

定常状態熱力学

佐々真一¹、田崎 晴明²

1 はじめに

「流れる水は凍りにくいのか？」という問は、ティータイムの話題の定番かもしれないが、物理の教科書で正解を読んだという人はいないだろう。

科学の問題としては、水が「流れる」という新しい状況で、平衡状態の相図がどのように変化するかを調べようということだ。平衡から外れた系の温度をどう定義すべきかはかならずしも明らかではないが、少なくとも温度計などで温度を測定しながら実験を行えば、何らかの相図を得ることができるだろう。さらに、この相図の性質を理解するために、物質の諸性質を測定することを考える。非平衡条件下の圧縮率や熱容量の定義には工夫が必要だろうが、試行錯誤によって、「流れ」のある非平衡定常状態における物質の性質のデータを蓄積することができるはずだ。しかし、今のところ、このようなデータが豊富にあるわけではない。非平衡状態で物性の変化は深く吟味されてこなかったといつてよいだろう。

一方、平衡系については、物質の諸性質についての膨大なデータが蓄積されている。しかも、それらは、熱力学という美しい枠組みのなかで体系的に整理されている。熱力学は、あらゆる平衡系において定量的に厳密に成り立ち、一見無関係な物理量の間に深い関係があること、系の相図には厳しい制約があること、などを教えてくれる。さらに、熱力学は、実用上有用だというだけでなく、統計力学や量子論を生み出すための理論的基盤にさえなった。

「流れる水」をはじめとする非平衡系には、残念ながら、既存の熱力学は適用できない。しかし、茫漠たる「非平衡」の世界のなかで、マクロな時間変化のない非平衡定常状態に視野をかざれば、もしかしたら、平衡の熱力学に類似した体系がありうるかもしれない。もしそのような体系があれば、非平衡定常系でも、諸物理量のデータを体系的に整理し、種々の予言を行なうことができるようになるだろう。より一般に、非平衡現象についての新しい視点が生まれ、将来の非平衡統計力学の構築のための基盤が得られることが期待できる。実に「うまい話」である。

「定常状態熱力学」(steady state thermodynamics, SST) に関するわれわれの研究は、まさに、このような「うまい話」がありうるか、という問いを問いつめるところから始まる。実験データの蓄積がない状況で新しい理論的枠組みをつくるとすれば、理論的整合性を何よりも重視しなくてはならない。内部矛盾がなく、かつ、(力学や電磁気学といった) 既存の物理と整合するように、熱力学を非平衡定常系に拡張したい。そのような拡張が可能で、しかも、一意的であれば、それが求める理論の有望な候補になるだろう。さらに、理論から得られる定量的で非自明な予言を実験で確認できれば、「うまい話」が現実にあるということになる。逆に理論の予言が実験で否定されれば、「うまい話」はなかった、という事実を受け入れるしかない。

研究会では、定常的な熱伝導のある系を例にとって、熱力学の拡張と、そこから導かれる新しい予言について解説した。それらの内容は、すでに preprint [1] として公表されている。理論の詳細は preprint にゆずり、この報告では、むしろ、SST の背景に重点をおいた解説を試みる。

¹ 東大総合文化研究科、sasa@jiro.c.u-tokyo.ac.jp, <http://dbs.c.u-tokyo.ac.jp/~sasa/sasa/>

² 学習院大理、hal.tasaki@gakushuin.ac.jp, <http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/>

2 SST 以前 — 非平衡統計力学

動的臨界現象の研究では、熱伝導率や粘性係数といった輸送特性の臨界点近傍でのふるまいが議論されてきた [2]。これらは、厳密に言えば、非平衡定常状態での臨界現象とみるべきである。たしかに、線形非平衡領域に限るなら、平衡状態のゆらぎの時間相関によって輸送係数を書き表すことができるので、非平衡性による物性の変化ということを意識する必要はない。しかし、一般には、系が平衡から外れれば臨界点は平衡での値からずれる。よって、平衡の近くに限定されない領域で、動的臨界現象の精密な議論をするならば、平衡状態のまわりのゆらぎに帰着できない側面を考慮にいれなければならないはずだ。

