0$ とし、 $-\Delta Q$ で系からの熱の流出を、 $-\Delta S$ で系のエントロピー減少を示してきましたが、 ΔQ 自身の正負で熱移動の向きを、また ΔS 自身の正負でエントロピーの増減を示すことにすると、上式は次のように土の符号を消して共通の数式で表現できます。

$$\Delta S_{(A+B)} = \Delta S_A + \Delta S_B = \sum_{System}^{A,B} \frac{\Delta Q}{(T_{Post} - T_{Pre})} \log \frac{T_{Post}}{T_{Pre}} \quad \text{式 9-2}$$

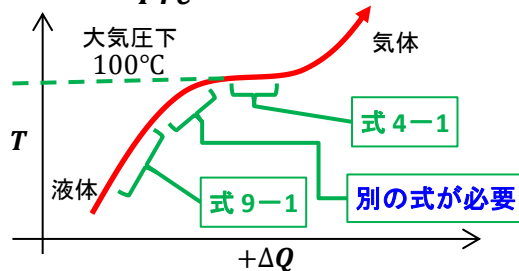
エントロピーの計算

熱の移動に伴う温度変化も比熱の変化も無い場合と、温度変化はあるが比熱の変化が無い場合の計算式。比熱の変化も考慮する時はもっと複雑な数式処理が必要になります。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_*} \quad \text{式 4-1} \quad \Delta S = \frac{\Delta Q}{(T_{Post} - T_{Pre})} \log \frac{T_{Post}}{T_{Pre}} \quad \text{式 9-1}$$



40°C, 200 g の水 : 8000 cal
10°C, 100 g の水 : 1000 cal
↓
30°C, 200 g の水 : 6000 cal
30°C, 100 g の水 : 3000 cal



0°C = 273.15°K で計算

表2は、上の計算式でエントロピーを計算したものです。ここでは、正・負を調べるだけなので、エントロピーに物理単位を与える比例定数などは考えていません。

現実には、全段階で比熱の変化があります。温度がほぼ一定、比熱がほぼ一定のときに使える近似計算式が得られたことになります。

表2	小系A		小系B		系全体
	前	後	前	後	
	40°C 200g	30°C 200g	10°C 100g	30°C 100g	30°C 300g
Q [cal]	8000	6000	1000	3000	9000
ΔQ [cal]	-2000		+2000		0
T_H, T_L [K]	313.15		283.15		
T_M [K]		303.15		303.15	
$\Delta S, \times 10^{-3}$	-6491		6825		334 > 0

これで、エントロピーを計算(正負を見たり、大きさを比較したり)できるようになりました。

ところで、エントロピーとはいったい何なのかを理解できるようになったでしょうか？

計算式を眺めても、エントロピーが何なのかは意味不明なのです。

G・ガモフ George Gamow 著『原子の国のトムキンス Mr Tompkins explores the atom』の中の一話『マクスウェルの魔 Maxwell's Demon』の中に出てくる。伏見康治・市井三郎訳

‘Increases, decreases
Decreases, increases
What the hell do we care
What entropy does?’

ふえようと減ろうと
減ろうとふえようと
勝手にしやがれ
エントロピー

あらゆるエネルギーの最終形態は熱です。熱は常に高温から低温に向かって、自発的に、勝手に、そしてマクロ不可逆的に移動します。エネルギーの形態変化や熱の移動により(局所的にはエントロピーの減少する部分が生じて)宇宙全体のエントロピーは必ず増大します。エントロピーが増大するような変化は自然に進みやすいと言えます。エントロピーは、自然現象を理解するために、エネルギーと並んで重要な概念です。しかし現在、エントロピーが何なのかを理解している人は 0 人 であるといっても過言ではないでしょう。エントロピーには様々な解釈がありますが、ここでは高校生を想定し、魔法数とエントロピーとの関係を考えることができるような解釈を紹介します。

ボルツマン、ギブズによる解釈

対象とする物質系が、ある巨視的な表現型を示しているとき、その表現型の背景にある微視的な状態が等確率で W 種類であるとする、その表現型のエントロピーの大きさは $S = k \log W$ で示されると考える。このとき、その等確率を p とすると、 $p = 1/W$ なので、 $S = k \log W = k \log(1/p) = -k \log p$ と式を変形できる。 k は物理的な比例定数である(Boltzmann)。

例えば、ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているサイコロ1個から成る系 A があるとする。この系 A の巨視的な表現型は「ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているという状態」であり、微視的な状態は $\{1\} \sim \{6\}$ の6種類である($W_A = 6$)。微視的な状態の各々の出現確率は等確率の $p_A = 1/6$ であり、この系 A のエントロピーは $S_A = k \log 6$ である。

同じように、ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているサイコロ1個から成る系 B があるとする。系 A と同じく、 $W_B = 6$ 、 $p_B = 1/6$ である。この系 B のエントロピーは $S_B = k \log 6$ である。

次に、ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているサイコロ2個から成る系 AB があるとする。この系 AB の巨視的な表現型は「2個のサイコロが、各々ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているという状態」であり、微視的な状態は $\{(A, B)\} = \{(1, 1), (1, 2), (1, 3), \dots (6, 6)\}$ の36種類である($W_{AB} = 36$)。微視的な状態の各々の出現確率は等確率の $p_{AB} = 1/36$ であり、この系 AB のエントロピーは $S_{AB} = k \log 36 = k \log 6^2 = 2k \log 6$ である。

系 AB のエントロピーは、系 A のエントロピーと系 B のエントロピーを足したものになる。 $S_{AB} = S_A + S_B$ 、 $W_{AB} = W_A \times W_B$ 、 $p_{AB} = p_A \times p_B$

ランダムに 1 ~ 3 の目を出し続けているサイコロ1個から成る系 C があるとする。この系 C の巨視的な表現型は「ランダムに 1 ~ 3 の目を出し続けているという状態」であり、微視的な状態は $\{1\} \sim \{3\}$ の3種類である($W_C = 3$)。微視的な状態の各々の出現確率は等確率の $p_C = 1/3$ であり、この系 C のエントロピーは $S_C = k \log 3$ である。

