(10) 流れ最大とエントロピー生成最小の原理

東北大・通研　沢　田　康　次

この問題についての動機は次の３点である。

1) Prigogine の提案になるエントロピー生成最小の原理[1]と，ベナール対流モードを決める熱流最大の原理[2]とは一見矛盾している様に見える事。

2) 非平衡系の理論的取扱いでは一般に境界を固定して考えるが，実際においては非常にゆっくり変化する境界条件を用いても現象は変らない。このことは有限の熱浴と接する非線形系の挙動を調らべる事になるが，これは熱浴を含めて閉鎖系の問題として考える事が出来る事。

3) その様に考えるとベナール対流のような非平衡定常現象も，スピノダル分解のような非平衡非定常現象も同じ１つの原理から導き出せるのではないかと云う事。

１つ又は数多くの有限の熱浴に接している非線型系を考えて見る。この全系は閉じた系なので，全系のエントロピーは勿論時間と共に増大するが，ここで新しくその増大する率について新しい提案を行い，それによってどの様に非平衡現象が説明出来るかを考えてみる。

仮説：非線型系によって結合された１つ又はそれ以上の熱浴からなる系のエントロピーは，単位時間の増加率が最大になる様に，非線形系の状態を決める。

ここに提案する仮説の成立条件は，一般に，考えている非線形系の各点における緩和時間よりも現象の変化がゆるやかである事である。このことにより，ベナール対流問題の様な定常現象に対して仮説は成立つが，振動現象に対しては成立しない。又非定常な現象例えばスピノダル分解の場合には，局所的なエントロピーが定義出来る場合は成立する。次に例を挙げる。

(1) 熱浴が１つの場合

$$\frac{d}{dt}(S_0+S_r)=\mathrm{Max}$$

と書ける。ここに S_0，S_r は考えている非線形系及びそれと接している熱浴のエントロ

ピーである。エネルギー保存則を使うと，この式は

$$\frac{1}{T_r}\left(\frac{d}{dt}(-F)\right)=\mathrm{Max}$$

と書き替える事が出来る。$F\equiv U_0-T_r S_0$ は非平衡状態での非線形系の自由エネルギーである。これから，自由エネヌギー減少率最大と云う事になるが，これは Cahn と Hilliard[3] が考えたポテンシャル

$$H\{c\}=\int dr\left\{\left(\frac{k}{2}\right)(\nabla c)^2+f(c)\right\}$$

から導ける初期粒化の大きさ k_p によって満足されている事を示す事が出来る。即ち

$$\frac{d}{dt}\{-F(c)\}=\int dr\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_0\left(\frac{\partial U}{dt}\right)_{k_p}=\mathrm{Max}.\qquad \text{但し } U=c-c_0$$

(2)　熱浴が２つの場合

$$\frac{d}{dt}(S_0+S_{r_1}+S_{r_2})=\mathrm{Max}$$

であるが，熱浴が大きくて非線形系に起きている現象はほぼ定常とみなせる場合は $dS_0/dt=0$ であり，これは

$$J_{2\to1}(T_{r1}^{-1}-T_{r2}^{-1})=\mathrm{Max}$$

と書き替えられる。従ってこの範囲では熱流最大をみなす事になる。この事は Malkus-Veronis[2] がベナール対流に関して証明した「もし幾つかの可能なモードがあれば，流体は熱流を最大にするような動きを好む」に一致する。更に Felici[4] は電気流体の研究から同様な考えを提案している。

仮説の物理的な意味づけははぶく事にして，ここでは Prigogine の時間発展規準との関係を述べるにとどめる。これは，x に対する固定境界条件の下で彼は

$$\frac{d_x p}{dt}\equiv\sum_\alpha\int j_\alpha\frac{dx_\alpha}{dt}dr\leq 0$$

が，系の安定不安定に関係なく成立する事を示し，エントロピー生成最小の原理と結びつけた。しかし残りのエントロピー増加率 $d_j p/dt \equiv \sum_\alpha \int x_\alpha (dj_\alpha/dt) dr$ に関してはあまり詳しく調べていない。前者は常に変化の２次の量であるのに対して，後者は変化量の１次の量も含む。ここに提案したエントロピー増大率最大の仮説は，それが成立つ条件の下で $\int_0^\infty \left(\frac{dp}{dt}\right) dt > 0$ であるから $\int_0^\infty \left(\frac{d_x p}{dt}\right) dt < 0$ を考えると，$\int_0^\infty \left(\frac{d_j p}{dt}\right) dt > 0$ である事が判る。結局，Prigogine のエントロピー生成最小の原理及び時間発展基準は，ゆらぎの２次の量に関して成立するものであるのに対し，ここに提案した仮説は１次の量に関するものであり，平衡系におけるマクロな熱力学量に対する安定条件に対応している。

1) P. G. Glansdorff, I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley Interscience, London 1971)
2) W. V. R. Malkus and G. Veronis: J. Fluid Mech. **4**, 225 (1958)
3) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28**, 285 (1958)
4) M. N. J. Felici, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 278 (Series B, p. 151, p. 807)