

Lieb-Yngvason ノート

大上由人

2024 年 4 月 22 日

目次

1	状態と状態空間	2
2	順序関係	3
3	順序関係の公理	5
4	単純系のエントロピーの構成	7

1 状態と状態空間

Def: 状態と状態空間

状態は、状態空間 Γ の点であり、 X, Y, Z などと表す。

Def: 状態空間の合成

状態空間 Γ_1 と Γ_2 の合成は、状態空間の直積 $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ である。

また、物理的直観から明らかなように、複数の状態空間を合成するとき、その合成の順序は問題にならない。すなわち、

$$(\Gamma_1 \times \Gamma_2) \times \Gamma_3 = \Gamma_1 \times (\Gamma_2 \times \Gamma_3) \quad (1)$$

である。

Def: スケーリングコピー

$t > 0$ に対して、状態空間 $\Gamma(t)$ の構成要素を、 tX とする。

このとき、 $\Gamma(t)$ は、 Γ のスケーリングコピーである。また、状態空間が \mathbb{R}^n の部分集合であるときは、 tX は、ベクトルのスカラー倍としての表現となる。このとき、 $\Gamma(t) = t\Gamma$ と書く。

このとき、スケーリングコピーに関する以下の性質は、明らかである。

- $\Gamma(1) = \Gamma$
- $1X = X$
- $(\Gamma(t))(s) = \Gamma(ts)$
- $s(tX) = (st)X$
- $(\Gamma_1 \times \Gamma_2)(t) = \Gamma_1(t) \times \Gamma_2(t)$
- $t(X, Y) = (tX, tY)$

Def: 多重スケーリングコピー

状態空間が $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$ の直積であるとき、 $t_1, t_2, \dots, t_n > 0$ に対して、

$$\Gamma_1(t_1) \times \Gamma_2(t_2) \times \dots \times \Gamma_n(t_n) \quad (2)$$

なる直積を形成できる。とくに、 $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \dots = \Gamma_n = \Gamma$ のとき、

$$\Gamma(t_1, t_2, \dots, t_n) = \Gamma(t_1) \times \Gamma(t_2) \times \dots \times \Gamma(t_n) \quad (3)$$

と書く。これを多重スケーリングコピーという。

ex: 状態空間

- (a) 水素が 1mol のとき、状態空間 Γ_a は、エネルギーと体積で表され、 \mathbb{R}^2 の部分集合である。
- (b) 水素が 0.5mol のとき、状態空間 Γ_b は、エネルギーと体積で表され、 \mathbb{R}^2 の部分集合であり、 $\Gamma_b = \frac{1}{2}\Gamma_a = \{(\frac{1}{2}U, \frac{1}{2}V) | U, V \in \Gamma_a\}$ である。
- (c) 水素が 1mol、酸素が 0.5mol(混合されていない) のとき、状態空間 $\Gamma_c = \Gamma_a \times$ (酸素 0.5mol の状態空間) であり、複合系である。
- (d) 水 1mol のとき、状態空間 Γ_d
- (e) 水素 1mol と酸素 0.5mol(混合) のとき、 $\Gamma_e \neq \Gamma_d$ であり、 $\Gamma_e \neq \Gamma_c$ である。

2 順序関係

Def: 断熱到達可能性

X から Y へ状態変化が、外部装置とおもりとの相互作用によって可能であり、その過程で装置が初期状態に戻るとき、 X から Y への断熱到達可能であるといい、

$$X \prec Y \quad (4)$$

と書く。また、特に、 X から Y への断熱到達可能であり、かつ、 Y から X への断熱到達可能でないとき、

$$X \prec\prec Y \quad (5)$$

と書く。

ただし、これは、いわゆる「断熱過程」を定義しているわけではない。

ex: 断熱到達可能性

- ガスの膨張または圧縮。これには、重りを持ち上げたり下げたりすることがあってもなくても含まれます。
- こすったりかき混ぜたりすること。
- 電気加熱。(ここでは「熱」という概念は必要ない。)
- ある障壁が取り除かれた後に孤立した複合システム内で発生する自然なプロセス。これには、混合や化学的、核反応が含まれる。
- ハンマーでシステムを破壊して分割し、再組み立てすること。
- このような変化の組み合わせ

これらは、すべて断熱到達可能である。(操作後に、外部装置が初期状態に戻ることが重要である。)