次に、ランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けているサイコロ1個と、ランダムに 1 ~ 3 の目を出し続けているサイコロ1個から成る系 AC があるとする。この系 AC の巨視的な表現型は「2個のサイコロがあり、1個はランダムに 1 ~ 6 の目を出し続けており、他の1個はランダムに 1 ~ 3 の目を出し続けているという状態」であり、微視的な状態は $\{(A, C)\} = \{(1, 1), (1, 2), (1, 3), (2, 1) \dots (6, 3)\}$ の18種類である($W_{AC} = 18$)。微視的な状態の各々の出現確率は等確率の $p_{AC} = 1/18$ であり、この系 AC のエントロピーは $S_{AC} = k \log 18 = k \log(6 \times 3) = k \log 6 + k \log 3 = S_A + S_C$ と、系 A と系 C のエントロピーを足したものになっている。

$S = k \log W$ の W をエントロピーと呼んでも本質的には構わないが、そうすると系が集まって大きくなる時に、エントロピーの合計を掛け算で計算しなければならなくなる。対数化したものをエントロピーと呼ぶことで合計を足し算で計算できることになる。

等確率でない場合は、エントロピーの確率的平均(期待値)を計算する必要がある。また、微視的な状態の出現確率 p_i に基づいて $S = k \log W = k \sum p_i \log \frac{1}{p_i}$ という計算式も示されたが(Gibbs)、こうしたものは「エントロピーとは何か」という初等的イメージを短時間で作るうえでは必要ないので説明しない。

先に述べたような例で、もし系のサイコロが2個から3個に増えれば、エントロピーも大きくなる。逆に、もしサイコロの目が 1 ~ 6 ではなく、1 ~ 3 に制限されたならば、エントロピーは小さくなる。

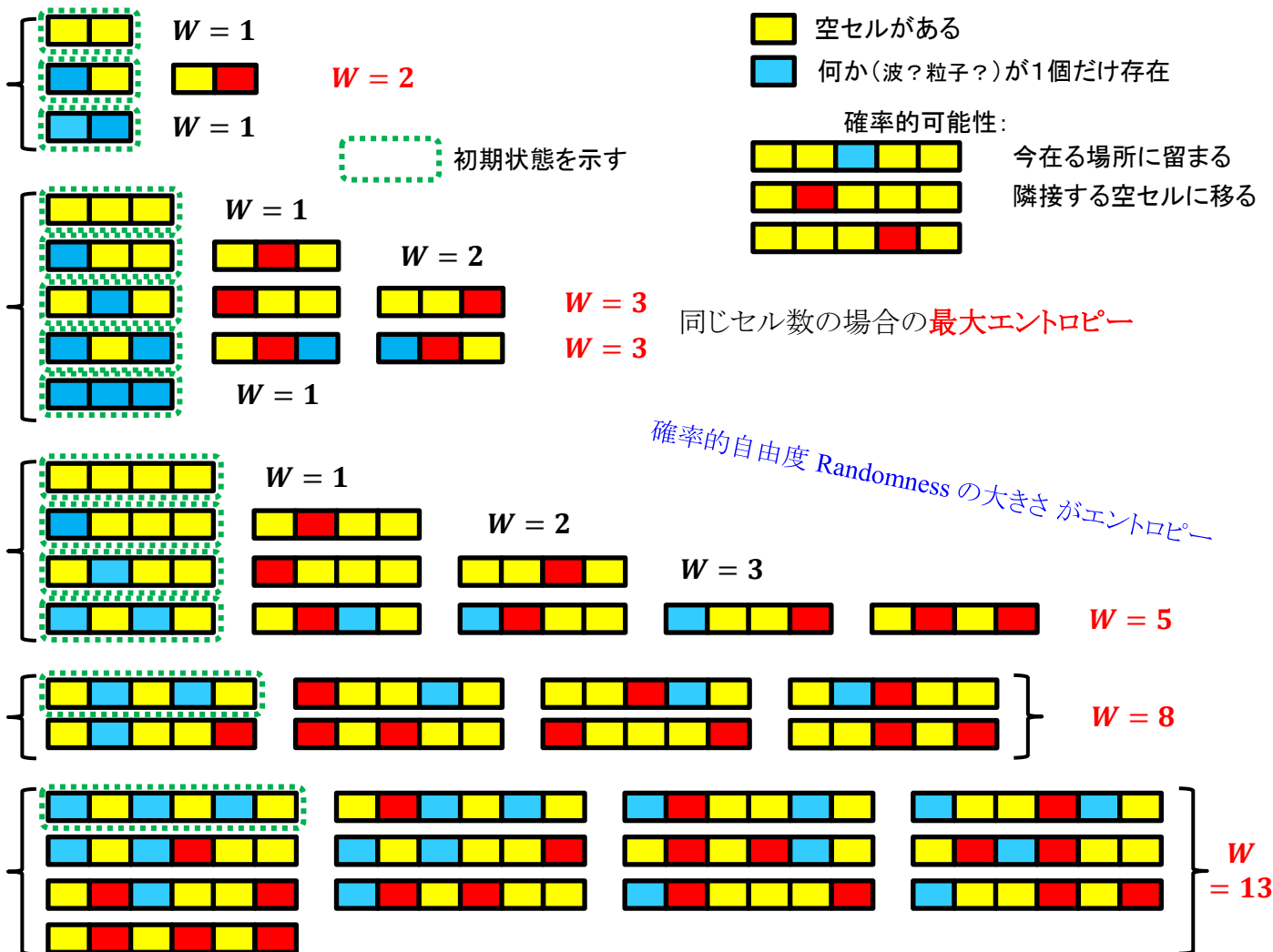
こうしたことから、確率的状態にある物質系について、**確率的自由度 Randomness の大きさ**が**エントロピー**であり、確率的選択肢の種類が多いほど、また選択肢決定に対する確率的制約が小さいほど、エントロピーは大きくなると考えられる。

温度が上がれば上がるほど、物質を構成する原子・分子の確率的な動きの変化に対する制約は小さくなり、粒子の自由度は大きくなり、系全体のエントロピーは増大する。確率的解釈はクラウジウスの発見したエントロピーの性質をうまく説明できるが、具体的に「微視的な状態のどのような差異」がエントロピーを構成しているのかは何もわかっていない。

微視的な状態とは具体的に何なのか、それがどのように、どれだけ違うと W が増減するのか、まったくわかっていません。ボルツマンは現代的な原子論が確立されていない1870年代に、気体分子運動論の立場からエントロピーの解釈を試みたので、分子等の運動状態の違いで W が増減すると考えられましたが、もちろん、具体的なことは何もわかりませんでした。

