拡張された熱力学の最近の展開

一柳　正和（岐阜経済大学）

§1. はじめに

1970 年代から 80 年代にかけて熱力学は新しい研究対象を見つけていた。それらの内の一つは「散逸構造」と呼ばれる現象であった。この理論は、Prigogine 学派によって精力的に研究された。Prigogine の熱力学は、「局所平衡の仮定」の下で不可逆過程を熱力学的に解析することに成功した。Prigogine は Glansdorff と共にまず「一般発展規準」という法則を確立することに成功した。この法則によって不可逆過程の熱力学に於て Entropy と Entropy Production の役割がどのようなものであるかが明瞭に解析された。Minimum Entropy Production によって非平衡定常状態が特徴付けられる系の重要性がこの理論によってはっきりしてきた[1]。

「局所平衡の仮定」を乗り越えた不可逆過程の熱力学を構築する試みも多くなされた。その一つが Prigogine と Nicolis による「散逸構造」の熱力学である。彼らの反応拡散方程式は、局所的な balance 方程式の形式にまとめられる熱力学的な示量変数として化学反応に特徴的な量に関するものであり、熱平衡状態から遠く離れた非平衡状態を記述するとされた。これらの熱力学的変数は、局所平衡理論で用いられてきた変数と異なり本質的に非保存量である。この理論では、一般には示量変数の非線型関数と仮定された source terms が重要な概念になっている。Prigogine-Nicolis 理論は、化学反応系の巨視的特徴を具体的に反映しており非線型微分方程式で記述される多くの分岐現象などの解析に力を発揮してきた。

この方法に類似するもう一つの方法論が、1980 年代に盛んになった「拡張された不可逆過程の熱力学」である[2]。この理論は、散逸的な流束が示量的である現象の熱力学である。Entropy は、示量的熱力学量の関数である限り示量的散逸流束の関数であっても論理的にはよいはずである。問題は、どのような原理の下に閉じた（巨視的情報だけの）理論が構築できるかにある。この立場から Entropy と Entropy Production の概念を一般化し、過渡現象の熱力学を考察したのは、Sugita[3]，Nettleton[4]，Onsager-Machlup [5] らであった。この報告では、この方法論の最近の展開について簡単に整理することにした。

§2. 熱力学の方向

熱力学第2法則は、準静的過程を利用して表現すると

$$dS = d'Q/T$$

である。$d'Q$ は外部から系に供給された熱であり、T は外系の温度である。Entropy S は系の内部に措定されている individual motions の情報であるが、この法則により Entropy の準静的過程における変化は外部系の情報を用いて表現されるのである。

Entropy が保存的示量 $\{\alpha_i;\ i=1,2,\cdots,f\}$ （この変数の空間を Gibbs 空間と呼ぶ）の関数とするとき、第２法則は

$$dS = \sum X_i \cdot d\alpha_i$$

と書ける。さらにここで、Entropy differential は、Gibbs 空間で "exact form" であることが要請される[6]。これが、Gibbs の関係式である。この関係式の一つの帰結は

$$dS/dt = \sum X_i \cdot J_i, \qquad (J = d\alpha/dt)$$

である。系の内部で生成される Entropy Production, dS/dt, が系の境界面を通過する散逸流束 J_i （すなわち、外部から制御できる散逸流束）とそれを生み出している熱力学的力 X_i を用いて表すことができる。この式の右辺の量は外系に現れた Joule 熱である。