Def: 比較可能

X と Y が比較可能であるとは、 $X \prec Y$ または $Y \prec X$ であることをいう。また、両方の関係が成立するとき、 X と Y は断熱的に等価であるといい、

$$X \approx Y \quad (6)$$

と書く。

例えば、前の章で挙げた (a) (e) の例はみな比較可能であり、また、(c) のすべての点が、(d) の多くの点と関係 \prec で結ばれている。

以上の関係をもとに、後に示すエントロピー原理を書きなおす。

エントロピー原理

任意の状態 X に対して、

$$X \prec Y \Leftrightarrow S(X) \leq S(Y) \quad (7)$$

が成立する。

また、エントロピーの相加性や、示量性は以下のように書き直される。

エントロピーの相加性

X と Y が異なる系の状態であって、 (X, Y) がそれらの合成系の状態であるとき、

$$S(X, Y) = S(X) + S(Y) \quad (8)$$

が成立する。

また、すべての $t > 0$ およびスケーリングコピー tX に対して、

$$S(tX) = tS(X) \quad (9)$$

が成立する。

以下、これらの性質の意義について述べる。(あとで書く)

3 順序関係の公理

Axiom: 順序関係の公理

状態空間 Γ 上の順序関係 \prec は、以下の公理を満たす。

(A1: 反射律) $X \overset{A}{\sim} X$

(A2: 推移律) $X \prec Y$ かつ $Y \prec Z$ ならば、 $X \prec Z$

(A3: 一貫性) $X \prec X'$ かつ $Y \prec Y'$ ならば、 $(X, Y) \prec (X', Y')$

(A4: スケーリング不変性) $X \prec Y$ ならば、 $tX \prec tY$

(A5: 分割と結合) $0 < t < 1$ に対して、 $X \overset{A}{\sim} (tX, (1-t)X)$

(A6: 安定性) 0 に近づく ϵ の列およびいくつかの状態 Z_0, Z_1 に対して、 $(X, \epsilon Z_0) \prec (Y, \epsilon Z_1)$ ならば、 $X \prec Y$

A6 はぱっと見よくわからないが、要するに、外部系の微小な摂動が、状態の順序関係に影響を与えないことを述べている。

これらに加えて、比較仮説 (CH) を導入する。これは、論文の公判で示されることとなる。

Def: 比較仮説

状態空間に対して CH が成り立つとは、その空間内の任意の二つの状態 X と Y が比較可能であることをいう。すなわち、

$$X \prec Y \quad \text{or} \quad Y \prec X \quad \forall X, Y \in \Gamma \quad (10)$$

が成立することをいう。

Thm: キャンセル法則

X, Y, Z が系の状態のとき、

$$(X, Z) \prec (Y, Z) \Rightarrow X \prec Y \quad (11)$$

が成立する。

Prf

$\epsilon = \frac{1}{n}$ とする。このとき、

$$(X, \epsilon Z) \overset{A}{\sim} ((1-\epsilon)X, \epsilon X, Z) \quad (12)$$

$$\prec ((1-\epsilon)X, \epsilon Y, Z) \quad (13)$$

$$\overset{A}{\sim} ((1-2\epsilon)X, \epsilon X, \epsilon Y, Z) \quad (14)$$

$$\prec ((1-2\epsilon)Y, 2\epsilon Y, Z) \quad (15)$$

これを $n = \frac{1}{\epsilon}$ 回繰り返すと、 X の係数は 0 に、 Y の係数は 1 に収束する。

以上より、 $X \prec Y$ が示された。□

この定理は、公理 A3 とは逆の方向の主張をしており、A3 の制約がある中で、逆の主張がどの範囲まで成り立つかを示している。 (X, Y) に対して同じ系を合成している。）

キャンセル法則のもとで、我々が定義した「断熱到達可能性」と、「断熱過程」が結びつくことを示す。

まず、断熱過程とは何であったかという点、「系が熱的に遮断された閉じた絵空間に閉じ込められ、系への熱の流入をを防ぐ過程」のことであった。したがって、系と外部との相互作用は、力学的または電磁気学的な仕事に限られる。

ここで、新たな記号 \prec^* を導入する。これは、 X から Y への状態変化が、状態が M から M' に変化する外部装置が存在し、さらに、終状態において、何らかの方法でその装置を初期状態 M に戻すことができる時、 X から Y への断熱到達可能であるということを表す。