このような試みの代表的な研究は、現象論的な動的モデルを解析し、臨界点の移動を議論した Onuki-Kawasaki の理論 [3] であろう。この場合、解析された「現象論的な動的モデル」は平衡状態の揺らぎの性質から決められたものであり、平衡の近くに限定されない非平衡定常状態を研究するモデルとして妥当であるかどうか³ はわからない。

また、臨界点の近くではなく平衡から離れたところでの熱力学的量の変化に関しては、非線形射影演算子法による Kawasaki-Gunton の研究がある [5]。彼らは、ずり流動定常状態での圧力が異方的になることを定量的に議論し、その圧力がずり速度に関して非解析的に振舞うことを示した。Liouville 方程式を出発点にとる非線形射影演算子の方法という形式的な理論を用いながらも、定性的に新しい定量的な結論を導いているのは驚きである。しかしながら、普遍的な部分と物質の個性の分離が膨大な計算の蔭に隠れて分かりにくい。例えば、分子間相互作用の反映の仕方が明示的ではないように思える。

Kawasaki-Gunton も Onuki-Kawasaki も 70 年代の研究である。これらの理論は、同じ方針を保ったまま拡張されたが、本質的な困難は抱えたままである。ミクロレベルからからまともに考察するのは非常に難しい問題であることがわかる。

SST が期待する「うまい話し」とは、一旦ミクロなことを忘れ、現実存在する非平衡状態での物性変化をうまく特徴づける物理量があって、通常の熱力学の拡張によって他の変数と絡んでくることを期待することだともいえる。

3 SST 以前 — 非平衡熱力学

当然予想されるように、熱力学を非平衡定常状態に適用できるように拡張しようとした研究は少なくない。論文の中でそういった可能性に触れている程度のもので数えることにすると、リストをつくることさえ不可能であろう。

単行書まで書かれている代表的な試みとして、Jou [6], Eu [7], Keizer [8] らによるものを挙げることができる。とくに Jou は、みずからの試みを ‘extended thermodynamics’ とよび、精力的に論文、レビュー、本をかき、熱力学を拡張する研究の第一人者とみなされている。

たしかに、われわれが議論する SST には、Jou の extended thermodynamics と（少なくとも表面的には）類似する部分が多分にある。たとえば、熱力学等式を微分形式で表現すると、みかけ上きわめて似たものになる。実際、Jou の基本的アイデアは、熱力学変数に flux を加えることにあるので、SST と形式的に類似してくるのは当然のことなのである。

³ 保存則（粒子数保存やエネルギー保存）のある系の非平衡定常状態では、（ずり速度など非平衡の度合いの 2 乗の寄与から）保存量のゆらぎにべき的にゆっくりと減衰する相関が生じることが知られている [4]。現象論的な動力学を考える際には、保存量の揺らぎの動力学を出発点にするので、長距離相関の存在をまともに意識すると、通常の出発点では平衡から離れたところには対応できないことになる。

しかし、われわれの考えでは、理論枠組の拡張というのはたやすいものでなく、熱力学等式にひとつの項を加えればすむものではない。熱力学関数が非平衡定常状態でどのように定義されるのか、そして、それがどのように検証されるのか、という考察こそが、理論枠組を拡張するための考察の本質である。その点、Jou の提案する「非平衡エントロピー」は状態変数として明確に定義されているようには思えない。したがって、その後の議論は形式的なものになり、具体的に検証可能な命題は提出されていないようである。また、熱力学の理論形式についていえば、熱力学において重要な役割をはたす複合系に関連した相加性に関する考察が欠落しているようにみえる。そういう意味で、理論の物理的な整合性について不安が残る。

4 SST の提唱

状態変数の定義可能性をもっとも慎重に考察したのは、Oono-Paniconi [9] であり、SST という名称も彼らの提案による。われわれの SST の定式化は、彼らの基本方針の延長上にあるものと考えている。

Oono-Paniconi は、平衡の熱力学で重要だった「断熱」の概念をいかに非平衡定常系に拡張すべきか、という点から議論を始める。たとえば、定常電流の流れている導線を、通常の意味で断熱してしまえば、ジュール熱のために導線はたちまち赤熱してしまう。つまり通常の意味での断熱の操作的な定義をそのまま非平衡定常系に持ち込むことはできない。