古い教科書には、$d'Q$ を『可逆熱』と記しているものがあるがこれは正しくない。例えば、シリンダ内に閉じ込められた気体の膨張を考えると気体の行なう仕事は pdV であるが、ピストンと容器の壁の間に摩擦があって γdV の仕事が消えていく。この様な場合には外系から供給される熱 $d'Q_e$ (= $dU + dW$) と系の温度 T を結び付ける公式は

$$dS = (d'Q_e + \gamma dV)/T = d'Q/T$$

である。特に、断熱膨張の場合には

$$dS = \gamma dV/T \geqq 0 \qquad \text{（断熱過程）}$$

である。

供給される熱の他に γdV を持ち込む意味でこの公式に現れた $d'Q$ は思考実験的な概念である。この点を強調するために別の例を考察しておこう。気体の高速流動の基本式は

$$\frac{dU}{dt} + p\frac{dV}{dt} = \frac{d'Q_e}{dt} + \frac{1}{\rho}\Phi$$

である（Lamb の教科書）。U は内部 Energy, Φ は Rayleigh の Dissipation Function である。従ってこの基本式は、

$$\frac{d'Q}{dt} = \frac{d'Q_e}{dt} + \frac{1}{\rho}\Phi = T\frac{dS}{dt}$$

と書ける。ここで熱伝導は $d'Q_e$ に帰属する概念であることに注意しなければならない。特に、断熱的なら Entropy Production は

$$\frac{dS}{dt} = \frac{T}{\rho}\Phi$$

に等しい。

熱力学第２法則は

$$dS = d'Q/T + dN, \qquad dN \geqq 0 \qquad \text{（Clausius の不等式）}$$

と表現する方が本来の形式である。ここでは、dN がどのような物理量であるかが分析の対象になる。Prigogine 学派の記号を用いると

$$d_eS = d'Q/T,\quad d_iS = dN$$

である。d_eS から演繹される不等式から「一般発展規準」が導かれ、d_iS の具体的分析が「散逸構造」の理論である。dN/dt は系の内部で不可逆的に生成される Entropy Production であり、過渡現象を特徴付ける物理量である。

これに対して、拡張された不可逆過程の熱力学（Extended Irreversible Thermodynamics = EIT）では、dN の中に外部から制御できる部分が潜んでいることに思いを巡らす。つまり、Entropy の定義を一般化し第２法則を

$$dS' = \{ d'Q/T + d(?) \} + dN',\quad dN' \geqq 0$$

と解釈したいのである。これが熱力学であるためには、右辺の { d'Q/T + d(?) } の部分は Gibbs の関係式に習って ”Extended Gibbs Space” において ”exact form” であることが要請される[7]。その理由は、外部から制御できる量は熱力学的あるとしたいからである。

［例１：Onsager-Machlup 理論[5]］

Onsager-Machlup 理論においては、Extended Entropy S' は

$$S' = S'[\alpha, J],\quad (J = d\alpha/dt:\ \text{散逸的流束})$$

で与えられる。この理論での Entropy Production P は

$$P = \Sigma J_i \cdot \xi_i,\quad \xi = dS'/d\alpha + d\,(dS'/d(J))\,/dt$$

に等しい。線型の現象論的関係式は

$$J_k = \Sigma L_{ki} \cdot \xi_i$$

である。輸送係数 L_{ik} は Onsager の相反関係式を満たす。

この理論によると、現象論的関係式は

$$R d\alpha/dt + s\alpha + m d^2\alpha/dt^2 = 0$$

という電信方程式になる。ある種の過渡現象が線型熱力学の枠組に収まるのである。

［例２：Extended Gibbs Relations］

Nettleton, Jou, Lebon[8] 達は散逸的流束を熱流や stress tensor に選んで非平衡現象の解析を試みている。彼らの理論の特徴は、Extended Gibbs Space で Extended Entropy が

$$\delta S' = \Sigma X_i \cdot \delta\alpha_i + \Sigma Y_i \cdot \delta J_i$$

の形式の Extended Gibbs Relation を満たすことを要請するところにある。この形式は、”exact form” でなければならないと主張する。

Extended Gibbs Relation を例示しておこう。Jou 達の出発点は

$$dS' = dU/T + p/T \cdot dV + \Sigma(\mu_n - \mu_i)/T \cdot dy_i - \Sigma \gamma_{ik} J_i \cdot dJ_k$$

