Glansdorff－Prigogineの熱力学

橋爪夏樹

熱平衡から遠く離れた状態では興味ある現象が見出されるが，その実際に起る変化の向きや安定性を定めるべき，熱力学へのP. GlansdorffとI. Prigogineらの寄与を簡単に報告したい。

Prigogineらの熱力学では殆ど常に局所平衡が仮定される。混合流体の場合に書けば，この仮定はGibbs relation

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t}=\frac{1}{T}\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}-\sum_k\frac{\mu_k}{T}\frac{\partial\rho_k}{\partial t} \tag{1}$$

で表わされる。上式の右辺に〝保存則〟

$$\left.\begin{array}{ll}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\mathrm{div}(\rho\boldsymbol{v})=0, & \\ \dfrac{\partial\rho_k}{\partial t}+\mathrm{div}(\cdots)=\cdots, & \dfrac{\partial(\rho\boldsymbol{v})}{\partial t}+\mathrm{Div}(\cdots)=\cdots, \\ \dfrac{\partial(\rho u)}{\partial t}+\mathrm{div}(\cdots)=\cdots\cdots, & \end{array}\right\} \tag{2}$$

を代入することによりentropy balance equation

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t}+\mathrm{div}\left(\rho s\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{J}_q}{T}\right)=\sigma \tag{3}$$

が導かれ，エントロピー生成速度 σ の具体的な形

$$\sigma = \frac{1}{T}\sum_j J_j X_j \tag{4}$$

が定められることは良く知られている所である。これにより線型関係式

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j / T \tag{5}$$

を立て，L. Onsager の熱力学を生かす道が確立された。熱力学第2法則は〝general evolution criterion″

$$\sigma \geq 0 \tag{6}$$

として局所形に書かれる。

以上はPrigogineが1945年に公式化した所であり，また熱平衡状態に関しては Gibbs-Duhemの安定条件が知られていた。後者は局所的な形で書けばエントロピー ρs（単位体積当り）の第2変分が負または零であることをいう：

$$\delta_2(\rho s) = \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta(\rho u) - \sum_k \delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\delta\rho_k \leq 0. \tag{7}$$

熱力学の通常の計算により上式第2辺は次の形に書ける：

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta(\rho u) - \sum_k \delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\delta\rho_k = -\frac{1}{T}\left[\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 + \frac{(\alpha\delta T - \chi\alpha p)^2}{\rho\chi} + \sum_{k,l}\frac{\partial^2 q}{\partial\left(\frac{\rho_k}{\rho}\right)\partial\left(\frac{\rho_l}{\rho}\right)}\delta\left(\frac{\rho_k}{\rho}\right)\delta\left(\frac{\rho_l}{\rho}\right)\right]。 \tag{I}$$

したがって安定条件(7)は良く知られた式

$$c_v \geq 0, \quad \chi \geq 0, \quad \cdots\cdots \tag{8}$$

を与える。(7)および(I)の各辺に負または零の量$-(\rho/T)\cdot(\delta \boldsymbol{v})^2$を附け加えておいてよいことに注意しよう。安定条件(8)は第2法則から導かれるものであり，したがって evolution criterion(6)からの帰結，いわばその〝静的表現″である。

Prigogine学派はその後も不可逆過程の熱力学的研究を休みなく続けていたが，1954～1964年に(8)に対応する〝動的表現″に成功した。局所平衡を仮定すれば，(I)で変分 δ の代りに時間微分 $\partial/\partial t$ を用いてもよい：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}-\sum_k\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial\rho_k}{\partial t}-\frac{\rho}{T}\left(\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)^2$$

$$=-\frac{\rho}{T}\Big[\frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2+\frac{1}{\rho\chi}\left(\alpha\frac{\partial T}{\partial t}-\chi\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2$$

$$+\frac{1}{\rho^2}\sum_{k,l}\frac{\partial^2 g}{\partial\left(\frac{\rho_k}{\rho}\right)\partial\left(\frac{\rho_p}{\rho}\right)}\frac{\partial\rho_k}{\partial t}\frac{\partial\rho_p}{\partial t}+\left(\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)^2\Big]\,. \tag{Ⅱ}$$

