

熱平衡状態の存在と一般的なエントロピー合成則

日本大学理工学部 阿部 純義

要旨： エントロピーの“composability”とは、統計的に独立ないくつかの部分系から成る系全体のエントロピーが、各部分系のエントロピーの何らかの関数で表わされることをいう。このように一般化されたエントロピーの合成則は、実は決して任意ではあり得ない。熱力学の第ゼロ法則と熱平衡状態の存在に関する要請は、この合成則に厳しい制限を与えることが示される。本稿では、最近証明された、一般的な composable エントロピーの合成則に対する定理について解説する。

二つの独立な部分系 A 、 B から成る合成系のエントロピー $S(A, B)$ を考える。多くの物理系では、 $S(A, B)$ は部分系 A 、 B のエントロピー $S(A)$ 、 $S(B)$ の和になるが、この加法性と呼ばれる性質は決して自明ではない。それが成立しないような系も存在すると考えられる[1]。そこで、加法性の条件を弱めたものが、“composability”という概念である。これは、 $S(A, B)$ が一般に $S(A)$ と $S(B)$ の何らかの関数で与えられること、すなわち

$$S(A, B) = f(S(A), S(B)) \quad (1)$$

と表わされることを意味する。 A と B の入れ換えの下での対称性から

$$f(S(A), S(B)) = f(S(B), S(A)) \quad (2)$$

である。Boltzmann-Shannon エントロピーでは、上述のように加法性

$$f(S(A), S(B)) = S(A) + S(B) \quad (3)$$

が成り立つ。この性質は、Rényi エントロピー[2]によっても満たされることが知られている。他の例としては、いわゆる Tsallis 型の擬加法性

$$f(S_q(A), S_q(B)) = S_q(A) + S_q(B) + Q(q) S_q(A) S_q(B) \quad (4)$$

が上げられる。 $Q(q) = 1 - q$ の場合は Tsallis エントロピー[3,4]、 $Q(q) = q - 1$ の場合は修正された Tsallis エントロピー[5,6]にそれぞれ対応する。ただし、 q はエ

ントロピー指数と呼ばれるパラメータである。

本稿では、composition 関数 $f(S(A), S(B))$ がどのような形であってもよいわけではなく、熱力学の第ゼロ法則すなわち平衡条件の存在によって著しく規定されることを議論する。その結果、式(4)に見られる「 $S(A)$ と $S(B)$ の和とそれらの積」という構造が如何に普遍的であるかが示される[7]。

まず、 $X(A)$ 、 $X(B)$ を独立な部分系 A 、 B の示量変数であるとしよう。例えば、系の内部エネルギー、体積、あるいは粒子数である。このとき、平衡状態は、総量 $X(A, B) = X(A) + X(B)$ を一定に保ちつつ全エントロピーを最大にするような状態として定義される[8]。すなわち、条件 $\delta X(A) + \delta X(B) = 0$ の下で

$$\delta S(A, B) = 0 \quad (5)$$

となる場合を調べなければならない。式(1)に対してこの条件を書き下せば、

$$\frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(A)} \frac{d S(A)}{d X(A)} = \frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(B)} \frac{d S(B)}{d X(B)} \quad (6)$$

となる。

平衡条件とは、部分系 A 、 B に対する変数 F が

$$F(A) = F(B) \quad (7)$$

を満たすことを意味する。 F は、例えば、温度、圧力、あるいは化学ポテンシャルである。

式(6)から式(7)の形の条件が得られるためには、

$$\frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(A)} = k(S(A), S(B)) g(S(A)) h(S(B)) \quad (8)$$

$$\frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(B)} = k(S(A), S(B)) h(S(A)) g(S(B)) \quad (9)$$

が同時に成り立たなければならない。

まず、対称性(2)から、関数 $k(S(A), S(B))$ も入れ換え対称性

$$k(S(A), S(B)) = k(S(B), S(A)) \quad (10)$$

を持たなければならないことが直ちに分かる。

次に、composition 関数に対する可積分条件

$$\frac{\partial^2 f(S(A), S(B))}{\partial S(A) \partial S(B)} = \frac{\partial^2 f(S(A), S(B))}{\partial S(B) \partial S(A)} \quad (11)$$

から、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(A)} h(S(A)) g(S(B)) + k(S(A), S(B)) \frac{dh(S(A))}{dS(A)} g(S(B)) \\ &= \frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(B)} g(S(A)) h(S(B)) + k(S(A), S(B)) g(S(A)) \frac{dh(S(B))}{dS(B)} \end{aligned} \quad (12)$$

という恒等式が導かれる。これを

$$\begin{aligned} & \frac{1}{k^2(S(A), S(B))} \frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(A)} \frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(B)} + \frac{dh(S(A))}{dS(A)} g(S(B)) \\ &= \frac{1}{k^2(S(A), S(B))} \frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(B)} \frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(A)} + g(S(A)) \frac{dh(S(B))}{dS(B)} \end{aligned} \quad (13)$$