である。ここで、温度や圧力、係数γ等は右辺が "exact" であるという条件から決められる熱力学的変数である。

§3. 局所平衡の仮定と Balance 方程式

(3-1) Zubarev の方法

示量変数の一般的表式は

$$\alpha(t) = \int dV \rho(r,t) a(r,t)$$

と

$$\frac{d}{dt}\alpha(t) = \int dV \frac{\partial}{\partial t}(\rho a)$$

$$= - \int d\Sigma \cdot J(r,t) + \int dV \sigma(r,t)$$

である。$\rho(r,t)$ は質量密度である。$J(r,t)$ は系の境界を通過していく散逸流束であり、$\sigma(r,t)$ は Source Terms である。変数$\alpha(t)$ が保存量であるときには$\sigma=0$ である（外場を考えないとき）。

Balance 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho a) + \nabla J = \sigma$$

と書かれる。

局所平衡の仮定を用いるときには、示量変数α_i は保存量（従って、$\sigma_i(r,t)=0$；この空間を Gibbs Space と呼ぶ）である熱力学的変数が選ばれる。系の Entropy S は

$$S[\alpha] = \int dV \rho(r,t) s(r,t)$$

で与えられる。ここで Entropy 密度は

$$s(r,t) = s[a_i(r,t)], \qquad (\sigma_i = 0)$$

で与えられると仮定する。Entropy の関数形を決めるとき Gibbs の関係式

$$\delta s(r,t) = \Sigma A_i(r,t) \cdot \delta a_i(r,t)$$

が用いられる。ここで、

$$A_i(r,t) = \delta S / \delta a_i(r,t)$$

である。このことは、$\delta s(r,t)$ が Gibbs Space で exact differential form であることと同等である。

Gibbs の関係式を仮定すると Entropy の Balance 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \nabla J_S(r,t) = \sigma_S(r,t)$$

の形式にまとめることができる。Entropy 流束 $J_S(r,t)$ と Entropy 生成速度 $\sigma_S(r,t)$

は次のように与えられる：

$$J_S(r,t) = \Sigma A_i(r,t)\cdot J_i(r,t)$$

$$\sigma_S(r,t) = \Sigma X_i(r,t)\cdot J_i(r,t), \qquad (X(r,t) = \nabla A(r,t))$$

Entropy 生成速度は散逸流束を駆動する熱力学的力 $X_i(r,t)$ と散逸流束 $J_i(r,t)$ の積で表される Joule 熱／T に等しい。ここに現れた散逸流束は境界条件によって巨視的に制御される量である。Zubarev[9] の教科書に書かれている Entropy 生成速度の表式は上に与えたものである。

(3-2) 非保存量の導入　(Prigogine-Nicolis の場合)

非保存的な示量変数が存在する開放系の場合には、Balance 方程式の右辺に現れた Source Terms $\sigma_i(r,t)$ の分析をしておかなければならない。Prigogine と Nicolis の散逸構造の理論においては、Source terms σ_i は非保存的変数の汎関数である場合が解析された：

$$\sigma_i(r,t) = F_i[b_k(r,t)]$$

ここで、非保存的な示量変数を

$$\beta_i(t) = \int dV \rho(r,t) b_i(r,t)$$

と置いた。一方、散逸流束 $J_i(r,t)$ の方は、線型の現象論的関係式（例えば、Fick's Law）を満たしているとした。

Prigogine 達は、Entropy 密度に関して何も述べていない。その理由は、局所平衡の仮定が破綻する領域に属する非平衡現象を扱っているからである。

(3-3) Gibbs Relation の拡張の試み

Entropy 密度 $s(r,t)$ が保存量だけでなく非保存量にも依存するとしても、Entropy の示量的性質を損なうことはない。それ故、次のような仮定を用いることもできる：

$$s'(r,t) = s'[a_k(r,t);b_i(r,t)]$$

更に、Gibbs の関係式を拡張して

$$\delta s'(r,t) = \Sigma A_i(r,t)\cdot\delta a_k(r,t) + \Sigma B_i(r,t)\cdot\delta b_i(r,t),$$

$$A(r,t) = \delta S'(t)/\delta a(r,t), \qquad B(r,t) = \delta S'(t)/\delta b(r,t)$$