すなわち、

$$(X, M, h) \rightarrow (Y, M, h') \quad (16)$$

が成立するとき、 $X \prec^* Y$ と書く。

これは、「断熱過程」の定義と一致する。外部装置が熱の流入を許していないことに注意されたい。

一方「断熱到達可能性」の定義では、外部装置にそのような制限はない。すなわち、外部装置は必要に応じて熱を生成したり、除去したりすることができる。

ただ、外部デバイスに対するそれ以外の制約は断熱過程の場合と同じである。すなわち、デバイスの状態を D で表すことにすると、

$$(X, D, h) \rightarrow (Y, D, h') \quad (17)$$

が成立するとき、 $X \prec Y$ である。

以上の議論を見ると、断熱過程は、断熱到達可能性の特殊な場合であることがわかる。すなわち、

$$X \prec Y \Rightarrow X \prec^* Y \quad (18)$$

が成立する。

また、後者において、外部装置を力学的な部分と熱的な部分に分けると、 $D = (M, Z)$ と書ける。

ここで、 M は力学的な部分、 Z は熱的な部分である。

このとき、キャンセル法則を用いて、 $(X, Z) \prec^* (Y, Z)$ が成立するとき、 $X \prec^* Y$ であることがわかる。

4 単純系のエントロピーの構成

今、状態空間 Γ のスケールコピーを構成する。すなわち、

$$Y = (t_1 Y_1, t_2 Y_2, \dots, t_n Y_n) \quad (t_i > 0), \quad Y_i \in \Gamma \quad (19)$$

とする。

このとき、以下の命題が成り立つ。

Prop: 比較可能性

Y が上のように書けるとき、同じように構成される Y' は、

$$Y' = (t'_1 Y'_1, t'_2 Y'_2, \dots, t'_m Y'_m) \quad t'_j > 0, \quad Y'_j \in \Gamma \quad (20)$$

であるとする。また、

$$\sum_{i=1}^n t_i = \sum_{j=1}^m t'_j \quad (21)$$

であるとする。このとき、 Y と Y' は比較可能である。

Prf

特に、 $n = m = 2$ の場合を考える。このとき、

$$t_1 - t'_1 = t'_2 - t_2 \quad (22)$$

である。 $t_1 - t'_1 = 0$ のとき、

$$Y = (t_1 Y_1, t_2 Y_2) \quad (23)$$

$$Y' = (t_1 Y'_1, t_2 Y'_2) \quad (24)$$

であるから、 Y と Y' はともに $\Gamma_{t_1} \times \Gamma_{t_2}$ の点であり、比較可能である。

また、 $t_1 - t'_1 > 0$ のとき、A5 より、

$$Y = (t_1 Y_1, t_2 Y_2) \stackrel{A}{\sim} (t'_1 Y_1, (t_1 - t'_1) Y_1, t_2 Y_2) \quad (25)$$

$$Y' = (t'_1 Y'_1, t_2 Y'_2) \stackrel{A}{\sim} (t'_1 Y'_1, (t'_2 - t_2) Y'_2, t_2 Y'_2) = (t'_1 Y'_1, (t_1 - t'_1) Y'_2, t_2 Y'_2) \quad (26)$$

であるから、 Y と Y' はともに、 $\Gamma_{t_1} \times \Gamma_{t_1 - t'_1} \times \Gamma_{t_2}$ の点であり、比較可能である。

以上より、一般の場合についても、 Y と Y' は比較可能である。□

この定理のもと、単純系の多重スケールリングコピーにおいてエントロピー原理を導出することができる。

Thm: エントロピー (単純系)

以下の (1),(2) は同値である。

(1) 関係 \prec が、 Γ の多重スケーリングコピーにおいて、順序の公理 A1-A6 及び比較仮説 (CH) を満たす。

(2) ある関数 $S_\Gamma : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ が存在して、以下の性質を満たす。

もし、 $(t_1 + \cdots + t_n) = t'_1 + \cdots + t'_m$ であるとき、

$$(t_1 Y_1, \cdots, t_n Y_n) \prec (t'_1 Y'_1, \cdots, t'_m Y'_m) \Leftrightarrow S_\Gamma(Y_1) + \cdots + S_\Gamma(Y_n) \leq S_\Gamma(Y'_1) + \cdots + S_\Gamma(Y'_m) \quad (27)$$

が成立する。

また、この関数は、アフィン変換を除いて、 Γ に対して一意に定まる。

いくつかの補題を証明しておく。

Lem2.1

X_0, X_1 が状態空間 Γ の点で、 $X_0 \prec X_1$ であるとする。このとき、実数 λ に対して、

$$\mathcal{S}_\lambda = \{X \in \Gamma | ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X\} \quad (28)$$

と定義する。このとき、以下の二つの主張が成立する。

(1) 任意の $X \in \Gamma$ に対して、 $X \in \mathcal{S}_\lambda$ となるような λ が存在する。

(2) 任意の $X \in \Gamma$ に対して、 $\sup\{\lambda | X \in \mathcal{S}_\lambda\} < \infty$ である。

