熱力学と量子力学

量子情報班（第 1,3 章文責: 矢田季寛, 第 2 章文責: 大賀成朗）

September 19, 2020

1　熱力学

机や椅子、消しゴムやパソコンなど、私達の身近なもののほとんどは、大量（アボガドロ数10^{23} 個のオーダー）の原子や分子が集まってできています。このような莫大な（マクロな）数の原子や分子が集まってできている物理系をマクロな系と呼びます。マクロな系は一般に、時間と共に様々な変化を起こし得ます。机を構成する分子のうち何個かがちょっと動くというようなミクロな変化もあれば、消しゴムを引っ張ったら伸びたというようなマクロな変化も起こり得ます。この中で特に、マクロな系のマクロな変化のみを対象とした学問として「熱力学」というものがあります。
熱力学は経験則に基づいた学問です。今までに熱力学に関する膨大な数の実験が行われ、その結果からマクロなものはこういうときはこのように振る舞う、という法則が導かれました。それらの法則が正しいことを仮定し、それに基づいてマクロなものの振る舞いを調べようというのが熱力学の目的です。

1.1　平衡状態

熱力学の法則で重要なものはいくつかありますが、そのうち最も根本的なのは

孤立系の熱平衡化

孤立したマクロな系は十分長い時間放置すればあらゆるマクロ物理量が時間変化しない状態に落ち着く。（この状態を平衡状態という）

というものです。熱力学では、この「平衡状態のマクロな性質」と、マクロ系のある平衡状態が（様々な過程を経て）別の平衡状態に到達するという「平衡状態の間の遷移」のみを考察対象としています。この法則が成り立つ理由については、第二章で考察します。

1.2　熱力学第二法則

熱力学の考察対象の一つである平衡状態間の遷移に関しても、幾つかよく知られた法則があります。その一つが、熱力学第二法則です。この法則は、平衡状態間の遷移の不可逆性に関係するものです。この法則には何通りかの（等価な）表現がありますが、そのうちの一つが次のようなものです。

熱力学第二法則

系が温度 T の外部系と相互作用しながら状態変化する時、系に流れ込む熱の量を d'Q とすると、系のエントロピーの変化は

$$S(\text{終状態}) - S(\text{初期状態}) \geq \int_{\text{初期状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T} \tag{1}$$

となる。

ここで出てきたエントロピーという量は、熱力学においてとても重要な量です。エントロピーとは、系の平衡状態に対して一意に定まる実数値のことです。(他にもエントロピーに関しては様々な法則(要請)が知られていますが、ここではそれには詳しく踏み込まないこととします。)とにかくこの不等式は、系の平衡状態の実数関数であるエントロピーを制限するものであり、マクロ系の平衡状態間遷移について制限を与えているということがわかります。また、エントロピーという量が、状態間遷移が可能かどうかに関する指標になっていることも見てとれます。

前述の通り熱力学の対象はマクロ系の平衡状態に限られますが、ミクロな系や非平衡状態についてなど、より一般の状態間でも遷移可能なケースと不可能なケースがあるはずです。状態遷移の可能・不可能性を、ミクロ系の非平衡状態間で考える試みについて紹介するのが第三章です。

2　孤立系の熱平衡化

2.1　孤立系の緩和

上で述べた通り、孤立したマクロな系を放置すると、マクロに見て時間変化しない状態に落ち着きます(これを平衡状態への緩和といいます)。まずはこれを量子力学から導いてみましょう。

マクロな系が時刻 $t = 0$ でマクロに見て非平衡の状態にあり、それがしばらく経って時刻 $t = t_1$ ではマクロに見て平衡状態になったとします。例えば、$t = 0$ では容器の左半分に冷たい水、右半分に熱いお湯がある状態で、$t = t_1$ では温度が均一になったような状況を想定すればよいでしょう。

このような現象をミクロな量子力学から眺めてみます。いくらマクロな現象であっても、時刻 $t = 0$ での状態は(原理的には)量子力学の枠内で書けるはずです。その状態を $|\psi(0)\rangle$ とします[1]。同様に、時刻 $t = t_1$ での状態を $|\psi(t_1)\rangle$ とします。