ここで(7)から(8)へ移った手法を倒立させる。(8)によれば上式の右辺が負または零であることは δ を $\partial/\partial t$ としても変わらない。(Ⅱ)の左辺は〝保存則″(2)を代入することによってあらわな形が求められる：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}-\sum_k\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial\rho_k}{\partial t}-\frac{\rho}{T}\left(\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}\right)^2$$

$$=\sum_n J'_n\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{X'_n}{T}\right)+\mathrm{div}\ [\cdots]\,。 \tag{9}$$

流れ J' と力 X' は(4)に現われるものに対流 $\boldsymbol{v}$ の効果を示す項が加わったようなものである。上式を体積積分して右の発散項が境界条件によって消えるとすれば，( )は〝universal evolution criterion″

$$\sum_n J'_n\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{X_j{}'}{T}\right)\,dV\leq 0 \tag{10}$$

を与える。系の各点で安定な局所平衡が成立するとき不可逆過程の進行方向を定める。線型関係式(5)で輸送係数 L が定数となり，対流の効果が無視できる strictly linear case では，(10)は

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\sigma\ dV\leq 0 \tag{11}$$

に帰着する。これは下に有界なエントロピー生成

$$\sigma\ dV\geq 0 \tag{12}$$

が時間と共に減ることを要求するから，定常状態（(12)で不等号）を定めるエントロピー生成極小の原理が再現される。

Gibbs - Duhemの安定条件の非平衡状態への拡張は1970年に行われた。ある状態の安定性はそのまわりのゆらぎと密接に関係している。熱平衡状態のまわりのゆらぎを δ を附して表わせば A. Einsteinの式

$$W \propto \exp\left[\frac{1}{2k}\int\{\delta_2(\rho s)-\frac{\rho}{T}(\delta \boldsymbol{v})^2\}\,dV\right] \tag{13}$$

により確率分布が与えられる。これは上式の指数中の体積積分がゆらぎの大きさを測る量となっていることを示す。この大きさは(7)により上に有界である：

$$\int\{\delta_2(\rho s)-\frac{\rho}{T}(\delta \boldsymbol{v})^2\}\,dV \leq 0。 \tag{14}$$

非平衡状態のまわりのゆらぎについても上式の左辺がゆらぎの大きさを測るものと考えられる。その非平衡状態が安定なら，ゆらぎは熱力学的尺度から見るとき減衰すべきである。非振動的単調減衰と仮定すれば，

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\{\delta_2(\rho s)-\frac{\rho}{T}(\delta \boldsymbol{v})^2\}\quad dV \geq 0. \tag{15}$$

一般には振動的減衰もあるであろうから，上式は安定性の十分条件を与える。上の論法は(11)の場合と似ていることに注意されたい。数学的には Liapounoff の安定論である。安定条件(15)のあらわな形を求めるには，(7)に(I)を代入した式を時間微分する。そのとき(I)の右辺で δ の附いていない量には問題とする非平衡状態での値がとられていられている。非平衡状態が時間的に変化しているときには，その変化すなわち secular motion はゆらぎの時間変化に比べて遅いと仮定し，その時間微分を落とす。つまり δ の附いている量だけ微分すると，

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left\{\delta_2(\rho s)-\frac{\rho}{T}(\delta \boldsymbol{v})^2\right\}\right]$$

$$=-\frac{\rho}{T}\left[\frac{c_v}{T}\delta T\frac{\partial(\delta T)}{\partial t}+\cdots+\delta \boldsymbol{v}.\frac{\partial(\delta \boldsymbol{v})}{\partial t}\right]$$

(I)や(II)の証明と同じようにして上式右辺を書きかえると，

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left\{\delta_2(\rho s)-\frac{\rho}{T}(\delta \boldsymbol{v})^2\right\}\right]$$

$$=\delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial}{\partial t}\delta(\rho u)-\sum_k\delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_k-\frac{\rho}{T}\delta\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\delta\boldsymbol{v} \tag{16}$$