と仮定する。

この形式は、$b_i(r,t)$ を特定しないと先に進めない。しかし、Prigogine 達の理論の枠組では局所平衡の理論と見なしてもよさそうである。一般論に従って Entropy 流束などを求めてみると

$$J_S(r,t) = \Sigma A_k(r,t)\cdot J_k(r,t) + \Sigma B_i(r,t)\cdot J'_i(r,t),$$

$$\sigma_S(r,t) = \Sigma \nabla A_k(r,t)\cdot J_k(r,t) + \Sigma \nabla B_i(r,t)\cdot J'_i(r,t) + \Sigma B_i(r,t)\cdot \sigma'_i(r,t),$$

となることが分かる。$J'(r,t)$ は非保存量に関する散逸流束である；

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho b_i) + \nabla J'_i(r,t) = \sigma'_i(r,t)$$

Entropy 生成速度 $\sigma_S(r,t)$ は、散逸流束に関する Joule 熱型の効果と非保存量の Source Terms に関係する効果からなる。化学反応系の場合のように境界条件によって総ての散逸流束が消滅している場合の Entropy 生成速度は Source Terms の効果だけを取り込んでいる。従って、この場合には熱力学第２法則から

$$\Sigma B_i(r,t)\cdot\sigma'_i(r,t) \geqq 0$$

が満たされているときには自発的な化学反応が進行すると結論される。

§4. Extended Irreversible Thermodynamics

非保存的な示量変数として保存量に関係した散逸流束 $J_k(r,t)$ を選ぶこともできる。この場合には、散逸流束密度を

$$J_k(r,t) = \rho(r,t) j_k(r,t)$$

と定義する。この変数に対しても Balance 方程式を書くことができる：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho j) + \nabla\cdot G(r,t) = \Xi(r,t)$$

$G(r,t)$ は系の境界面を通過する流束であるが、保存量に関する散逸流束と異なる概念であるから何時でも外部から制御できる量であるとは限らない。したがって、この方程式のたて方は単に形式的なものである。

Netlleton や Jou-Lebon 等は、次の仮定に基づいた<u>熱力学</u>を展開した。先ず第１に Entropy 密度を

$$s'(r,t) = s'[a_k(r,t); j_k(r,t)]$$

と仮定する。Entropy が散逸流束にも依存しているとするところが従来の熱力学の枠組を越えている。$s'(r,t)$ を generalized entropy と呼ぶ。s' の関数形を決めるために彼等は <u>Extended Gibbs relation</u>

$$\delta s'(r,t) = \Sigma A_k(r,t)\cdot\delta a_k(r,t) + \Sigma Y_i(r,t)\cdot\delta j_i(r,t)$$

を措定した。ただし、係数 $A_k(r,t)$ は上で用いたものと同一であるが

$$Y_i(r,t) = \delta S'(t)/\delta j_i(r,t)$$

とした。

Extended Gibbs Relation を認めるときには、Entropy の Balance 方程式から

$$J_S(r,t) = \Sigma A_k(r,t)\cdot\rho(r,t) j_k(r,t) + \Sigma Y_i(r,t)\cdot G_i(r,t)$$

と

$$P(t) = \Sigma\int dV\rho\, j_k(r,t)\,(\nabla A_k + \frac{\partial}{\partial t}Y_i) + \Sigma\int d\Sigma\, Y_i\cdot G_i$$

