

Lieb-Yngvason ノート

大上由人

2024 年 4 月 21 日

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 への状態変化が、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」という概念は必要ありません。)
- 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、核反応が含まれます。
- 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、

$$X \stackrel{A}{\sim} Y \quad (6)$$

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) $X \stackrel{A}{\sim} X$

(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、 $X \stackrel{A}{\sim} (tX, (1-t)X)$

(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、

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

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、

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

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

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

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

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、「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とき、 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。