量子力学では、われわれが系を観測して得られる情報は、素朴に目の前の物体を眺める場合でも、最新の測定器を用いて測定する場合でも、すべて「物理量」という枠組みで記述されます。そこで、ここでは注目する物理量をとりあえず 1 つ決めて(なんでもよい)、$\hat{A}$ と書くことにします。物理量の値(期待値)は時間の経過とともに変化するので、時刻 t のときの値を $A(t)$ と書くことにします。量子力学をご存知の方のために正確な式を書くと

$$A(t) = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \tag{2}$$

[1]量子力学に詳しい方は混合状態の場合にどうなのかと思われるかもしれません。初期状態を混合状態としても、以下の議論はすべて成立します。

です。

さて、以上で準備ができたので、$A(t)$ が時間とともにどのように変化していくかを調べてみましょう。もちろん、厳密に時間変化を調べようと思ったら、物質の具体的な性質や $\hat{A}$ がどのようなものかを明確に述べる必要があります。けれども、どんな物質でもどんな $\hat{A}$ でも、次の条件さえ満たせば必ず平衡状態への緩和を示せるのです。

条件

- 系を構成する粒子の数が十分多い（例えばアボガドロ数 6.0×10^{23} 個くらい）
- 系に特別な規則性がなく、非縮退条件と非共鳴条件（詳細略）が満たされる

平衡状態へ緩和するということは、時間の経過とともに $A(t)$ の値がほとんど変動しなくなり一定になる、と言い換えられます。その場合、その一定値は $A(t)$ の時間平均（$\overline{A}$ と書くことにしましょう）とほぼ一致するはずです。そこでずれの許容範囲 a を一つ決めて、「$A(t)$ の値が $\overline{A}$ から a 以上ずれている時間の割合」を見積もってみます。すると次の結果が得られます：

$$\Big[|A(t)-\overline{A}|\geq a\text{となる時間の割合}\Big] \leq \frac{1}{a^2}\frac{\|\hat{A}\|^2}{D_{\mathrm{eff}}} \qquad (3)$$
$$(D_{\mathrm{eff}}\text{は有効次元とよばれる量子力学の量})$$

これだけではよくわからないので、現実的な値を代入してみましょう。ずれの許容範囲 a は思いっきり小さく

$$a = 0.\underbrace{000\cdots\cdots 000}_{100}1\times\|\hat{A}\| \qquad (\|\hat{A}\|\text{は}A(t)\text{の取りうる最大値}) \qquad (4)$$

とします[2]。また D_{eff} はべらぼうに大きく[3]、例えば

$$D_{\mathrm{eff}} = 1\underbrace{0000000\cdots\cdots 000}_{10^{23}} \qquad (5)$$

くらいになります。これらを式 (3) に入れると、

$$\Big[|A(t)-\overline{A}|\geq a\text{となる時間の割合}\Big] \leq 0.\underbrace{0000000\cdots\cdots 000}_{(10^{23}-200)}1 \qquad (6)$$

となります。つまり、式 (4) くらいの非常に小さなずれしか許容しないとしても、それでもなおずれている時間の割合は天文学的に小さいのです。$1\underbrace{0000000\cdots\cdots 000}_{(10^{23}-200)}$ 秒に 1 秒だけずれていて、あとはほとんど一定なのです。これが緩和です。

（補足）興味のある方のために、式 (3) がどのように導かれるかに触れておきましょう。（これはやや難しい）

[2] $A(t)$ の取りうる最大値 $\|\hat{A}\|$ は、現実的には例えば測定器の目盛りの最大値で決まると考えてよいので、極端に大きくなることはないとします。

[3] 量子力学をご存知の方のために：D_{eff} は「初期状態がだいたいいくつの固有状態の重ね合わせになっているか」を表す量です。マクロな系では非常に狭いエネルギー幅に大量の固有状態が密集しているため、現実的な初期状態はこれらの重ね合わせになります。

量子力学の教えるところによると、任意の状態はかならず系の基本となる状態（「固有状態」）$|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ たちの和で書き表せます。そこで $t=0$ での状態 $|\psi(0)\rangle$ を