が得られる。ここでは、係数 $Y_i(r,t)$ が散逸流束 $j_i(r,t)$ の１次斉次関数であると置い

た。これは Entropy 関数の時間反転の Parity からの要請である。この仮定が許されるか否かは観察している系の性質（特に、境界条件の設定）に強く依存していることである。最後の式から、一般化された熱力学的力が

$$\xi(r,t) = \nabla A(r,t) + \frac{\partial}{\partial t}B(r,t)$$

で与えられることが分かる。

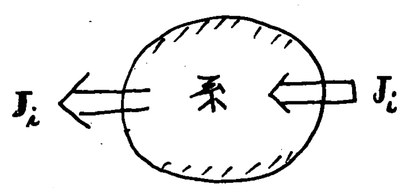
線型の現象論的関係式は輸送係数を用いて

$$\rho j_i(r,t) = \sum L_{ik}\xi_k(r,t)$$

と書くことになる。かくして Onsager-Machlup 理論の局所形式が得られた。

Extended Gibbs Relation とはどんなものかを考察して見よう。Gibbs Relation は準静的過程を用いるときの d'Q/T の項の一般化であった。つまり、Entropy Differential δS が "exact form"（S＝状態関数）であるということであった。Jou 達の主張するところによると、開放系の Extended Entropy S'(t) も Extended Gibbs Space では拡張された意味での状態関数になっていることになる。

彼等の理論においては、散逸流束は熱流の様に外系より境界面を通って注入される流束が選ばれる。特別の場合には、右図の様に J_i＝一定（従って、$\sigma_i = \Xi_i = 0$）の境界条件の下にある系が考察の対象である。従って、過渡現象を扱うことができない。



この様な非平衡定常状態は熱平衡状態の１つの拡張であり、Extended Gibbs Relation を局所平衡の仮定を越えるものとして措定した熱力学を構築することが可能であるに違いない。一方、Nettleton 等[10] は $\Xi_i(r,t) \neq 0$ の系に対しても Extended Gibbs Relation を措定して散逸流束が減衰する現象を扱う熱力学を提案している。この節で述べたことは彼等の方法を筆者の方法論で書き直したものである。

§5. Flux Relaxation（過渡現象）の解析

Extended Gibbs Relation と Exact Entropy Differential を結び付けて拡張された熱力学を定式化することには§4 で述べた困難が伴う。しかしながら、Onsager-Machlup 理論い従って電信方程式が熱力学的に導け絶縁体の熱波の存在がこの方程式によって説明されることから Entended Entropy という概念の有効性は（ある程度まで）保証されるであろう。筆者は B.C.Eu（McGill）と共に "exact form" という概念を用いない EIT の定式

化を行なった。この節では、我々の理論の基本的な部分を簡単に説明する。

先ず、従来の Gibbs Space（保存的示量変数の空間）を用いる熱力学の枠組の特徴について述べておこう。Gibbs の関係式を措定するこの枠組では、Entropy Production P[α; $\dot{\alpha}$] は形式的には

$$P = dS/dt = X\dot{\alpha} \geqq 0$$

と表される。Onsager の熱力学では熱力学的力 X と流束 α_i の間に線型の現象論的関係式が成り立つとして Entropy Production を熱力学的（巨視的）変数を用いて表すことができた。措定されている現象論的関係式は本質的には示量変数の時間に関する1階微分方程式

$$s\alpha + R\dot{\alpha} = 0$$

である。しかしながら、d^2S/dt^2 の符号は Gibbs 変数とそれらの時間微分の情報だけから演繹することはできない。Entropy の時間に関する２階以上の微分には微視的レベル（力学）の情報が顔を出しているのである。

一方、Flux Relaxation は上の関係式で記述される現象よりも短い時間スケールに現れる現象と位置付けることができ、$d^2\alpha/dt^2$ の情報を必要とする。§2 で述べたように、熱力学的力の定義を拡張することによって現象論的関係式は

$$s\alpha + R\dot{\alpha} + m\ddot{\alpha} = 0$$

と書き換えることができる。$m \neq 0$ である限り、この方程式は Flux Relaxation を記述する。この構成方程式は次の変換に関して不変である：

$$R \rightarrow \lambda R, \quad m \rightarrow \lambda^2 m, \quad t \rightarrow \lambda t \quad (\lambda \downarrow 0)$$