その後、原子論が普及し、量子力学の時代をも迎えましたが、エントロピーが本質的に何なのかは、今もってわかりません。仮に、わかっている人がいたとしても、少なくとも万人に理解できるような説明にはまったく成功していないのが現状です。現在、エントロピーの説明責任は量子力学に在ると考えられますが、近年になって、正に量子力学的なエントロピーではないかと考えられるようになっているのがトポロジカルインデックスです。

トポロジカルインデックス (Hosoya Index 1970) の野暮ったい説明 (尾立²⁰¹²)

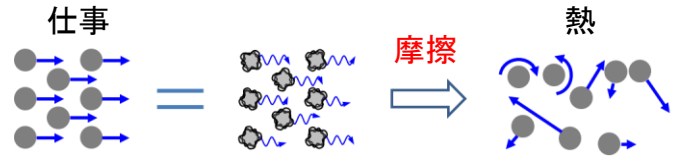
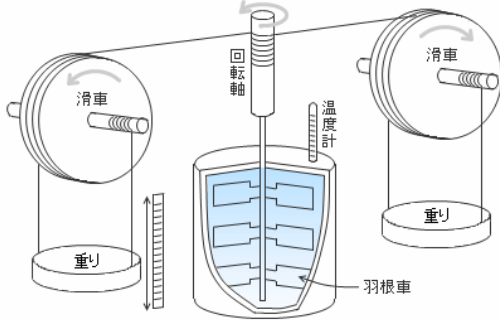


セル数が増えていくとき、最大エントロピーの W は 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ... と増えていく

これを数学的にエレガントに計算するのが細矢治夫による Topological Index (1970) である。細矢はトポロジカルインデックス ($\log W$) が化学熱力学的なエントロピー(実測)と強い正の相関関係にあることを示したが、その本質については不明であるとした。近年になって(野暮ったい説明が始まって、おそらく分子表層の電子分布状態に関係した)エントロピーそのものであろうと解釈されるようになった。

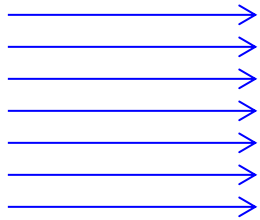
ジュールの実験

<http://wakariyasui.sakura.ne.jp/p/therm/netu/sigoto.html>



摩擦があるので、エネルギーの変換効率は必ず100%未満になり、無駄になる部分が出る。無駄とは＝熱に変化した部分。分子・原子レベルで見ると、系を構成する粒子の動きの確率的な自由度(＝エントロピー)は、エネルギーが熱化するほど大きくなる。エントロピーを大きくするような向きにエネルギーの変換が進み(そういう向きの変化は自然に、勝手に進み)、最終的には、全エネルギーが熱エネルギーに変わる。

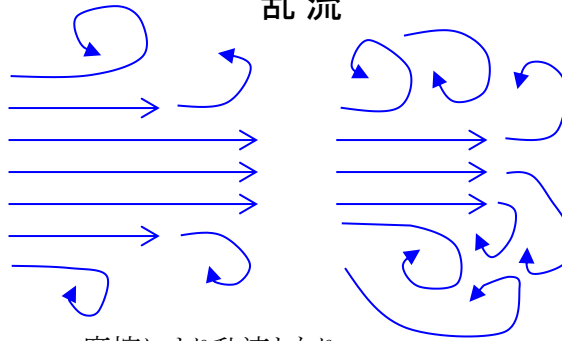
層流



流れ
＝ 仕事ができる状態の
エネルギー移動

低エントロピー状態

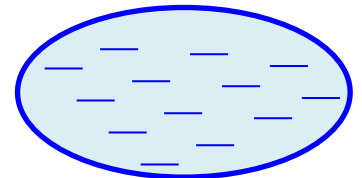
乱流



摩擦により乱流となり、
仕事エネルギーの熱化が進む

乱雑になるように見える

静水



全流れ ⇒ 熱化した状態

高エントロピー状態

「静水(よどみ、淀み、澱み)にはゴミが溜まる」

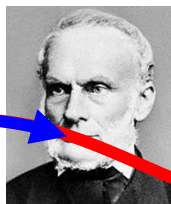
どちらも正確な表現とは言えませんが

エントロピーとはエネルギーの「**ゴミ度合**」、「乱雑さ」

という人もいます。ゴミも有効活用されることを含むならば、「エントロピー＝ゴミ」でもよいでしょう。

低エントロピー状態のエネルギー(物質系) = 「資源、原料、食料、酸素、飲料水」

高エントロピー状態のエネルギー = 「ゴミ、ウンチ、クソ、尿、汗、廃熱、排気ガス、二酸化炭素」



<https://ja.wikipedia.org/wiki/>



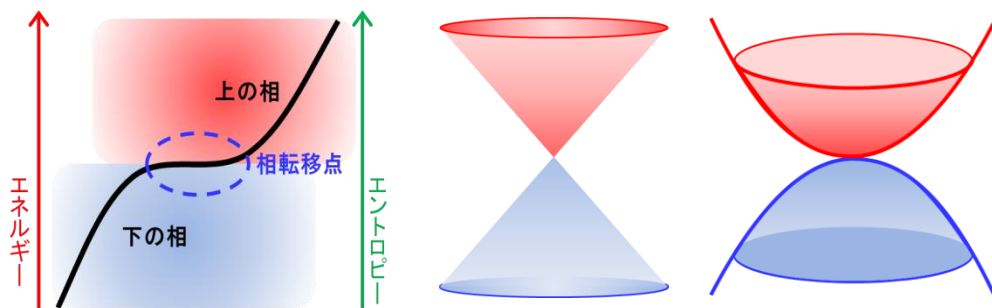
http://epark.jp/uploads/portal_images/shop_photo/8682_f947c3640181cf82e2606e0a96b5e23f1c7c117b.jpg

シンセメスクトイズ 超リアル ウンコ

物質系のエントロピー（系を構成する微視的構造が持つ確率的变化の自由度）の大きさは、系を支配する確率的なルールが変化しないときは、その確率的ルールの下で（自発的な変化が勝手に進んで）エントロピーは大きくなり、確率的ルールが認める最大値に達したところで巨視的な変化が停止します（微視的な変化は平衡状態に達します）。そこが系の最大エントロピーです。