Oono-Paniconi は、定常状態を維持するのに必要な発熱を維持発熱と捉え、何らかの過程における全発熱量から維持発熱の総計を引き去った残りの過剰発熱に注目した。過剰発熱は、定常状態の変化に伴う実質的な発熱とみてよい。彼らは、過剰発熱こそが平衡熱力学での熱に相当する役割をもった量であるとの立場から理論を構築する。つまり、過剰発熱がちょうどゼロになるような過程を、s-断熱過程と呼び、それらの過程に関してカラテオドリの原理を SST 第二法則として要請する。そこから、通常の熱力学と並行して熱力学形式を構成していくのである。

維持発熱が論理的に完全に定義されているとはいいがたいものの、これは示唆に富むアイデアであり、それ以前にあった形式的な議論とは一線を画していた。実際、Sekimoto-Oono は、Langevin モデルのエネルギー論にもとづいて自然な維持発熱を定義し、過剰発熱最小原理⁴によって具体的に非平衡エントロピーを構成できることを示した [10]。ただし、Sekimoto-Oono が扱ったモデルは、簡単な変数変換で平衡系のモデルに帰着できるので、彼らの解析を一般化するのは難しかった。そこで、Hatano-Sasa は、過剰発熱最小原理によって非平衡エントロピーが構成できるような維持発熱を定義できることを示した [11]。非平衡系をマルコフ確率過程で記述するとき、詳細つりあいの有無に関わらず、相対エントロピーの議論から熱力学第 2 法則に相当するものがあることは知られており [12]、その結果を使うと Hatano-Sasa の示したことは容易に導くことができる。また、量子系の場合にも相対エントロピーを経由する議論が適用できることを Yukawa が示した [13]。

これらの研究の延長上に、「ミクロなモデルから SST 構築へ」という筋書きがありうるのかどうかは未だにはっきりしない。最小過剰発熱の原理から決められるのは、非平衡エントロピーであるが、(非平衡の) 内部エネルギーを決めないと熱力学的に閉じない。最小仕事の原理を経由して非平衡自由エネルギーを定義すればよいのだが、外からする仕事のミクロモデルでの表現が完全になっていないのでまだギャップがある。

⁴ Oono-Paniconi の議論では、クラウジウス型の不等式はカラテオドリの原理からの帰結である。しかし、過剰発熱のアイデアこそが核心なので、温度がパラメータとして与えられている Langevin 系で過剰発熱最小原理を出発点にとるのは自然なことである。

5 熱伝導系の SST

こういった多分に抽象的なアプローチを受けて、われわれは、具体的な物理的設定で、(原理的には) 実験との比較も可能になるような、より具体的な定常状態熱力学の定式化を試みた。われわれが、Oono-Paniconi [9] から読みとり、この仕事で踏襲した基本方針は、

- 「平衡系をつなぎあわせる」という考え⁵ をとらず、非平衡定常系全体を記述するような熱力学形式を探る。
- 熱力学的な量には、かならず、明確な操作的な定義を与える。これによって、それらの量は(少なくとも原理的には) 実測可能となる。
- 既存の熱力学形式がもっているのと同じ、熱力学の数学的構造⁶ をもった理論を構成する。

という三点に集約できるだろう。そして、そもそも「うまい話」がこの世にあるにちがいないと信じて慎重に進むという基本姿勢も、Oono-Paniconi を受け継いだものといえる。

しかし、技術的なレベルでは、われわれのアプローチ [1] は Oono-Paniconi [9] の路線とは相当に異なっている。われわれは、Oono-Paniconi にとっては中心的だった s -断熱の概念を用いず、むしろ、(それ自身は大きな平衡系である) 熱浴を用いて温度を制御した状況を扱う。それに対応して、SST 第二法則は、最小仕事の原理(あるいは Kelvin の原理)を非平衡定常系に拡張したものになる。このような定式化によって、熱力学的な量の操作的な測定可能性はよりはっきりするし、また、実験と直接比較できる予言も述べることができるようになる。