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |n\rangle \tag{7}$$

のように書き表しておくことにしましょう。すると時刻 t での状態 $|\psi(t)\rangle$ は

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle, \quad (E_n : \text{固有状態 n のエネルギー}) \tag{8}$$

となります。そして上で定義した $A(t)$ は

$$A(t) = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c_m e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \langle n|\hat{A}|m\rangle \tag{9}$$

と計算できます。

さて、複素数の知識によれば $e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}$ は $E_n \neq E_m$ ならば周期 $2\pi\hbar/(E_n - E_m)$ で振動する量です。ここで $E_n - E_m$ は n, m の組み合わせによってさまざまな値を取ります[4]。つまり、式 (9) はばらばらな周期で振動する多数の項の足し算なのです。そのため、どの瞬間をみても各項がばらばらの値を取り、振動しない項（$E_n = E_m$ の項）以外はだいたい打ち消し合って 0 になってしまうのです。これが $A(t)$ が時間変化しなくなるしくみです。このとき $A(t)$ の値は振動しない項のみで決まります。

例外は、最初の時刻 $t=0$ の付近です。ここではすべての振動する $e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}$ がほぼ 0 に等しくなり、打ち消し合いが起こらないため、打ち消しあいが生じるときと比べて $A(t)$ は異なる値を取り得ます。これが最初の時刻は非平衡状態であるという設定に対応しています。[5]

2.2　量子力学は逆戻り可能である

前節では、量子力学から見てもマクロな物質は平衡状態へ落ち着くことを調べました。しかし量子力学はまた、自然がミクロには必ず逆戻り可能であることを教えてくれます。この 2 つの結論は矛盾しないのでしょうか。

ミクロに逆戻り可能という言葉には、2 つの意味があります。1 つは、ちょうど録画の逆回しの問題です。はじめ $|\psi_1\rangle$ にあった系が量子力学の法則に従って時間 t 経つと $|\psi_2\rangle$ に来たとします：

$$|\psi_1\rangle \xrightarrow{\text{時間}_t} |\psi_2\rangle \tag{10}$$

さて、$|\psi_2\rangle$ において、系を構成する粒子（原子・分子）の位置はそのまま、速度の方向を反転させた状態を $\Theta|\psi_2\rangle$ と書くことにします。ここから量子力学の法則に従って時間変化を調べると、時間 t

[4] とはいえ、別々の n, m の組でたまたま $E_n - E_m$ が一致することがあってもおかしくないでしょう。ここではそういうことがないと仮定します。これが前ページにのべた「非共鳴条件」で、系に特別な規則性がなければほぼ満たされることが期待されています。

[5] 実は、遠い未来において、たまたますべての振動する $e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}$ が等しくなることがあります。（さらに必ずそれが生じることも証明できます。）これが次節に述べる量子回帰で、次節に述べる通り、緩和とは矛盾しません。

だけ経ったとき、系は $\Theta\,|\psi_1\rangle$ に来るのです：

$$\Theta\,|\psi_2\rangle \xrightarrow{\text{時間}_t} \Theta\,|\psi_1\rangle \tag{11}$$

ここで、$|\psi_1\rangle$ を非平衡の状態（例えば容器の左半分に冷たい水、右半分に熱いお湯がある状態)、$|\psi_2\rangle$ を平衡状態（例えば温度が均一になった状態）としてみましょう。このとき、$\Theta\,|\psi_1\rangle$ は、すべての粒子の速度の向きを反転させているとはいえ、マクロに見ればやはり容器の左半分に冷たい水、右半分に熱いお湯がある非平衡の状態です。また $\Theta\,|\psi_2\rangle$ はやはりマクロに見れば均一の状態です。そこで、上の議論が教えることは、量子力学の法則では

$$\text{温度差のある状態} \xrightarrow{\text{時間}_t} \text{均一な状態} \tag{12}$$

も

$$\text{均一な状態} \xrightarrow{\text{時間}_t} \text{温度差のある状態} \tag{13}$$

もどちらも平等に起こり得るということです。

もう 1 つの逆戻り可能というのは、「ある状態から出発して、元の状態と限りなく近い状態にいつかは戻ってくる」という定理（量子再帰定理）です [5]。これは量子力学の基本法則からすぐに証明することができます。式で書くと、許容するズレ a をどんなに小さく課しても、遠い未来のある時刻 T_a を選ぶと、