つまり、Extended Gibbs Relation を認めるなら巨視的レベルの変数（Extended Gibbs Space）だけで過渡現象を記述することができるのである。このことはすでに§4 で述べた。大切な点はこの理論によって解析することのできる現象は Prigogine-Nicolis 理論によって扱われる現象とは異なるグループに属することである。Prigogine-Nicolis 理論は Source Terms の解析によって組み立てられている。

この様にして Extended Entropy の時間に関する１階微分（Extended Entropy Production）までは、巨視的変数に関する情報のみを用いて熱力学の手法で解析することができる。２階以上の微分には『力学』的情報が顔を出す。

§4 で整理した Entropy Flux と Entropy Production を同定する方法は決して一意的なものではない。散逸流束の Balance 方程式に現れた Source Terms の効果を強調する形式にまとめると次のようになる：

$$J_S(r,t) = \sum A_k(r,t)\cdot\rho(r,t)j_k(r,t) + \sum Y_i(r,t)\cdot G_i(r,t),$$

$$P(t) = \sum\int dV\rho\, j_k(r,t)\cdot\nabla A_k(r,t) + \sum\int dV\nabla Y_i(r,t)\cdot G_i(r,t)$$
$$+ \sum\int dV Y_i(r,t)\cdot \Xi_i(r,t).$$

散逸流束の緩和過程に関係する Source Terms $\Xi_i(r,t)$ は、系の Entropy Production

に寄与する。Nicolis-Prigogine 理論の場合のように $\Xi_i(r,t)$ は散逸流束の関数となるであろう：

$$\Xi(r,t) = F[\rho j(r,t)].$$

Entropy Flux は、Flux の Flux（高次の Fluxes） G_i もまた示量変数となるときに限って示量的である。従って、この形式が selfconsistent であるためには高次の Fluxes が示量的でなければならない。つまり、

$$G_i(r,t) = \rho(r,t) g_i(r,t)$$

によって高次の Flux 密度 $g_i(r,t)$ が定義されなければならない。その結果、一般論に従って Entropy はこれらの示量的流束を全てを独立変数に持つように一般化しておかなければならない：

$$\begin{aligned}\rho s(r,t) &= \rho s[a(r,t);j(r,t);g(r,t);\cdots] \\ &= \rho s[a(r,t);\phi(r,t)].\end{aligned}$$

ここで、

$$\phi(r,t) = \{j_i(r,t);g_i(r,t);\cdots\}$$

は<u>示量的散逸流束</u>の全てを含むとする。この様な Entropy を Generalized Entropy と呼ぶことにする。さらに、高次の Flux に対する Balance 方程式が構成されると見なさなければならない。高次の Flux 密度を熱力学的独立変数と選ぶことにより、考察する非平衡現象の時間スケールはより fine grained なものになっていくことはいうまでもない。

ここで用いた示量変数のくみ $\phi(r,t)$ は、Nicolis-Prigogine 理論の変数 $b(r,t)$ とは異なる概念であることに注意しておこう。その違いは考察している系に課せられる境界条件に具体的に関係している。

問題は、この様に一般化された Entropy に対しても <u>exact form としてのGeneralized Gibbs Relation</u>

$$\delta s(r,t) = \Sigma A(r,t)\cdot\delta a(r,t) + \Sigma \Phi(r,t)\cdot\delta\phi(r,t)$$

を措定することが出来るかどうかである。ここで、係数 $A(r,t)$, $\Phi(r,t)$ は Entropy の微分と関係している。

この問題に答えるためには n 次の散逸流束までが示量的であるような境界条件の下にある系について考察すればよい。上に示したように、Entropy Flux と Entropy Production には $G(r,t)$ が顔を出してきたように（n+1）次の散逸流束が現れるがこの量はもはや示量的でない。つまり、熱力学的でない変数がこれらの表式には必ず現れざるを得ないのである。示量的でない変数が現れたということは、この形式はより fine な階層の『力学的』情報を必要としているということに他ならない。このことは、一つの論理的矛盾である。この矛盾の根源が何処にあったかというと "Gibbs Relation" を措定したことである。

