von Neumann エントロピーを元にした熱力学第二法則の導出

2022 年 12 月 23 日

概要

系 S と熱浴 B が接している状況を考える。熱浴は温度 $\beta = (k_{\mathrm{B}}T)^{-1}$ であり、系に Q の熱を与えるとする。このとき、系 S のエントロピー変化 $k_{\mathrm{B}}\Delta S_S$ と熱浴のエントロピー変化 Q/T の和は必ず正になるというのが熱力学第 2 法則である：

$$\Delta S_S + \beta Q \geq 0 \text{。}$$

以下では、平衡熱力学に基づかないセットアップからスタートして、熱力学第二法則を導出する。

目次

1 セットアップ

系 S と熱浴 B が接しているとき、全系の Hamiltonian$\hat{H}$ は

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_I \tag{1.1}$$

と表される。ここで、$\hat{H}_S$, $\hat{H}_B$ はそれぞれ系 S と熱浴 B が独立して存在する場合の Hamiltonian であり、$\hat{H}_I$ は系 S と熱浴 B の相互作用 Hamiltonian である。次に、密度行列 $\hat{\rho}$ が与えられた際に定義される von Neumann エントロピーを導入する：

$$S(\hat{\rho}) := -\operatorname{Tr}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) \text{。} \tag{1.2}$$

密度行列とは、系全体を張る状態ベクトルの集合 $|\phi_0\rangle, |\phi_1\rangle, \ldots |\phi_{N-1}\rangle$ と、それぞれの状態が実現する確率 $p_0, p_1, \ldots, p_{N-1} \quad (\sum p_i = 1)$ が与えられたときに、

$$\hat{\rho} = \sum_{i=0}^{N-1} p_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \tag{1.3}$$

と定義される。系の完全性 $\sum_n |n\rangle\langle n| = I$ を満たす何らかの状態ベクトル $|n\rangle$ を用いて Tr を計算できるため

$$\operatorname{Tr}\hat{\rho} = \sum_n \langle n|\hat{\rho}|n\rangle = \sum_{i=0}^{N-1} p_i = 1 \tag{1.4}$$

となる性質を持つ。すなわち、von Neumann エントロピーは形式的に Shannon エントロピーと一致する：

$$S(\hat{\rho}) = -\sum_{i=0}^{N-1} p_i \ln p_i \text{。} \tag{1.5}$$

2 証明