しかし、確率的なルールが変化し、制約が更に緩くなると、エントロピーの大きさは再び増大し始めます。

不純物のない冷水に熱をゆっくり加え続けると、大気圧下で温度が100℃になり、温度上昇が停止します。その後も熱を加え続けると沸騰して気体に変化し始めます。（100℃未満でも、わずかな水分子は大きなエネルギーを得て水蒸気に変化しています）



下の相から見た **maximum entropy**（極大エントロピー、最大エントロピー）は、上の相から見ると **minimum entropy**（極小エントロピー、最小エントロピー）となっていることに注意が必要です。

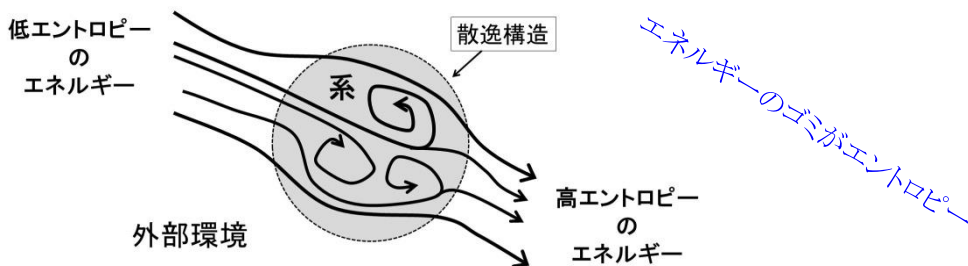
「ある生物にとってのゴミは、別の生物の食料」になっている場合もある」

散逸構造のイメージ化

散逸構造（さんいつこうぞう）のわかりやすい例は、川の途中にできる渦巻き模様です。渦を巻く水が散逸構造なのではありません。渦の模様そのものが散逸構造です。



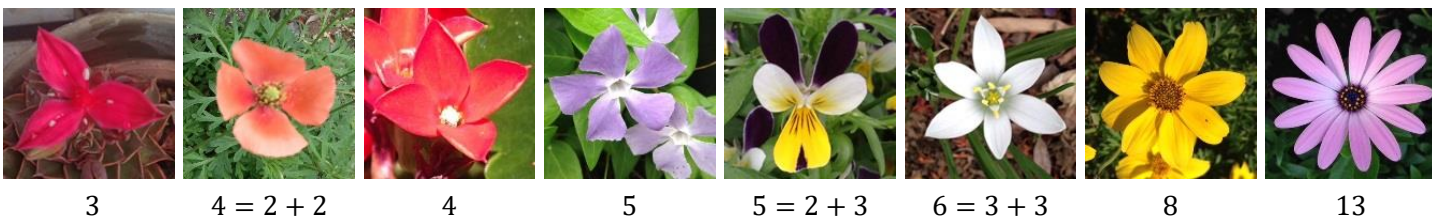
川の上流がせき止められると模様は消えます。川の下流がせき止められても模様は消えます。川の水の流れが妨害されると渦模様は消えます。川の水の流れがエネルギー移動に相当します。上流の川の水は低エントロピーのエネルギーです。下流の水は高エントロピーのエネルギーです。川の水の流れに、自らの中で発生したエントロピーを、いわば捨てることで渦巻き模様が維持されます。低エントロピーのエネルギー資源を取り入れ、自らの中で発生している余分なエントロピーをエネルギー資源に与え、高エントロピー化したエネルギー（ゴミ、廃棄物）を環境に放出して保たれている模様が散逸構造です。



散逸構造が成長し、増殖するときによく見られるフィボナッチ数列の出現は、何らかの1次元情報処理系がそのエントロピーを最大に保ちながら増大していく機序の存在を示している。

フィボナッチ数列に限らず、自然界において何らかの数列が多く出現するときには熱力学的理由があると考えられる。

→ 自然界にフィボナッチ数列や黄金比が多く出現するのは、神秘ではなく、当たり前のことだと主張しています。



花びら:葉が変形したもの らせん型葉序にはフィボナッチ数が多く見られます。光合成の効率が最大になるそうです。



<https://io9.gizmodo.com/5985588/5985588/15-uncanny-examples-of-the-golden-ratio-in-nature>

増殖・成長時におけるエネルギーの利用効率、構造の安定性などに関係していると考えられます。マキシмумエントロピーと表現していますが、見方によってはミニмумエントロピーであることに注意が必要です。

現在の課題：系統的、また統計的研究が不十分であるため、フィボナッチ数・黄金比・黄金角から大きく外れた場合の解釈が困難になります。宇宙のすべての銀河が黄金らせん？なのか、黄金らせんから外れている巻貝には、その種特有の環境的な制約があったのではないかとといった疑問に応えられるような系統的・統計データが集められていません。特に生物の場合、環境に過剰適応したものが多くを占めることがあるので解釈に注意が必要です。

自然界におけるフィボナッチ数・黄金比の実例として挙げられてきたものは、すべて原子・分子以上の物質世界の構造であり、原子核といったレベルで実例があるという発想がされたことはありませんでした。自然界になぜフィボナッチ数・黄金比が多く出現するか、その物理学的な理由は謎であるとされてきたため、半世紀以上前に発見された安定原子核の魔法数 {2, 8, 20, 28, 50, 82, 126} がフィボナッチ数列と似ていると考える者もいませんでした。そのような状況を変える発見(気づき)をしたのが中川義章です。

フィボナッチ数に限らず、Topological Index として出現してくる数列はすべてマキシмум(あるいはミニмум)エントロピーと関係する可能性があります。また、これらの数列は初項を変更しても、隣り合う項目の比は黄金比や白銀比に近づいていきます。そのため、出てくる数列よりも「比」の方が役に立つことがあります。