拡張された不可逆過程の熱力学を構築するとき、Gibbs の関係式に根拠を求めるだけでは不十分なのである。

§6. dN の統計力学

前節で分析したことから保存量でない熱力学的変数を独立変数にとる「熱力学」には『力学的』情報が忍び込むことが分かった。このことは熱力学第２法則にいう不可逆性と統計力学でいう不可逆性の本質的相違に関係している。この絡みは熱力学的 Entropy（拡張された意味での Gibbs の関係式を満たす）と統計力学的 Entropy の区別と関連性の分析から知ることが出来る。

先ず、統計力学から始める。開放系の密度行列を $\rho(t)$ とする。運動方程式は

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = C[\rho(t)] \qquad \text{(contracted or dynamical semi-group law)}$$

とする。右辺は、collision term であり、適当なモデルによって書かれているとする。巨視的な変数として

$$\mathrm{Tr}A_i C[\rho(t)] = 0 \qquad \text{(collision invariants)}$$

を選ぶことにする。したがって、<u>Extended Gibbs Variables</u> は

$$\alpha(t) = \mathrm{Tr}\rho(t)A$$

$$\dot{\alpha}(t) = \mathrm{Tr}\rho(t)[\, iH, A\,] \qquad (H：系のHamiltonian)$$

である。

これらを条件にする Maximum-Entropy-Procedure[11] によって非平衡密度行列 $\rho_c(t)$ を求めると

$$\rho_c(t) = \exp\left[\Sigma X_i(t)\cdot A_i + \Sigma Y_i(t)\cdot[\, iH, A_i\,] - F(t)\right]$$

である。$F(t)$ は規格化定数である（$\mathrm{Tr}\rho_c(t) = 1$）。この密度行列を用いると

$$\mathrm{Tr}\rho_c(t)A = \alpha(t)$$

$$\mathrm{Tr}\rho_c(t)[\, iH, A\,] = \dot{\alpha}(t)$$

と書くことができる。定義から Extended Gibbs Relation を満たす熱力学的 Entropy は

$$S^{(c)}(t) = -\mathrm{Tr}\rho(t)\log\rho_c(t) = -\mathrm{Tr}\rho_c(t)\log\rho_c(t) \qquad (k_B=1)$$

であることが分かる。この Entropy は統計力学的 Entropy

$$S(t) = -\mathrm{Tr}\rho(t)\log\rho(t)$$

と明かに異なる概念である。

我々が知りたいのはこれら２つの概念の相互関連性である。２つを結び付ける関係式は

$$S^{(c)}(t) = S(t) + S[\rho(t) \mid \rho_c(t)]$$

である。ここで

$$S[\rho(t) \mid \rho_c(t)] = \mathrm{Tr}\rho(t)[\, \log\rho(t) - \log\rho_c(t)\,] \geqq 0$$

は Relative Entropy[12] と呼ばれる量であり、密度行列で記述される２つの巨視的状態のエントロピー的距離を測る測度である。Relative Entropy $S[\rho(t) \mid \rho_c(t)]$ は非負の量であるから

$$S^{(c)}(t) \geqq S(t)$$

が成り立つ。熱力学的 Entropy の方が統計力学的 Entropy よりも常に大きい。後者の方がより多くの力学的情報を運ぶからである。

$\rho(t)$ が Dynamical Semi-group Law を満たすことから

$$\frac{d}{dt}S(t) \geqq 0 \quad (\text{H 定理の意味での不可逆性})$$

が導かれる。

第３の Entropy を定義することができる：

$$\begin{aligned} S^{(th)}(t) &= -\,\mathrm{Tr}\,\rho_c(t)\log\rho(t) \\ &= S^{(c)}(t) + S[\rho_c(t) \mid \rho(t)]. \end{aligned}$$

