

## 非線形の非平衡熱力学のための方法

東邦大・薬 高山 光 男

(1983年12月15日受理)

## § 1 はじめに

非線形の非平衡熱力学は、平衡状態から遠くはなれた比較的速い変化の起こっている系を巨視的に記述しようとするもので、非線形熱力学<sup>1)</sup>とも呼ばれる。通常、実験室で行なわれる化学反応の多くは、様々な理由で有限の時間内に進行させるように工夫されている。この工夫は、温度を上げたり適当な触媒を加えたりすることによって成される。このようにして進行する化学反応は、ボルツマン因子に支配される確率過程による進行よりもずっと速く、非線形の非平衡熱力学で扱うべきだとされている。非線形の非平衡熱力学を発展させようとする試みは、プリゴジンのグループ<sup>1)</sup>の他に、最近では発展規準に関する沢田の研究がある<sup>2)</sup>。ところが、この新しい熱力学を展開するうえで必要となるべき仮定や方法といった指針は、ほとんど示されていない。

平衡状態から少ししか外れていない非平衡現象を扱う線形の非平衡熱力学の成功は、局所平衡の仮定によって自然に導かれる場の量<sup>3)</sup>の導入にあったとみてよい。温度や濃度などの平衡状態量は、非平衡系内の位置  $r$  と時刻  $t$  の関数として、 $T = T(r, t)$ ,  $c_i = c_i(r, t)$  のようにして表わされる。すなわち、定常状態では、位置ベクトル  $r$  で示される近傍の空間領域  $\int_r dx dy dz$  では詳細つり合いの状態にあって、平衡熱力学的量を定義することができるものである。もちろん、このような局所平衡系内では他の状態関数も定義でき、部分モル量にすることによって、内部エネルギーやエンタルピー、エントロピー、ヘルムホルツ自由エネルギー、ギブス自由エネルギーは、それぞれ  $u = u(r, t)$ ,  $h = h(r, t)$ ,  $s = s(r, t)$ ,  $f = f(r, t)$ ,  $g = g(r, t)$  のように表わされる。また、化学反応のようなスカラー性の変化では、変化の方向を表わす状態変数  $\xi$  を用いることによって、系の熱力学ポテンシャルは  $\xi$  と時刻  $t$  の関数としての場の量とみなすことができる。すなわち、 $U = U(\xi, t)$ ,  $H = H(\xi, t)$ ,  $F = F(\xi, t)$ ,  $G = G(\xi, t)$  のように表わされる。ここで、変数  $\xi$  は変

化の進行の程度を意味し、相転移現象などにも用いることのできる一般性をもっている<sup>4)</sup>。ところで、線形の非平衡状態は、温度や濃度の空間勾配や熱力学ポテンシャルの $\xi$ による偏微分係数によって表わすことのできる熱力学的力 $X$ や流れ $J$ 、局所エントロピー生成 $\sigma[S]$ などの量によって特徴づけられている。すなわち、線形の非平衡熱力学を展開するうえで必要な量は、場の量の導入によってもたらされたものである。さて、非線形熱力学に関するプリゴジンら<sup>1)</sup>の研究をみればわかるように、局所エントロピー生成やエントロピー生成の発展規準では、これらの量が時間の関数である。もちろんこのことは、熱力学的力や流れもまた時間の関数であることを意味している。この考え方は、非線形の非平衡熱力学を展開するうえでの一つの可能性を示しているといってもよいであろう。少なくとも、線形の非平衡熱力学にはそのような考え方はない。この考え方を進めるものとして、最近我々は、ペンデント流体系<sup>5)</sup>に関する研究から、非線形の非平衡系では熱力学的力や流れ、局所エントロピー生成、エントロピー生成が、位置と時刻の関数としての場の量になっているのではないかという報告をした<sup>6)</sup>。そこでは同時に、非線形の非平衡状態を特徴づける量も示された。

本稿では、場の量を導入した線形の非平衡熱力学の基本的な考え方を示した後で、その拡張として、非線形の非平衡熱力学のための新しい場の量を導入する。この導入によって展開される方法を、ベナール対流系に用いることによりその有効性を示し、ペンデント流体系におけると同様な結果が得られることを示す。すなわち、非線形流れの方向に沿ってエントロピー生成の空間的振動が起こるのである。

## § 2 線形の非平衡熱力学

位置 $r$ と時刻 $t$ の関数としての平衡熱力学的量の変化を考える場合、有効な方法は実質微分と全微分とを用いることである。局所平衡系、または一般に平衡熱力学系が、 $x, y, z$ 三次元空間中を運動しながら、周囲との熱力学的相互作用によって任意の平衡状態量 $\Phi$ を変化させる過程は、次のような実質微分によって表わすことができる。

$$\frac{d}{dt}\Phi = \frac{\partial}{\partial t}\Phi + \frac{dx}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\Phi + \frac{dy}{dt}\frac{\partial}{\partial y}\Phi + \frac{dz}{dt}\frac{\partial}{\partial z}\Phi \quad (1)$$