$$\|\,|\psi(T_a)\rangle - |\psi(0)\rangle\,\| < a \tag{14}$$

にできる [6]、ということです。

さてミクロには以上の 2 つの意味で「逆戻り可能」なわけですが、これはマクロには逆戻りしないこととどう整合するのでしょうか？まず 2 つ目から考えましょう。2 つ目を考える鍵は、実際に戻ってくるまでの時間 T_a がきわめて長いということです。T_a は、物質を構成する粒子数が少し増えると急激に（粒子数を N とすると、e^{e^N} 程度の速さで）増大することが知られています。つまり、現実的なマクロな物質では T_a は天文学的に長い時間（宇宙年齢よりもはるかに長い）になって、われわれの観測の範囲では戻ってくることを考慮しなくてよくなるのです。（これは前の式 (3) からもうかがえます。）まとめると、マクロな物質の時間変化は、ちょうど図 1のように、最初の非平衡状態から急激に平衡状態に移り、天文学的に長い時間が経ったときに一瞬だけ非平衡状態に戻ってまた平衡状態に落ち着く、というのを繰り返すことになります。

[6] $\|\ \|$ は絶対値と似た性質のもので、$\|\,|\psi(T_a)\rangle - |\psi(0)\rangle\,\|$ は 2 つの状態がより異なっているほど大きな値を取ります。

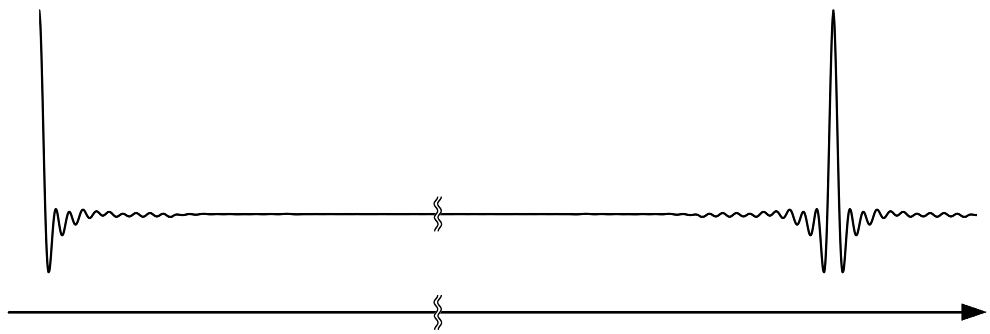

図 1: マクロな量子系がたどる典型的な時間変化

では 1 つ目の意味での逆戻りはどうでしょう。式 (13) に書いたような平衡状態 $\to$ 非平衡状態という「異常な」プロセスは、図 1でいえば非常に遠い未来に平衡状態から非平衡状態へと戻るときのプロセスに対応します。われわれが図 1の左端からスタートする状況を考えている以上、そのような異常なプロセスはわれわれが観測しているうちには決して生じないと考えられるのです。（この議論はややいい加減な部分があります。1 つ目の意味での逆戻りに対する解決は、2 つ目ほど容易ではないようです。さまざまな議論がありますが [2]、本稿ではこれ以上踏み込まないことにします。）

2.3　緩和して行きつく平衡状態をミクロから求める

ここまで、ミクロな量子力学を使っても、マクロな物質が平衡状態への緩和を理解できることを見てきました。次の興味は、落ち着く先の状態をミクロからわかるだろうか、ということです。

式 (3) で確かめた通り、落ち着く先の状態はほぼ時間平均 $\overline{A}$ といってよいでしょう。そこで時間平均を量子力学の法則を使って計算してみます。

上の（補足）でも述べた通り、量子力学によると、任意の状態はかならず系の基本となる状態（「固有状態」）$|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ たちの和で書き表せます。そこで $t=0$ での状態 $|\psi(0)\rangle$ を