Fibonacci 数 {1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, ...}

{1, 3, 4, 7, 11, 18, 29, ...}

Lucas 数 {2, 1, 3, 4, 7, 11, 18, ...}

Pell 数 {1, 2, 5, 12, 29, 70, ...}

{1, 4, 9, 12, 22, 53, ...}

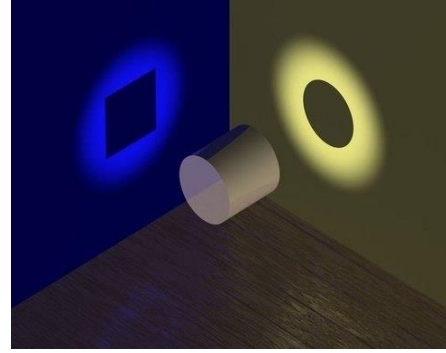
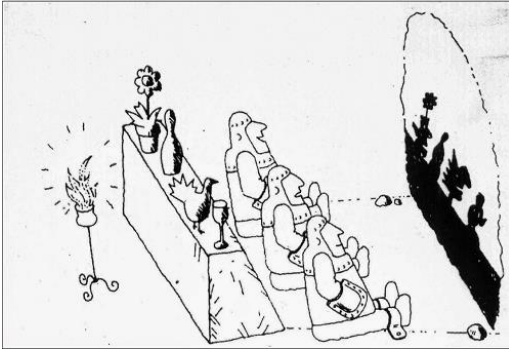
Hosoya Index

$$F_{n-2} + F_{n-1} = F_n$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (F_n / F_{n-1}) = 1.6180 \dots \text{ 黄金比}$$

$$P_{n-2} + 2P_{n-1} = P_n$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (P_n / P_{n-1}) = 2.4142 \dots \text{ 白銀比}$$



<http://ivorsphilosophy.blogspot.jp/2014/11/shadows-in-cave.html>

<https://www.quora.com/What-message-does-Platos-Allegory-of-the-Cave-convey#?n=12>

エントロピーとはエネルギーの「影」であり、「情報」である

以下は、科学ではありません。少し便利な考え方に過ぎませんが、紹介します。

光が壁に当たるとき、途中にある物体で遮られると壁に影が落とされます。光を遮った物体から壁までが影の部分です。壁が無ければ、半永久的に影の部分が続きます。

最初に闇の世界があって、どこからか光が差し込み始めたとします。遮るものが無ければ世界は光で充たされます。もし光の一部が物質化すれば、その物質が光を遮ることによって影が生まれます。

エネルギーは光や物質であり、エントロピーは影なのかもしれません。高温になり、物質が激しく動くほど影も増えます。忍者の分身の術のように、あるいは肉眼で見たときに生じる残像のように、影が増えると感じればよいと思われれます。光が増えても、物質が増えても影は増えます。

影は、光の世界と闇の世界との境であるとも言えます。光を実体、闇を実体とすると、影は実体ではありません。

この影こそ、最も素朴な意味での「情報」なのかもしれません。影が無ければ、私たちは世界を知り得ないのです。もちろん、影ができるためには光と闇、そして光を遮る物質が必要です。

すぐに、(影が情報であると言うのであれば)光はどのようにして情報を伝えるのだろうかという疑問が生じます。電界と磁界が互いを産みながら、また溶かしながら進むように、光は自分自身で影を造りながら、また消しながら進んでいるのかもしれません。光も物質的性質(粒子性)を示すことがありますから、想像もできない話ではありません。

以上は空想であり、科学的な事実ではありませんが、エントロピーとはエネルギーの影であり、影が最も素朴な意味での情報であると言う考え方は、割と便利かもしれません。

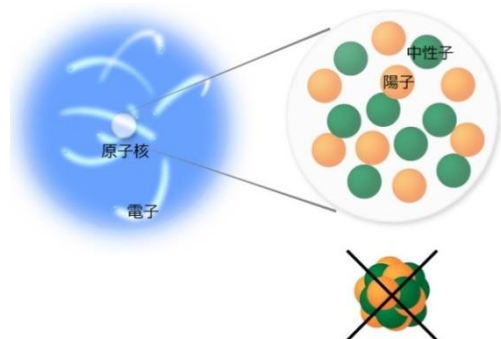
エントロピーのイメージがどうしても難しい方は、「影なんだよ」と割り切ってみるのも良いかもしれません。

エネルギーの影がエントロピー

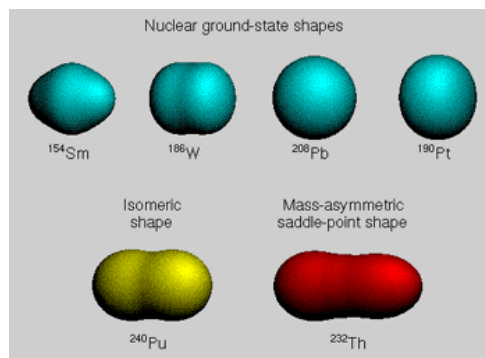
黄金比＝最大情報エントロピー(堀部安一 1982)

クロード・シャノン通信の効率などを研究し、情報理論を創始しました。その中で、情報エントロピーという概念を提案しました。ある情報系において出現する可能性のある出来事(それを i 番とする)について、その出現確率を p_i とするとき、その出来事は $\log_2(1/p_i)$ の情報量を持ち、その情報系全体は $\sum p_i \log_2(1/p_i)$ の平均情報量(＝情報エントロピー)を持つと考えます。情報エントロピーの計算式は、熱力学のエントロピーと同じような形をしています。堀部安一はフィボナッチ木 Fibonacci Tree を研究し、黄金比のときに情報エントロピーが最大になることを示しました。残念ながら、情報エントロピーは物理学のエントロピーとは、呼び名は同じでもまったくの別物であると考えられていたため、注目されませんでした。しかし、2012年になってようやく注目されることになりました。