Prf

(1)

$X_0 \prec X$ であるとき、A2 より、明らかに $X \in \mathcal{S}_0$ である。

一般の X について示す。ここで、 $\alpha \geq 0$ に対して、

$$(1 + \alpha)X_0 \prec (\alpha X_1, X) \quad (29)$$

が成り立つことを示す。もしこれが成り立たないとすると、CH より、

$$(\alpha X_1, X) \prec (1 + \alpha)X_0 \quad (30)$$

が成立する。このとき、

$$(X_1, \frac{1}{\alpha}X) \prec \frac{\alpha + 1}{\alpha}(\frac{1}{1 + \alpha}X_0 + \frac{\alpha}{1 + \alpha}X_0) \quad (31)$$

$$\frac{\alpha}{\alpha + 1}(X_1, \frac{1}{\alpha}X) \prec (\frac{1}{1 + \alpha}X_0 + \frac{\alpha}{1 + \alpha}X_0) \quad (32)$$

$$\stackrel{A}{\sim} (\frac{1}{1 + \alpha}X_0, \frac{\alpha}{1 + \alpha}X_0) \quad (33)$$

$$(34)$$

であるから、

$$(X_1, \frac{1}{\alpha}X) \prec (X_0, \frac{1}{\alpha}X_0) \quad (35)$$

がいえ。これと、A6(安定性) より、 $X_1 \prec X_0$ である。これは、 $X_0 \prec\prec X_1$ に矛盾する。
以上より、(30) 式が示された。ここで、 $\alpha = -\lambda$ とすると、

$$(1 - \lambda)X_0 \prec (-\lambda X_1, X) \quad (36)$$

この両辺に λX_1 を加えると、

$$(1 - \lambda)X_0 + \lambda X_1 \prec X \quad (37)$$

であるから、 $X \in \mathcal{S}_\lambda$ である。

(2)

背理法により示す。 $\sup\{\lambda | X \in \mathcal{S}_\lambda\} = \infty$ であるとする。このとき、 $X \in \mathcal{S}_\lambda$ について、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X \quad (38)$$

である。これを変形して、

$$(X_0, \lambda X_1) \prec (\lambda X_0, X) \quad (39)$$

スケーリング不変性より、

$$(X_1, \frac{1}{\lambda}X_0) \prec (X_0, \frac{1}{\lambda}X) \quad (40)$$

ここで、 $\lambda \rightarrow \infty$ として、キャンセル法則を用いることにより、

$$X_1 \prec X_0 \quad (41)$$

がいえ。これは、 $X_0 \prec\prec X_1$ に矛盾する。

以上より、(2) が示された。□

Def: カノニカルエントロピー/基準点

状態空間 Γ 上のある X_0, X_1 に対して、 $X_0 \prec\prec X_1$ であるとする。このとき、

$$S_\Gamma(X) = \sup\{\lambda | ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X\} \quad (42)$$

で定義される関数 S_Γ を、基準点 $X_0 \prec\prec X_1$ に関するカノニカルエントロピーという。

また、カノニカルエントロピーは、

$$S_\Gamma(X) = \sup\{\lambda | X \in \mathcal{S}_\lambda\} \quad (43)$$

とも書ける。

基準点を設ける意味は、もし、系のすべてが断熱的に等価であるならば、状態空間にわたってエン

トロピーが一定となるからである。

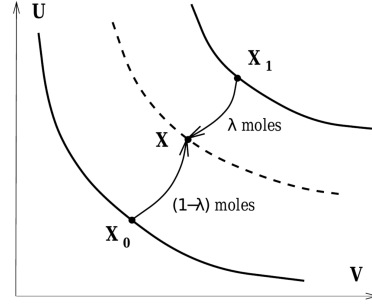


図1 カノニカルエントロピー

Lemma2.1 により、カノニカルエントロピーは、well-defined であり、 $S_{\Gamma}(X) < \infty$ である。

Lem2.2: \prec と \leq の関係

いま、 $X_0 \prec X_1$ であるとし、 $a_0, a_1, a'_0, a'_1 \in \mathbb{R}$ に対して、 $a_0 + a_1 = a'_0 + a'_1$ であるとする。
このとき、

$$(1) ((a_0 X_0, a_1 X_1) \prec (a'_0 X_0, a'_1 X_1))$$

$$(2) a_1 \leq a'_1 (\text{ゆえに、} a_0 \leq a'_0)$$

は同値である。

特に、もし、 $a_1 = a'_1, a_0 = a'_0$ であるならば、(1) の \prec は $\overset{A}{\sim}$ に置き換えることができる。