もし、平衡系が静止しているならば、右辺第一項だけで表わされることになる。ここで、 $dx/dt$ は平衡系の運動速度の $x$ 成分である。局所平衡系の運動を考えるならば、状態量には部分モル量を用いなければならない。また、局所平衡の仮定を用いることによって、非平衡系内の位置と時刻によって平衡状態量の異なることを表わすには、次のように全微分をとると良い。

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_t dr \quad (2)$$

$$dc_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)_t dr \quad (3)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_t dr \quad (4)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_t dr \quad (5)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)_t dr \quad (6)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_t dr \quad (7)$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial g}{\partial r}\right)_t dr \quad (8)$$

平衡状態関数について全微分をとるという方法は、平衡熱力学では良く用いられるが、空間と時間を独立変数にして、温度さえも全微分の形式にしてしまうというのは線形の非平衡熱力学に特有な方法であろう。空間変数  $r$  を用いることのできるのは、一般にベクトル性の非平衡現象に限られる。化学反応のようなスカラー性の変化では、最初に述べたように変数  $\xi$  が用いられる。すなわち、例えばギブス自由エネルギー  $G$  を用いると、実質微分と全微分はそれぞれ次のようになる。

$$\frac{d}{dt} G = \frac{\partial}{\partial t} G + \frac{d\xi}{dt} \frac{\partial}{\partial \xi} G \quad (9)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{T,P,\xi} dt + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,t} d\xi \quad (10)$$

ここで、(9)式の右辺第二項は、反応速度  $v$  と親和力  $A$  とを用いて

$$\frac{d\xi}{dt} \frac{\partial}{\partial \xi} G \equiv -vA \quad (11)$$

のように書くことができる。ここで、親和力は次のように定義される<sup>4)</sup>。

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad (12)$$

さて、先に述べたように実質微分は、与えられた空間中での平衡系の運動による平衡状態量の時間変化を表わすものであるから、(9)式または(11)式の理解には注意を要する。すなわち、 $\xi$ を位置ベクトルとするような $\chi, \phi, \omega$ 位相空間を考えることにより、反応速度は、この位相空間における平衡系の運動速度であると理解することができる。自然な化学反応の起こっている系では、(9)、(11)式より

$$\frac{d}{dt}G = -A\mathbf{v} < 0 \quad (13)$$

となる。この式を時刻 $t_1$ から $t_2$ まで積分してみる。すなわち、次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(t_2) - G(t_1) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \frac{d\xi}{dt} dt < 0 \end{aligned} \quad (14)$$

この式は、時間を独立変数としているが、もし、エントロピー変化を定義する場合のように $\xi$ を独立変数に選んで、 $\xi_1$ から $\xi_2$ まで積分するならば、(14)式は

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\xi_2) - G(\xi_1) \\ &= \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,t} d\xi < 0 \end{aligned} \quad (15)$$

のように書きかえることができる。こちらの方が通常用いられる式である。しかし、この式は一つの矛盾を含んでいる。(15)式中の偏微分係数は、(10)式の右辺第二項に対応するものであって、その意味は、変化の間中温度と圧力、そして時刻さえも一定に保たれることである。すなわち、(15)式の線積分は(14)式とは本質的に異なり、 $\chi, \phi, \omega$ 位相空間中を位置ベクトル $\xi$ に沿って積分することを意味するので時間変化とは無関係なはずである。ところが実際には、異なる変数 $\xi_1$ と $\xi_2$ をもった化学反応系が同時刻に存在することはあり得ない。スカラー性の変化であることを考えれば、このことは明らかである。すなわち、(15)式のような線積分は、 $\chi, \phi, \omega$ 位相空間中では可能であっても、現実の三次元空間内では意味をもたないということになる。それ故、化学反応系では、(14)式のような時間を変数に選んで積分しなければならないが、ここでも変数 $\xi$ が時間に関して微分可能であることを、あらかじめ仮定

しておかなければならない。この仮定は、親和力がどのような値をもつかということには関係なく、必ず反応が進むという条件を付すことと同じである。

さて、(2) から (8) 式の全微分は、同一相から成る均質系には一般に適用することができる。しかし、気体と液体とから成る二相系などでは、その界面において、熱力学関数や熱力学ポテンシャルは不連続的に変わるので、いかに部分モル量であるとはいえ空間的な微分は不可能になる。この場合には、温度や圧力のような示強性の状態変数に対してのみ微分可能である。ここでは特に一相系のみを考えることにすると、上述した全微分をまとめて

$$\begin{aligned} d\varphi &= \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)_r dt + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_t dr \\ &= \alpha dt + \beta dr \end{aligned} \quad (16)$$