原子核の内部構造



<http://www.jicfus.jp/jp/promotion/pr/mj/2013-5/>



<https://www2.kek.jp/kids/class/nucleus/class03-05.html>

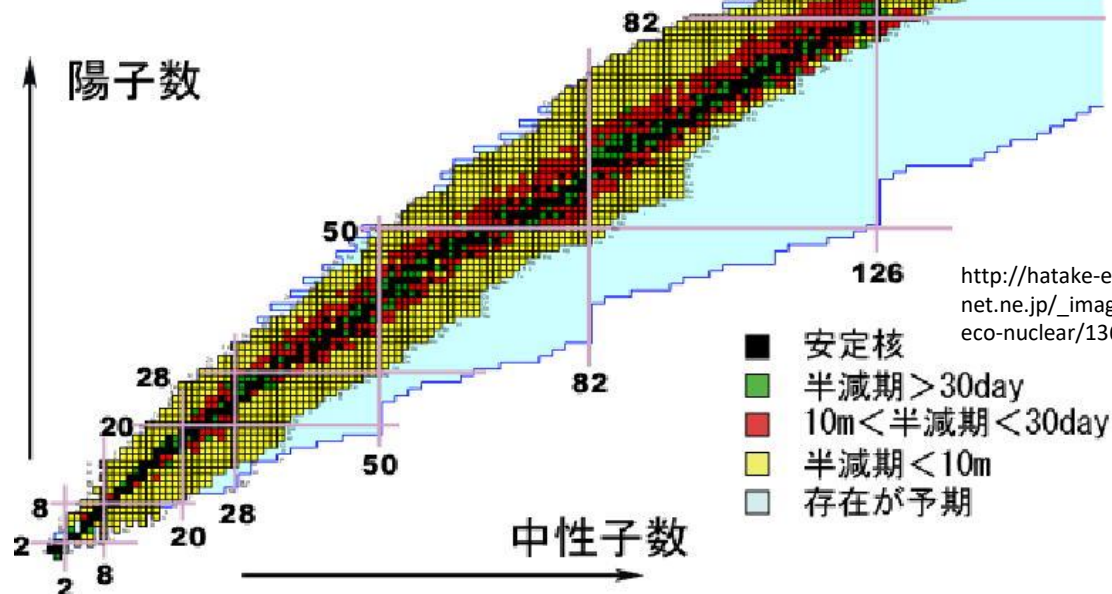
核図表－魔法数－ハイゼンベルクの谷

{2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, ???}

{10, 20, 30, 50, 80, 130, 210}

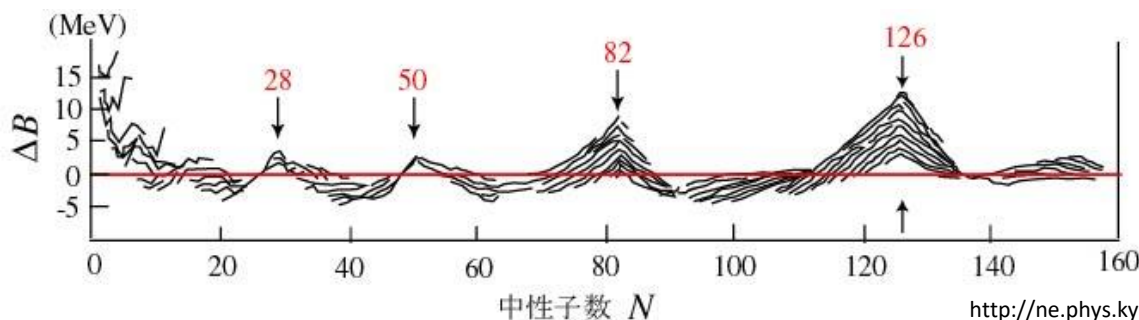
126 の次は 214

核図表(Nuclear Chart)



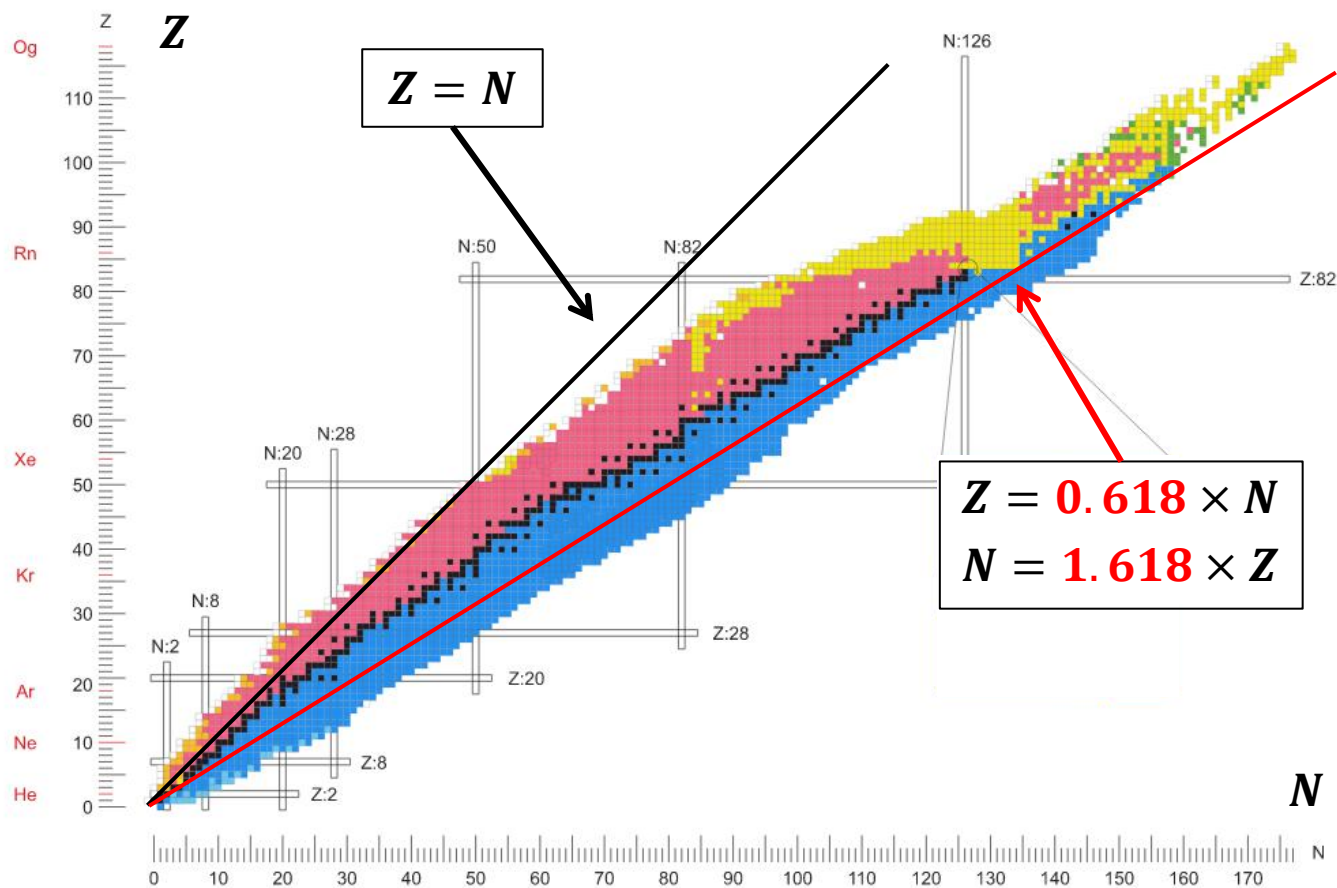
http://hatake-eco-nuclear.c.blog.sonet.ne.jp/_images/blog/_33d/hatake-eco-nuclear/1366581478-9aac6.jpg

