Glansdorff−Prigogine の z について

九大・工・応理　　大 野 克 嗣

（ 3月 20 日受理 ）

§ 1. はじめに

Glansdorff，Prigogine らの非平衡熱力学[1)]の著しい成功は，熱力学的および流体力学的な状態の安定性を，統一的に扱えるようになった点にある。Landsberg[2)]が強調するように，これは単位質量あたりのエントロピー s より，T を絶対温度，$\boldsymbol{v}$ を速度として

$$z \equiv s - \frac{1}{2}\frac{\boldsymbol{v}^2}{T} \tag{1}$$

で定義される z に移ることによって達成された。すなわち，Gibbs−Duhem の安定条件

$$\delta^2 s < 0 \tag{2}$$

を次の形に拡張したところに，流体力学への応用がひらけたのである。

$$\delta^2 z < 0 \tag{3}$$

z はこのように本質的重要さを持った量であり，物理的にも深い意味を持つ量であると考えられる。

しかし，z の導入のされ方を見ていると，物理的意味づけは明瞭とはいい難い。Glansdorff Prigogine ら[1)]は，対流があると δ^2s はLiapounoff 函数たりえなくなり，この困難を避けるために上記 z を s のかわりにとらなくてはならないとして，z を導入する。また橋爪氏[3)]によれば，(2) の左辺に$-(\rho/T)(\delta\boldsymbol{v})^2 \leq 0$ を加える方が好都合であるのでこれを加えるとされていて，いずれにせよ z の物理的に自然な導入はなされていない。

このノートでは，巨視的運動は微視的運動の組織化によって生じるのであり，巨視的運動の散逸の逆の過程もゆらぎによって生じうるということを考えに入れることによっ

て，(3)の形の式を自然に導く，そして，実は(3)式中のzはエントロピーsそのものであること，したがって(1)は意味のあいまいな式であることを示す。

§2. 安定条件の導出

局所Gibbs 関係式は

$$du = Tds - pdv + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dn_{\gamma}. \tag{4}$$

ここに，u，s，v，n_{γ}はそれぞれ単位質量あたりの，内部エネルギー，エントロピー，体積，γ－化学種のモル数であり，pは圧，μ_{γ}はγ－化学種の化学ポテンシャルである。単位質量あたりの全エネルギーeを導入して

$$u = e - \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 \tag{5}$$

をつかって(3)を書きなおすと，

$$de = Tds - pdv + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dn_{\gamma} + \mathbf{v}d\mathbf{v}. \tag{6}$$

巨視的運動の散逸の逆過程もゆらぎによって生じうるのであるからeと$\mathbf{v}$は独立に変動しうる。そこで独立変数としてe，$\mathbf{v}$，v，n_{γ}をとるべきであり，(6)より

$$\begin{aligned}
\delta^2 s &= \delta\frac{1}{T}\delta e + \delta\frac{P}{T}\delta v - \sum_{\gamma}\delta\frac{\mu_{\gamma}}{T}\delta n_{\gamma} - \delta\frac{\mathbf{v}}{T}\delta\mathbf{v} \\
&= -\frac{\delta T}{T^2}[\delta e + p\delta v - \sum_{\gamma}\mu_{\gamma}\delta n_{\gamma} - \mathbf{v}\delta\mathbf{v}] \\
&\quad + \frac{1}{T}[\delta p\delta v - \sum_{\gamma}\delta\mu_{\gamma}\delta n_{\gamma} - (\delta\mathbf{v})^2] \\
&= \frac{1}{T}[-\delta T\delta s + \delta p\delta v - \sum_{\gamma}\delta\mu_{\gamma}\delta n_{\gamma} - (\delta\mathbf{v})^2].
\end{aligned} \tag{7}$$

速度を一定にたもった条件下での変分を添字$\boldsymbol{v}$をつけて明示すれば，(7)は

$$\delta^2 s = [\delta^2 s]_{\boldsymbol{v}} - \frac{1}{T}(\delta\mathbf{v})^2 \tag{8}$$

となる。これは$\delta^2 z$にほかならない。(7)を(8)の形にかくとき，δについて一次のオ

ーダでは，変分は $\boldsymbol{v}$ を一定に保つと否とにかかわらず結果が同じことを使った。

単位体積あたりの量をつかって表現した $\delta^2(\rho z)$ に対応した式も同様にしてみちびかれる。実際

$$e = Ts - pv + \sum_{\gamma}\mu_{\gamma}n_{\gamma} + \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 \tag{9}$$

であるから (6) より

$$d(\rho s) = Td(\rho s) + \sum_{\gamma}\mu_{\gamma}d(\rho n_{\gamma}) + d(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v}^2) \tag{10}$$

ρe，ρn_{γ}，$\mathbf{v}$ を独立変数にとると (10) より

$$\delta^2(\rho s) = [\delta^2(\rho s)]_{\boldsymbol{v}} - \frac{1}{T}\rho(\delta\mathbf{v})^2 \tag{11}$$

これは Glansdorff －Prigogine の

$$\delta^2(\rho z) = \delta^2(\rho s) - \frac{\rho}{T}(\delta\mathbf{v})^2 \tag{12}$$

に相当する式である。

§3. 結　　論

以上の導出法から考えて，(3) や (12) の中の z はエントロピー s そのものであることがわかる。Glansdorff らは

$$\delta^2 z = \delta^2(s - \frac{1}{2}\frac{1}{T}\mathbf{v}^2) = \delta^2 s - \frac{1}{T}(\delta\mathbf{v})^2 \tag{13}$$

と書くが，ここで δ は速度の変分をあきらかにふくんでいるから，(13) は正しくない。(13) のような式があらわれる理由は，z と s を区別し，(1) 式に意味があるとしたためである。強いて解釈すれば (1) の中の s はエントロピーのうちの速度の変分によって変動しない部分であって，(1) はエントロピーを速度ゆらぎに応答する部分とそうでない部分に陽にわけた表現と考えるべきであろう。

ちなみに，Einstein のゆらぎの公式を

$$W \propto \exp\left[\frac{1}{2k}\int_V \{\delta^2(\rho s) - \frac{\rho}{T}(\delta\mathbf{v})^2\}d\Omega\right]$$

の形に書くときは，正確には $\delta^2(\rho s)$ を $[\delta^2(\rho s)]_v$ とすべきである。

参　考　文　献

1) P. Glansdorff and I. Prigogine : *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley-Interscience, London, 1971).
2) P. T. Landsberg : Nature **238** (1972) 229.
3) 橋爪夏樹：科学，**44** (1974) 458.