ここで Relative Entropy $S[\rho_c(t) \mid \rho(t)]$ の非負性から

$$S^{(th)}(t) \geqq S^{(c)}(t)$$

が導かれる。Maximum-Entropy-Procedure によって求められる "Entropy" $S^{(c)}(t)$ よりも $S^{(th)}(t)$ の方が大きい。

何れを非平衡 Entropy と呼ぶかが論理の分れ道である。我々の主張は、$S^{(th)}(t)$ を非平衡 Entropy とする立場である。§2 で考察した事から

$$d_eS \rightarrow dS^{(c)} \quad (\because \text{Generalized Gibbs Relation})$$

が云えるから、Clausius の dN' は

$$dN' = dS[\rho_c(t) \mid \rho(t)] \geqq 0$$

と置くことができる。dN' は２つの熱力学的状態に関する量であり "not exact form" である。

非平衡 Entropy と統計力学的 Entropy の関係は

$$S^{(th)}(t) = S(t) + S[\rho_c(t) \mid \rho(t)] + S[\rho(t) \mid \rho_c(t)]$$

である。

§7. まとめ

局所平衡の仮定を用いて非平衡過程のあるクラスの現象が解析できることは確かである。我々は、この次に来る熱力学的理論を模索しているのである。非保存量に関する非線型微分方程式を用いて記述される Nicolis-Prigogine 理論はこの目的に沿ったものであったが、熱力学第２法則との関連性が付けられない。

EIT (Extended Irreversible Thermodynamics) は、文字どおり熱力学的に過渡現象のような非平衡過程を記述することを目指した理論である。Authors によって "EIT" の解釈の違いがあるが、そのことの理由も次第に明確にされつつある。筆者の主張は、熱力学的意味での不可逆性と微視的な（例えば、Boltzmann 方程式）階層での不可逆性とは厳密に区別されるべきであると云うことである。状態変化を記述する『時間』には多層的な階

層があると考えられよう。Macro と Micro の『時間』（何れも、1次元連続体である）を区別したいのである。そのことが具体化されると考えられる概念として『不可逆現象』を位置づけたいのである。従来の熱力学では Entropy とその時間微分のみを考察してきた。EIT は Entropy の時間に関する2階微分まで含めた枠組になっている。系の置かれている境界条件（つまり、外系との相互作用の理想化）と観察対象に固有の時間スケールによって決る現象論を目指しているのである。Entropy 自体の高階微分は、より微視的な階層の情報を含んでいる。従って、この方法論が鍛え上げられたならば、熱力学の概念から Mesoscopic 現象に接近することもできるのではないだろうか。

文献

1] I. Prigogine, Thermodynamnics of Irreversible Processes (Wiley 1961)
P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics of Stracture, Stability and Fluctuations (Wiley, 1971)
G. Nicolis and I. Prigogine, Self-organization in Nonequilibrium Systems (Wiley, 1977)
2] D. Jou, Casas-Vazquez and G. Lebon, (1)Rep. Prog. Phys. 51(1988)1105.
(2)J. Non-Equilib. Thermodyn. 17(1992)383.
3] 杉田元宣：『過渡現象の熱力学』（岩波書店 1952 ）
4] R.E. Nettleton, Phys. Fluids 3(1959)256; 3(1960)216; 4(1961)74; 5(1962)687.
5] S. Machlup and L. Onsager, Phys. Rev. 91(1953)1512.
6] M. Chen and B.C. Eu, J. Math. Phys. 34(1993)3012.
B.C. Eu, Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics (Wiley, 1992)
7] B.C. Eu, in "Statistical Physics and Thermodynamics of Nonlinear Nonequilibrium Systems (ed. W.Ebeling and W. Muschik, World Science, '93)
8] [2] の Jou 達の Review
9] Zubarev の教科書
10] R.E. Nettleton, Phys. Rev A42(1990)4622; J. Phys. A22(1989)5281.
11] W.T. Grandy, Jr., Phys. Rep. 62(1980)175.