- 安定核
- 半減期 > 30day
- 10m < 半減期 < 30day
- 半減期 < 10m
- 存在が予期

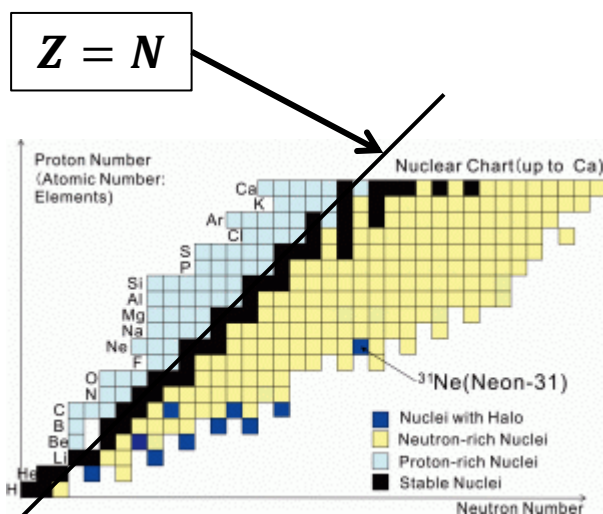


http://ne.phys.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld3/3Part2/3P25/delta_B.jpg

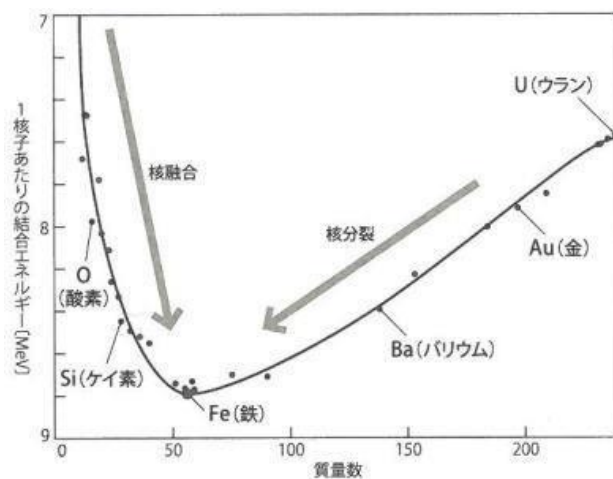
$\Delta B = \text{結合エネルギー(実験値)} - \text{WBの質量公式}$



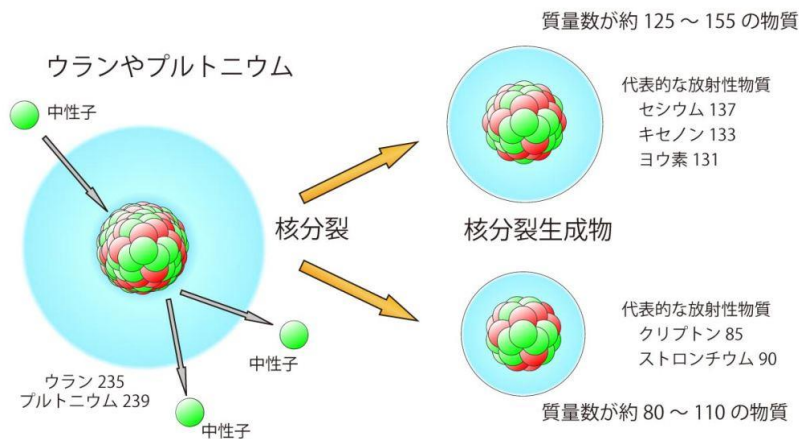
https://www.nucleonica.com/wiki/index.php?title=Help%3AKarlsruhe_Nuclide_Chart_Online,_KNCO%2B%2B



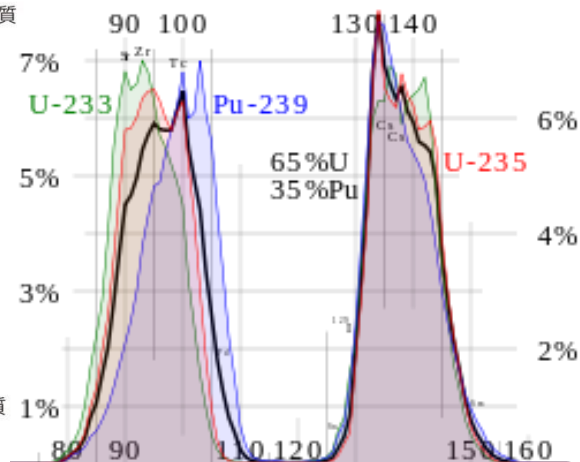
<http://www.titech.ac.jp/english/news/2014/028142.html>



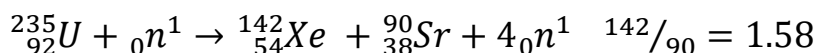
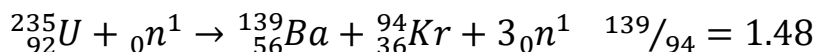
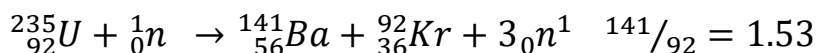
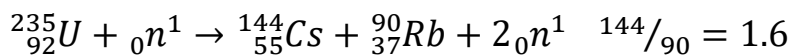
<http://senldrm6fs.seesaa.net/article/431725916.html>