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |n\rangle \tag{15}$$

のように書き表しておくと、上記（補足）のとおり $\overline{A(t)}$ は

$$\overline{A(t)} = \sum_n |c_n|^2 \langle n|\hat{A}|n\rangle \tag{16}$$

となります。

ここで少し量子力学の原理から補足をしておくべきでしょう（「量子力学の基礎」のポスターも参考にしてください）。式 (15) のように状態を固有状態の和で表すということの意味は、状態が各固有状態の「重ね合わせ」になっているということです。その重ね合わせの係数が c_n です。そして

c_n たちは必ず

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \tag{17}$$

をみたします。一方 $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ というのは、「仮に状態がちょうど固有状態 $|n\rangle$ であったとしたときの、$\hat{A}$ の値（期待値）」です。つまり式 (16) は、$\langle n|\hat{A}|n\rangle$ たちを重ね合わせの重み $|c_n|^2$ に従って平均した値になっています。

ここで $|c_n|^2$ は $t=0$ での状態に大きく依存します。ところが、マクロな物質は別々の状態からスタートしてもみな似たような平衡状態に向かうことを、私たちは知っています。（例えば、右半分がお湯で左半分が水でも、左半分がお湯で右半分が水でも、同じような状況に達することを考えてください。）そうすると、平衡状態の性質は $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ によって決まるのではないかと予想が付きます。

実は $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ の性質を調べてみると、次のことが分かります。十分粒子数が大きい物質に対しては、実はどの n に対しても $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ の値がほとんど等しいのです（固有状態熱化仮説、ETH）[7]。ほとんど等しいので、$\overline{A(t)}$ は $|c_n|^2$ による重みづけや平均に関係なく、結局その値になるわけです。

ということは、落ち着く先の $\hat{A}$ の値をミクロから調べようと思ったら、結局適当に n を選んできて $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ を計算すれば（どれを選んでもたいてい）正しい値が得られるということです。実際には本当に 1 つだけ選んでくるというのはかえって難しいのですが、ともかく原理的には、落ち着く先の $\hat{A}$ の値はこのようにして容易に求まるのです。

2.4　例外もある

以上では、どんなマクロの系も緩和し、しかもそこでの値は原理的には簡単に求まるかのように説明しました。本当は、上の議論にはいろいろな微妙な問題があります。たいていの現実的な物質系では上の議論が成り立つのですが、例えばある種の理想的な物質系では成り立たないことがあります。その成り立つ/成り立たないの微妙な境界を調べることは、近年の（そして現在も続く）マクロな量子力学の重要なトピックとなっており、そこから新しい物理が生まれる最前線となっています。

3　ミクロな系の状態遷移

2 章では、量子力学に基づいてマクロな孤立系の熱平衡化を理解することを試みました。この章では量子力学に基づいて、外部との相互作用（外部からの操作）がある場合の状態遷移の制限について考えます。第 1 章で述べた通り、この研究のモチベーションの一つは、熱力学で扱える状態（マクロな平衡状態）より一般の状態（ミクロな非平衡状態）の間の遷移について考えることでしたが、最も大きなモチベーションは「可逆な量子力学の枠組みから熱力学の不可逆性を導く」というところにあります。これは、2 章、3 章に共通する問題意識であると言えます。このように量子力学に基づいて熱力学を理解しようとしたり、それらを関係づけようとする研究は量子熱力学と呼ばれています。

[7] 正確には、n に対応するエネルギー E_n が十分近い範囲でのみ等しい。マクロな系はだいたいエネルギーが決まっているので、重ね合わさっている範囲のエネルギー E_n は（マクロな値からみれば）狭く、この範囲で $\langle n|\hat{A}|n\rangle$ たちが等しくなります。

3.1 エントロピーの定義

ミクロな系や非平衡の状態は熱力学の対象ではないので、熱力学のエントロピーを使うことができません。しかし、実はそのような系にも熱力学のエントロピーの拡張のようなものが存在していることが知られています。それが、フォン・ノイマンエントロピーというものです。これは情報理論のシャノン情報量（知らなければ気にしなくて結構です）のような形をしており（古典のミクロ系の場合には厳密に一致）系がどんな状態にいるかの情報量を表しているとも言えます。このフォン・ノイマンエントロピーはマクロ系では従来の熱力学のエントロピーと一致することが統計力学で確認されています。このことと、フォンノイマンエントロピーがミクロな系や非平衡の状態にも定義できることから、「フォンノイマンエントロピーは熱力学のエントロピーの拡張」であると言えるのです。