しかし、 s -断熱に基礎おいた Oono-Paniconi の SST の形式と、平衡系の温度を積極的に活用したわれわれの SST の形式の関係はかならずしも明らかではない。これは、断熱系の熱力学と温度一定の熱力学が、明快に関連し合っている平衡系の状況とは大きく異なっている。特に、Oono-Paniconi の形式でエントロピーの後から定まる(非平衡定常系にとって自然な)「温度」と、われわれが採用した(通常の意味での)「温度」が同じものかという点は、本質的な難問である。しかし、もし、二つの温度が本質的に異なっていれば、SST の形式は平衡系との熱的接触を許さないきわめて拘束の強いものになってしまうだろう。これは、もはや「うまい話」ではない。あくまで現実に有用な定常状態熱力学が存在する、という期待を押し進めるべく、われわれは、SST にとって自然な温度は通常の温度であるという更なる仮定をおいて、理論を構成していった。

Sasa-Tasaki[1] では、定常な熱伝導のある系を例にとって⁷、SST の構成とその基本的な応用を議論している。

理論の出発点となる仮定は、(極めて「薄い」) 熱伝導系の定常状態が、温度 T 、体積 V 、物質質量 N 、という通常の熱力学の変数に、全熱流 J を加えた $(T, J; V, N)$ という変数の組で記述できるということである。ここで、操作的な考察から、 T, J が示強変数、 V, N が示量変数であることが示される⁸。そして、温度一定の環境下での通常の熱力学の構成と同様に、 (T, J)

⁵ いわゆる局所平衡の考えをいう。標準的な非平衡熱力学や非平衡統計力学は、何らかの意味での局所平衡の仮定を出発点にしている。

⁶ いくつかの示強変数と示量変数の組で状態を記述すること、状態の記述法に対応してひとつの完全な熱力学関数が存在すること、など。

⁷ ずりのある流体についても、ほぼ同じようにして SST を構成することができる。

⁸ 田崎晴明「熱力学 — 現代的な視点から」(培風館)の記法に沿って、 $(T, J; V, N)$ のように、示強変数と示量変数をセミコロンで区切って区別した。

を固定した条件で、最小仕事の原理⁹を要請し、そこから自由エネルギー $F(T, J; V, N)$ を定義した。

より具体的には、非平衡定常状態が（熱流に垂直な）壁を押す力から非平衡圧力 $P(T, J; V, N)$ を定義し、非平衡定常系と平衡系を多孔質の壁で接触させたときのつりあいから非平衡化学ポテンシャル $\mu(T, J; V, N)$ を定義する。すると、最小仕事の原理と F の示量性により、非平衡自由エネルギーを

$$F(T, J; V, N) = -VP(T, J; V, N) + N\mu(T, J; V, N) \quad (1)$$

と定義することができる。

$F(T, J; V, N)$ は完全な熱力学関数なので、そこから様々な熱力学関係式を導出することができる。その一例が、多孔質壁で接した非平衡定常系と平衡系の間に生じる圧力差であり、これは flux induced osmosis (FIO) とわれわれが名付けた現象の典型的な現れである。希薄気体が古くから知られている thermal creep の現象も、設定によっては、FIO の一例として理解できる。また、相共存のある問題においては、熱流のために生じる転移温度のシフトを議論することができる¹⁰。しかも、これら二つの現象は、非平衡秩序パラメーターとわれわれが呼ぶ新しい熱力学的な量

$$\Psi(T, J; V, N) = -\frac{\partial}{\partial J} F(T, J; V, N) \quad (2)$$

によって結ばれている。つまり、これらの現象を、精密に測定することができれば、実験結果と SST の予言を定量的に比較することが可能になるのである。

さらに、Sasa-Tasaki[1]では、非平衡の度合いを表す変数の選択について議論し、上で述べた $(T, J; V, N)$ による記述が、唯一の論理的に整合した記述法であることを示唆する証拠を挙げている¹¹。つまり、もし「うまい話」があるとすれば、道はほとんど一本しかないのである。

6 展望

SST という「うまい話」が本当にあるかどうかはまだわからない。

ただ、「うまい話」があるとすれば、答えはほぼ一通りであることがわかったし、どのような実験結果がでるべきかについての具体的な予言も提出した。あとは、ただ実験結果を待てばいいのかもしれない。