これは、例えば、温度の高い系と低い系を接触させたときに、エントロピーが増加することを示している。

Prf

ここでは、 a_0, a_1, a'_0, a'_1 が全て正であり、 $a_0 + a_1 = a'_0 + a'_1 = 1$ であるとする。また、 $a_1 = \lambda, a'_1 = \lambda'$ とする。

$$(1) \Rightarrow (2)$$

背理法により示す。すなわち、 $\lambda > \lambda'$ とする。今、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \prec ((1 - \lambda')X'_0, \lambda' X'_1) \quad (44)$$

ここで、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \overset{A}{\sim} ((1 - \lambda)X_0, \lambda' X_1, (\lambda - \lambda')X_1) \quad (45)$$

$$((1 - \lambda')X_0, \lambda' X'_1) \overset{A}{\sim} ((1 - \lambda)X_0, (\lambda - \lambda')X_0, \lambda' X_1) \quad (46)$$

であるから、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda' X_1, (\lambda - \lambda')X_1) \prec ((1 - \lambda)X_0, (\lambda - \lambda')X_0, \lambda' X_1) \quad (47)$$

である。ここで、キャンセル法則を用いると、

$$(\lambda - \lambda')X_1 \prec (\lambda - \lambda')X_0 \quad (48)$$

$\lambda - \lambda' > 0$ と、スケーリング不変性より、

$$X_1 \prec X_0 \quad (49)$$

であるが、これは、 $X_0 \prec X_1$ に矛盾する。

(2) \Rightarrow (1)

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \stackrel{A}{\sim} ((1 - \lambda')X_0, (\lambda' - \lambda)X_0, \lambda X_1) \quad (50)$$

$$\prec ((1 - \lambda')X_0, (\lambda' - \lambda)X_1, \lambda X_1) \quad (51)$$

$$\stackrel{A}{\sim} ((1 - \lambda')X_0, \lambda' X_1) \quad (52)$$

であるから、(1) が示された。□

Lem2.3: エントロピーの特徴づけ

S_Γ が、 Γ 上のカノニカルエントロピーであるとし、基準点を $X_0 \prec X_1$ とする。もし、 $X \in \Gamma$ であるならば、

$$\lambda = S_\Gamma(X) \quad (53)$$

は、

$$X \stackrel{A}{\sim} ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \quad (54)$$

と同値である。

Prf

((53) \Rightarrow (54))

$\lambda = S_\Gamma(X)$ とする。このとき、sup の定義より、0 に収束する列 ϵ_n の列が存在して、

$$((1 - (\lambda - \epsilon_n))X_0, (\lambda - \epsilon_n)X_1) \prec X \quad (55)$$

である。任意の n について、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1, \epsilon_n X_0) \stackrel{A}{\sim} ((1 - (\lambda + \epsilon_n))X_0, (\lambda - \epsilon_n)X_1, \epsilon_n X_1) \quad (56)$$

$$\prec (X, \epsilon_n X_1) \quad (57)$$

である。安定性を用いて、

$$((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X \quad (58)$$

である。

また、 λ は sup なので、

$$X \prec ((1 - (\lambda + \epsilon))X_0, (\lambda + \epsilon)X_1) \quad (59)$$

である。変形して、

$$X + \epsilon X_0 \prec ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \quad (60)$$

である。ここで、安定性を用いて、

$$X \prec ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \quad (61)$$

以上より、

$$X \stackrel{A}{\sim} ((1 - \lambda)X_0, \lambda X_1) \quad (62)$$

である。

((54)⇒(53))

Thm: エントロピーの一意性

もし、 S_Γ^* が、任意の $\lambda \in \mathbb{R}$ と、 $X, Y, X', Y' \in \Gamma$ に対して、

$$((1 - \lambda)X, \lambda Y) \prec ((1 - \lambda)X', \lambda Y') \quad (63)$$

$$\Leftrightarrow (1 - \lambda)S_\Gamma^*(X) + \lambda S_\Gamma^*(Y) \leq (1 - \lambda)S_\Gamma^*(X') + \lambda S_\Gamma^*(Y') \quad (64)$$

であるならば、

$$S_\Gamma^*(X) = aS_\Gamma(X) + b \quad (65)$$

で表される。ただし、

$$a = S_\Gamma^*(X_1) - S_\Gamma^*(X_0) > 0 \quad (66)$$

$$b = S_\Gamma^*(X_0) \quad (67)$$

である。

ここで、 S_Γ は、 Γ 上のカノニカルエントロピーで、参照点は $X_0 \prec\prec X_1$ である。

Prf

□