を得る。この式はGibbsの式(1)をゆらぎに関する量について書きあらわしたものであるから，〝excess Gibbs relation″とでも呼べばよいであろう。(1)から(3)を得た手法を繰返えして，すなわち〝保存則″(2)をゆらぎについての式に書き直して代入することにより，excess entropy balance equatinが導かれる：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left\{\delta_2(\rho_s)-\frac{\rho}{T}(\rho\boldsymbol{v})^2\right\}\right]=\sigma_{\text{excess}}+\operatorname{div}\,[\ \cdots\ ] \tag{17}$$

excess entropy production σ_{excess}の具体的な形は書かないが，対流の効果をも含んでいる。(17)を(15)に代入し，(17)の発散項は境界条件によって落ちるとすれば，安定条件

$$\sigma_{\text{excess}}\,dV\geq 0 \tag{18}$$

を得る。stricly linear caseでは上式は輸送係数Lの正値定号性（これは(6)からの帰結）から直ちに導かれる形である。

熱平衡状態は適当な熱力学ポテンシャル極小の条件から定められた。非平衡状態についても同様な性質をもつ関数を求める問題は，strictly linear caseではエントロピー生成極小の原理で定常状態について解答が与えられていた。一般に時間に依存する非平衡状態へまで拡張しょうとする努力は続けられていたが，universal evolution criterion (10)が得られると，その左辺の不完全微分形をなんらかの意味で完全微分の形に書くことにより解答の端末が得られた。Prigogine学派によるこの local potentialの方法は，彼等は(I)(II)の混合形の式

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}-\sum_k\delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial\rho_k}{\partial t}-\frac{\rho}{T}\delta\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}$$

$$= -\frac{\rho}{T}\left[\frac{c_v}{T}\delta T\frac{\partial T}{\partial t} + \cdots + \delta \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}\right. \tag{III}$$

を出発点としたが，むしろ〝exces Gibbs relation″ (16)と密接に結びついている。変分 δ を測るべき基準の非平衡状態での値に ° 印を附けることにすれば，(16)は

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left\{\delta_2(\rho_s) - \frac{\rho^\circ}{T^\circ}(\delta\boldsymbol{v})^2\right\}\right]$$

$$= \delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} - \sum_k \delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \frac{\rho^\circ}{T^\circ}\rho\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}$$

$$-\left[\delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho^\circ u^\circ)}{\partial t} - \sum_k \delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\frac{\partial \rho_k^\circ}{\partial t} - \frac{\rho^\circ}{T^\circ}\delta\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{v}^\circ}{\partial t}\right] \tag{19}$$

と書ける。上式の右辺第1行は〝保存則″ (2)により(9) と似た形に表わされる：

$$\delta\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} - \sum_k \delta\left(\frac{\rho_k}{T}\right)\frac{\partial \rho_k}{\partial t} - \frac{\rho^\circ}{T^\circ}\delta\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}$$

$$= \sum_n \mathrm{J}'_n\,\delta\left(\frac{X'_n}{T}\right) + \mathrm{div}\,[\cdots]。 \tag{20}$$

ここから先は個々の問題に応じて工夫せねばならない。例として対流が大きくて平衡状態から遠く離れてはいるが，力Xは小さく，線型関係式(5)が使える場合を考えてみよう。ただし輸送係数は基準状態での値をとるものとする。(20)の右辺第1項の対流に依らぬ項は

$$\sum_i \mathrm{J}_i\,\delta\left(\frac{X_i}{T}\right) = \sum_{i,j} \mathrm{L}^\circ_{ij}\frac{X_j}{T}\,\delta\left(\frac{X_i}{T}\right) = \delta\left[\frac{1}{2}\sum_{i,j}\mathrm{L}^\circ_{ij}\frac{X_i}{T}\frac{X_j}{T}\right] \tag{21}$$

のように，° の附く量の変分をとらぬと約束するなら完全微分のような形に書ける。上式では *Onsager* の相反定理が成立っていることに注意。相反定理が破れる場合にはまた別の工夫を要する。このようななんらかの工夫によって(20) の第１項が〝完全微分″の形

$$\sum_n J'_n \delta \left(\frac{X'_n}{T}\right) = \delta \mathscr{L}(T, T^\circ, \mu_k, \mu_k{}^\circ, \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}^\circ) \tag{22}$$