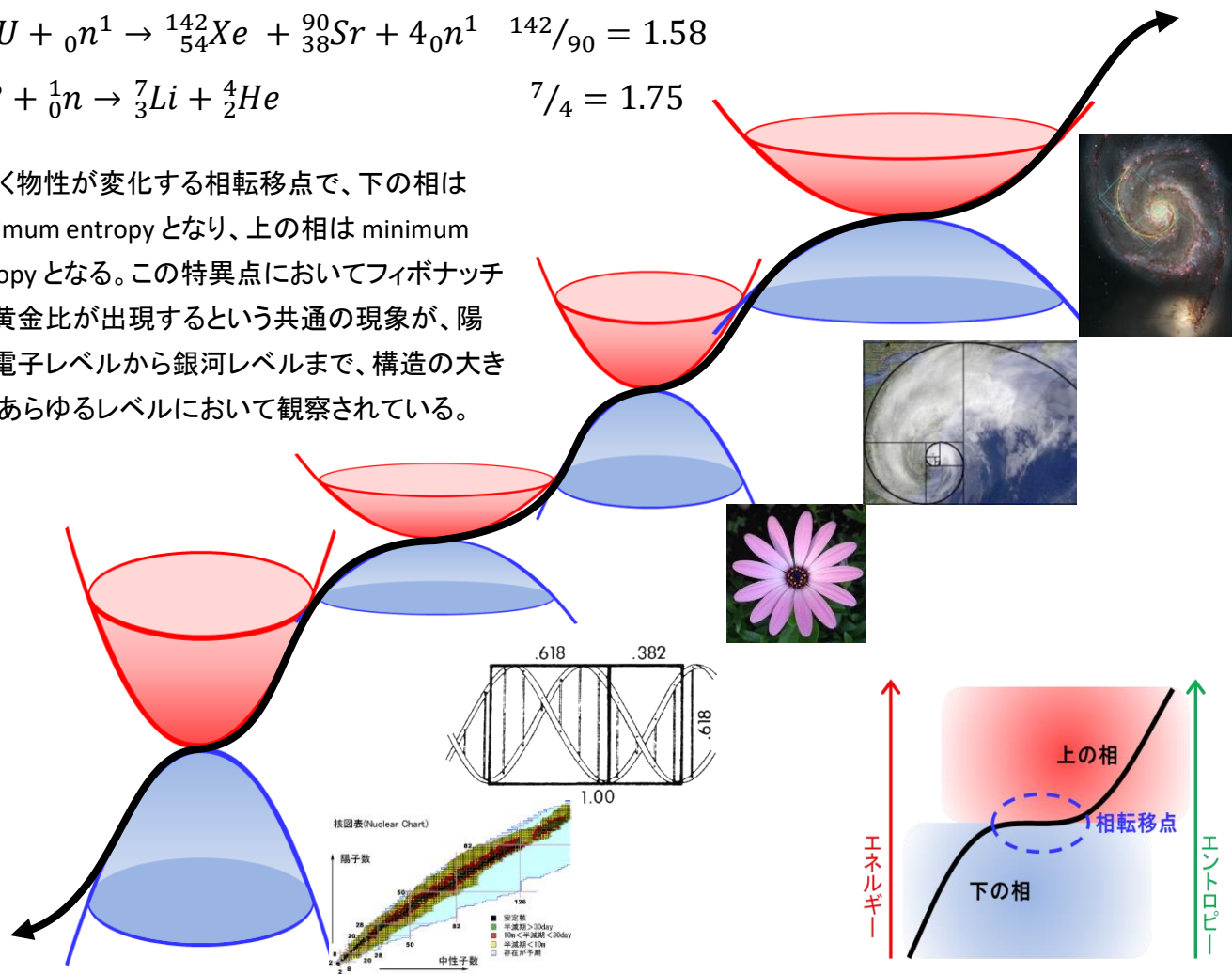
http://www.aomori-hb.jp/ahb4_5_2_03.html



Wikipedia



大きく物性が変化する相転移点で、下の相は maximum entropy となり、上の相は minimum entropy となる。この特異点においてフィボナッチ数・黄金比が出現するという共通の現象が、陽子・電子レベルから銀河レベルまで、構造の大きさのあらゆるレベルにおいて観察されている。



準備ノート

Nakagawa's Findings: The Golden Ratios Which Imply Maximum Entropy in Nuclear Physics¹⁾

ハイゼンベルクの谷や魔法数の出現は maximum entropy に拠るのか？²⁾

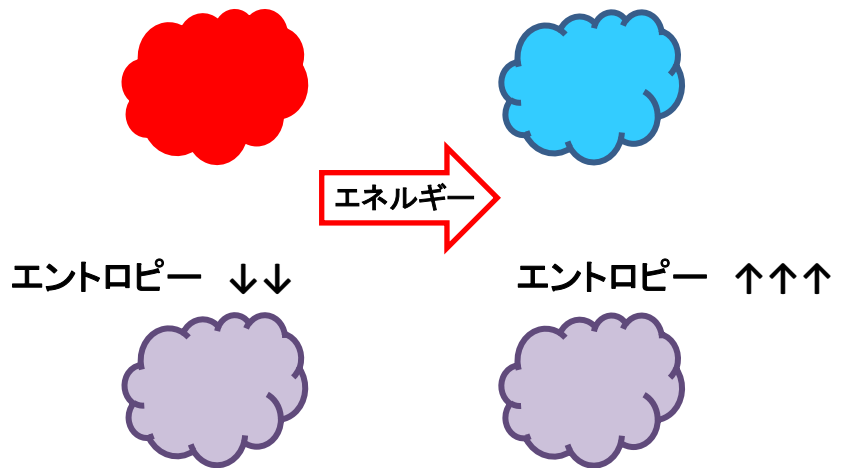
<http://www.zg.em-net.ne.jp/~aurues/triage/room1/MagicNumbers20161224.pdf>

「魔法数 エントロピー」、「魔法数 黄金比」、「魔法数 フィボナッチ」などで検索すると上位にヒットします（Google、YAHOO!など）。

この準備ノートに、いろいろな参考資料へのリンクがあります。

追加情報: 報告書: <http://www.zg.em-net.ne.jp/~aurues/triage/room1/MagicNumbers20170926.pdf>

化学と核物理学（尾立貴志）



自然界で、自発的に勝手に進む変化の場合、エネルギーを失った側はエントロピーが減少し、エネルギーを得た側ではエントロピーが増大します。エネルギーとエントロピーの変化量には一定の量的関係があります。

エネルギー変化とエントロピー変化の両方を計算できたり測定できたりすると、自然に起こる変化の向きなどを正確に予測できます。

そうすることができているのは化学です。化学では、エネルギーとエントロピーの両方を使って計算し、化学反応の向きなどを予測しています。それは大学レベルの化学の教科書などを見ればわかるでしょう。

では、核物理学の教科書を何冊か調べてみてください。エネルギーを使った説明しか書かれていません。核物理学のレベルでは、エントロピーを使って何かを予測するというのはまだ難しいのです。

近代科学の尺度で測れば、化学が45歳という成熟した年齢であるのに比べると、核物理学は言ってみれば12歳の少年といったところでしょう。今後の成長が楽しみな分野です。

‘Measured by the standards of modern science, nuclear physics would be like a boy of twelve as compared with chemistry development of 45 years.’