その一方で、科学としての健全さを失わないことに努めつつも、理論的な考察をさらにすすめることも考えたい。たとえば、希薄気体の場合には、ボルツマン方程式という信頼できるモデルがある。熱流のある状況で、ボルツマン方程式の解を摂動的に構成して、SST との整合性を調べる、というのは重要なステップであろう [14]。ボルツマン方程式では相転移を記述できないが、SST には別の非自明な関係式(等式)があり、この等式がボルツマン方程式の解に強い制限を与える。flux induced osmosis と矛盾のないふるまいを再現するだけでなく、SST が予言する等式が検証されたら驚くべきことかもしれない。

⁹ Sasa-Tasaki[1]では、非平衡圧力と非平衡化学ポテンシャルの両方をポテンシャル力としてかけることを要請した。これは、数学的には積分可能条件を要請することであり、熱力学的には、ケルビンの原理の定常状態版が成り立つことを要請することに相当する。

¹⁰ これは、Onuki-Kawasaki [3] が議論した臨界温度のシフトではないことに注意。われわれは、圧力一定下での一次転移温度の熱流によるシフトを問題にしている。われわれが知る限り、非平衡性による転移温度のシフトを統計力学的に議論した文献はない。

¹¹ もちろん、 $(T, J; V, N)$ に Legendre 変換を施した記述は可能である。

一定外力で駆動された格子気体モデルは非平衡統計力学の典型的な題材として研究されてきた [15]。このモデルでは平衡から離れたところでの臨界現象を記述できるので、SST 検証の題材になるだけでなく、本質的に新しい課題を提供できる可能性もある。また、モデルの簡単さゆえに、非平衡定常状態の統計力学を構築する難型になるかもしれない。SST を意識した系統的な数値研究 [16] と単純化したモデルでの展開計算 [17] がはじまっている。

平衡から離れたところでの動的臨界現象では、通常の変数の他に非平衡秩序パラメーターが結合するはずである。このように SST の成立を前提にし、新しい Ginzburg-Landau 型の現象論を展開することにより、多彩な現象を説明しようとする試みもはじまっている [18]。

もし、「うまい話」がなかったら・・・

少なくとも根本から再考する必要があるし、場合によっては、すべてをあきらめて去るしかないだろう。この恐怖は、いつも強烈にある。明るい未来が見える気分になることもあるが、すべてが嘘に思えることもある。

新しい知見が加わるたびに — 僅かずつではあるが — 「うまい」方向に進んでいくように感じられるのは、うれしい救いである。

参考文献

- [1] S. Sasa and H. Tasaki, preprint, <http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp/abs/cond-mat/0108365>
- [2] 川崎恭治、非平衡と相転移、朝倉書店
- [3] A. Onuki and K. Kawasaki, *Annals of Physics*, **121**, 456 (1979).
- [4] よい review として、D. R. Dorfman et.al. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 213 (1994).
- [5] K. Kawasaki and J. D. Gunton, *Phys. Rev. A* **8**, 2048, (1973).
- [6] D. Jou, J. Casas-Vázquez, and G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1035 (1999) and references therein.
- [7] B. C. Eu, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998).
- [8] J. Keizer, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes* (Springer, Berlin, 1987).
- [9] Y. Oono and M. Paniconi, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130**, 29, (1998).
- [10] K. Sekimoto, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130**, 17, (1998) にモデルと要約が述べられている。もう少し詳しい解説が関本氏の講義ノートにある。
- [11] T. Hatano and S. Sasa, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3463, (2001).
- [12] T.M. Cover and J.A. Thomas, *Elements of Information Theory*, (Wiley 1991).
- [13] S. Yukawa preprint, <http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp/abs/cond-mat/0108421>

研究会報告

- [14] H-D. Kim and H. Hayakawa, 2001 年秋の日本物理学会発表予定。
- [15] S. Katz, J. L. Lebowitz and H. Spohn, J. Stat. Phys. **34**, 497, (1984).
- [16] K. Hayashi and S. Sasa, 2001 年秋の日本物理学会発表予定。
- [17] H. Tasaki, in preparation.
- [18] H. Wada and S. Sasa, 2001 年秋の日本物理学会発表予定。