3.2 熱力学第二法則

第一章で示した熱力学第二法則で「(熱力学の) エントロピー」としていたものを「フォン・ノイマンエントロピー」に変えた命題を、「ミクロな系の熱力学第二法則」ということにします。これを示すために、注目系とそれに比べて十分大きい外部系を考え、それらを相互作用させて時間発展させることを考えます。この方法でこれまでに様々な研究が行われてきた結果、ミクロな系の熱力学第二法則の成立が部分的には確認されています（系に関する条件や外部の系に関する条件など、各研究ごとに異なる条件を課した上で、熱力学第二法則が導かれています)。

3.3 熱力学リソース理論

状態の遷移が可能かどうかを考える際に非常に有効な枠組みとして、リソース理論というものがあり、量子情報で広く使われています。[8]

リソース理論は「初期状態から終状態へ free な操作のみを用いて変換する時に、どれくらい Resource が必要か (/生みだされるか)」を考える枠組みです。(ただし、free な操作や Resource の定義は、リソース理論を使って何を知りたいかによって変わります。あまりイメージが湧かないと思うので、次に述べる熱力学リソース理論の例を見てなんとなく理解してもらいたいです。）

熱力学リソース理論では、free な操作を「熱浴と相互作用して時間発展する」操作とし、リソースを「外部に対して仕事をできる状態」とします。したがって熱力学リソース理論では、注目系の初期状態が熱浴にくっついて時間発展し、終状態に達する場合に外部（リソース）からどれくらい仕事をされるか（/外部にどれだけ仕事をするか）を考えていることになります。

熱力学リソース理論では、熱力学でいうエントロピーのような状態間遷移の可能性を示す関数を見つけることが目的です。このような関数の一例として Monotone というものがあります。これは状態に対して実数値を対応させる関数であり、状態 ρ から σ への遷移が可能であれば $M(\rho) \geq M(\sigma)$ を満たすというようなものです。この条件を満たす関数群を set of Monotone などといいます。多く

[8]この記事で説明する熱力学リソース理論の他にも、エンタングルメントのリソース理論やコヒーレンスのリソース理論などがあります。

の Monotone が求まるほど状態の遷移可能性が詳しくわかるので、できるだけ多くの Monotone を探して、Complete set of Monotone（下のような定義）を作ることを目指します。

Monotone, Complete set of Monotone

Monotone M : $\rho \to \sigma \Rightarrow M(\rho) \geq M(\sigma)$

Complete set of Monotone $\{M_k\}_k$: $\rho \to \sigma \Leftrightarrow \exists k M_k(\rho) \geq M_k(\sigma)$

熱力学リソース理論の研究は、少数自由度の注目系や隣り合う分子同士に相互作用がない多体系などについてなされてきましたが、隣り合う分子同士が相互作用する多体系などの現実の多体系に近いケースは計算の困難などのためにまだ研究が進んでいません。このような系についても研究が進めば、現実の多体系の状態の遷移について今よりも詳しく知ることができるようになるかもしれません。

References

[1] 清水明,　熱力学の基礎, 東京大学出版 (2007).

[2] T. Mori, T. N. Ikeda, E. Kaminishi, M. Ueda. Thermalization and prethermalization in isolated quantum systems: a theoretical overview. Journal of Physics B, 51(11), 112001 (2018).

[3] 杉田歩. 量子統計力学の基礎付けについて. 数理解析研究所講究録, 1507: 147-159 (2006).

[4] P. Reimann. Foundation of statistical mechanics under experimentally realistic conditions. Physical review letters, 101(19), 190403 (2008).

[5] P. Bocchieri, A. Loinger. Quantum recurrence theorem. Physical Review, 107(2), 337 (1957).

[6] E.Iyoda, K.Kaneko and T.Sagawa Fluctuation Theorem for Many-Body Pure Quantum States, Physical review letters, 119, 100601 (2017).

[7] G.Gour et. al The resource theory of informational nonequiliblium in thermodynamics Physics Reports 583 1-58 (2015).