に書けたとすると，(19)は次の形になる：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left\{\delta_2(\rho_s) - \frac{\rho^\circ}{T^\circ}(\delta \boldsymbol{v})^2\right\}\right] = \mathrm{div}\,[\cdots]$$

$$+\delta\left[\mathscr{L} - \frac{1}{T}\frac{\partial(\rho^\circ u^\circ)}{\partial t} + \sum_k \frac{\mu_k}{T}\frac{\partial \rho_k{}^\circ}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\rho^\circ}{T^\circ}\frac{\partial \boldsymbol{v}^\circ}{\partial t}\right. \tag{23}$$

この式は excess entropy balance equation (17) の変形とも見られる。上式を体積積分し，右辺の発散項は境界条件によって落ちるとすれば，Glansdorff-Prigogine の安定条件(15)は

$$\delta \int \left[\mathscr{L} - \frac{1}{T}\frac{\partial(\rho^\circ u^\circ)}{\partial t} + \sum_k \frac{\mu_k}{T}\frac{\partial \rho_k^\circ}{\partial t} + \boldsymbol{v}.\frac{\rho^\circ}{T^\circ}\frac{\partial \boldsymbol{v}^\circ}{\partial t}\right] dV \geq 0 \tag{24}$$

なる変分原理を与える。上式の体積積分が local potentialであって，変分される変数とされぬ変数（ ° の附いた ）との２組を含む。変分原理(24)の Euler-Lagrange 方程式

$$\frac{\delta \mathscr{L}}{\delta(1/T)} - \frac{\partial(\rho^\circ u^\circ)}{\partial t} = 0, \quad \cdots\cdots \tag{25}$$

は附加条件 $T = T^\circ$，$\mu_k = \mu_k{}^\circ$，$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}^\circ$ の下に〝保存則″ (2)に，(22)の変形に使用した(5)のような現象論的関係式を代入し得られる〝運動方程式″を与える。このことは〝運動方程式″の解を直接に変分原理(24)から定められることを意味する。定常状態が存在する場合には，それを求めるには $\partial/\partial t$ を含む項を落しておいてよい。

Prigogine学派は，Prigogineが1945年に線型不可逆過程の熱力学を建設したとき用いた着想や方法を繰返し使うことによって，かなり熱平衡から遠い状態での熱力学を構築することに成功したように思われる。local potentialの導入法も，未だ確定された手法とはいいがたいが，非常に含蓄の深いもののように思われる。久保亮五氏や富田和久氏を中心として日本で建設された非平衡状態のゆらぎの理論との関係が明らかにされることが望まれる。

橋爪夏樹

文献；

P. Glansdorff and I. Prigogine : Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, *Wiley-Interscience*, 1971.

半導体の不安定現象

中大理工　黒　沢　達　美

半導体にある程度強い電場をかけると，時として種々の不安定性が発生する。その結果空間的な一様性が破れたり，ある種の発振（時間的な非一様性）がおこったりする。このような現象は10年ほど前から注意されるようになり，その当時の半導体分科会では半日程度もこの種の現象の発表で埋められ盛況を極めた。その後少くとも日本ではブームが去り下火になったが，本質的な意味での重要な問題がまだ残されているように思う。

この種の不安定性をひき起す原因としては，大きく分けて3つある。すなわち

(1)　いわゆる負性抵抗によるもの。

(2)　超音波（または phonon ）の増巾に起因するもの。

(3)　電子－正孔　プラズマの不安定性によるもの。

であるが，この研究会では主として(1)の負性抵抗に関連した不安定性について話しをした。

負性抵抗といわれるものの中でよく知られているのは，電流密度 J と電場 E との間の関係が図1のようになっている場合で，それぞれ N型負抵抗，S型負抵抗などと呼ばれている。[1)] N型の場合には E_1と E_2の間で一様な電場分布の状態が不安定となり，例えば E_3に相当する電圧を試料に加えると，空間電荷が発生し電場 E_h に対応する高電場領域と E_l に対応する低電場領域とに分離する。すなわち長さ l の試料に $V=E_3 l$ の電圧を加えると，

$$V=E_h l_b+E_l(l-l_h) \tag{1}$$