のように書き換えると、 $S(A)$ と $S(B)$ 入れ換えに対して対称な部分

$$\frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(A)} \frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(B)} = \frac{\partial k(S(A), S(B))}{\partial S(B)} \frac{\partial f(S(A), S(B))}{\partial S(A)} \quad (14)$$

と、 $S(A)$ と $S(B)$ が因子化された部分

$$\frac{dh(S(A))}{dS(A)} g(S(B)) = g(S(A)) \frac{dh(S(B))}{dS(B)} \quad (15)$$

とに分解されることが分かる。

式(14)は直ちに解かれる。その一般解は、 G を任意関数とすると

$$k(S(A), S(B)) = G(f(S(A), S(B))) \quad (16)$$

のように表わされる。

ここで、

$$G(f) = \frac{1}{\frac{dH(f)}{df}} \quad (17)$$

を満たすような補助関数 H を導入しよう。これによって、式(8)、(9)はそれぞれ

$$\frac{\partial H(S(A), S(B))}{\partial S(A)} = g(S(A)) h(S(B)) \quad (18)$$

$$\frac{\partial H(S(A), S(B))}{\partial S(B)} = h(S(A)) g(S(B)) \quad (19)$$

と書かれる。

一方、式(15)から

$$\frac{1}{g(S(A))} \frac{dh(S(A))}{dS(A)} = \frac{1}{g(S(B))} \frac{dh(S(B))}{dS(B)} \equiv \lambda \quad (20)$$

が得られる。ただし、 λ は変数分離の定数である。

従って、式(18)、(19)はそれぞれ

$$\frac{\partial H(S(A,B))}{\partial S(A)} = \frac{1}{\lambda} \frac{dh_\lambda(S(A))}{dS(A)} h_\lambda(S(B)) \quad (21)$$

$$\frac{\partial H(S(A,B))}{\partial S(B)} = \frac{1}{\lambda} h_\lambda(S(A)) \frac{dh_\lambda(S(B))}{dS(B)} \quad (22)$$

のように書き換えられる。ここで、 $\lambda=0$ は極限 $\lambda \rightarrow 0$ の意味で解釈することにする。これらは直ちに

$$H(S(A,B)) = \frac{h_\lambda(S(A))h_\lambda(S(B))}{\lambda} + \text{const.} \quad (23)$$

と積分される。一般性を失うことなしに、定数項を

$$\text{const.} = -\frac{1}{\lambda} \quad (24)$$

と置くことが出来る。従って、

$$H(S(A,B)) = \frac{h_\lambda(S(A))h_\lambda(S(B)) - 1}{\lambda} \quad (25)$$

を得る。これが、平衡状態が存在するという条件によって規定される合成系のエントロピーの満たすべき最も一般的な表式である。

最後に、 h_λ の関数形を決定しよう。そこで、部分系 A 、 B が共に完全な秩序状態にある場合を考える。このとき、

$$S(A, B) = S(A) = S(B) = 0 \quad (26)$$

が成り立つから、式(25)により

$$H(0) = \frac{h_\lambda^2(0) - 1}{\lambda} \quad (27)$$

を得る。次に、 B のみが完全な秩序状態にある場合を考えると、

$$S(A, B) = S(A) \quad (28)$$

$$S(B) = 0 \quad (29)$$

であるから

$$H(S(A)) = \frac{h_\lambda(S(A)) h_\lambda(0) - 1}{\lambda} \quad (30)$$

となる。従って、

$$h_\lambda(S) = \frac{1 + \lambda H(S)}{h(0)} \quad (31)$$

すなわち、式(25)から

$$H(S(A, B)) = \frac{H(S(A)) + H(S(B)) + \lambda H(S(A))H(S(B)) - H(0)}{1 + \lambda H(0)} \quad (32)$$

が導かれる。これが、平衡状態を許容する最も一般的なエントロピーの合成則である。

特別な場合として、 H が恒等関数である場合を考えよう。このとき、式(32)は

$$f(S(A), S(B)) = S(A) + S(B) + \lambda S(A)S(B) \quad (33)$$

の形に帰着される。これは、Tsallis 型の擬加法性(4)に他ならない。

式(32)、(33)から、「 $S(A)$ と $S(B)$ の和とそれらの積」という構造が如何に普遍的であるかが分かる。

参考文献

- [1] E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover, New York, 1936).
- [2] A. Rényi, *Probability Theory* (North-Holland, Amsterdam, 1970).
- [3] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).
- [4] S. Abe and Y. Okamoto eds., *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2001).
- [5] P. T. Landsberg and V. Vedral, *Phys. Lett. A* **247**, 211 (1998).
- [6] A. K. Rajagopal and S. Abe, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1711 (1999).
- [7] S. Abe, *Phys. Rev. E* (2001), in press.
- [8] H. B. Callen, *Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics* 2nd Edition (Wiley, New York, 1985).