のように書けば、係数  $\beta$  は、熱力学的力  $X$  と次のような関係にあるであろう。

$$X = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_t = -\frac{1}{T} \beta \quad (17)$$

$\varphi$  は、平衡値としての状態変数（示強性）と部分モル量を意味しており、空間に関して微分可能であるということは、 $r$  の方向に沿った流れを可能にする熱力学的接触のあることを意味している。化学反応系の場合と異なり、三次元  $x, y, z$  空間中の一相系では、同時刻に異なる位置での二つの値  $\varphi(r_1)$  と  $\varphi(r_2)$  を考えることができる。ところで、熱力学的状態量  $\varphi$  が、位置  $r$  と時刻  $t$  さえ与えれば決まるとというのが線形の非平衡熱力学の立場であるが、このときには、(2) から (8) 式は、変数  $r$  と  $t$  に関して完全微分であるということが出来る。このための条件は次のように与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)_r = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_t \quad (18)$$

(18) 式の右辺を、(17) 式を考慮して書き直してみると、簡単化すると次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} X \quad (19)$$

熱力学的力の時間勾配という考え方は、非線形の非平衡熱力学において時間的发展規準を調べる場合に現われるものである<sup>1)</sup>。もちろん、定常状態にある線形の非平衡系を問題にしている限りにおいては、(19) 式を考慮する必要はない。しかし、孤立系内における非平衡過程では、(18) 式も (19) 式も有効な發展規準を与えるはずである。

以上で述べた全微分を用いる方法では、(16) 式からわかるように、係数  $\alpha$  と  $\beta$  は、それぞれ

れ線形の非平衡系の非定常の程度と非平衡の程度を与える非平衡状態変数であることが理解される。そして、(17)式の関係から、熱力学的力  $X$  は、微分可能な空間領域にわたって定義された線形の非平衡状態を特徴づける量であることがわかる。現象論係数を考慮しさえすれば、流れ  $J$  や局所エントロピー生成  $\sigma[S]$  もまたそのような量であると考えることができる。また、微分可能な空間領域とは、異なる位置ベクトル  $r_1$  と  $r_2$  とを共に含んでいるので、位置  $r_1$  における熱力学的力  $X(r_1)$  という考え方はできないということに注意しておく。

### § 3 非線形の非平衡熱力学

ベナール対流系やジャボチンスキー化学反応系は、非線形の非平衡系であるとされているが、与えられた系が非線形領域にあることを示すためには、互いに連結した二つの非平衡過程 1 と 2 とを表わす次のような現象論式

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

において、連結された非線形流れ  $J_2$  が有限の値をもっていることを言えばよい。(20)式のもつ意味は、例えば温度の空間勾配  $X_1$  に共役な熱エネルギーの流れ  $J_1$  の生じている系に、浮力をもたらすような密度勾配  $X_2$  が生じている場合、 $X_1$  とともに大きくなる  $X_2$  がある臨界値を超えて、それに共役な流れ(対流)  $J_2$  が生じると説明することができる。これは、ベナール対流系のことである。ところで、熱力学的力  $X_1$  またはそれに共役な流れ  $J_1$  によって生じる力  $X_2$  が、いつでもそれに共役な非線形流れを生じさせるわけではない。温度勾配のある系には、必ずその方向に沿った密度勾配も生じるはずであるが、このときに必ず拡散が生じるわけではない。密度勾配が流れに変わることでできるような空間的自由度や重力の効果がなければならぬのである。いわゆる流れ  $J_2$  を起こすことのできない連結現象として、Soret 効果や Dufour 効果がある。この種の連結現象では、 $J_2 = 0$  であるので、系は線形領域にあるとされ、同時にこれは局所エントロピー生成が極値(極小)をもつ条件にもなっている。この条件は直接、エントロピー生成最小の定理と関係しているが、 $J_2 > 0$  で表わされる非線形領域では、エントロピー生成は最大になるというのが、最近の沢田の要請<sup>2)</sup>である。

さて、非線形領域における時間発展規準の研究<sup>1,2)</sup>にもかかわらず、非線形の非平衡熱力学の基礎となるべき方法論は知られていないのである。我々が以下に展開する方法は、基本的には前項の線形の非平衡熱力学における場の量と同じものであり、その拡張である。最初に述べたように、この考え方の基本はすでに時間発展規準の研究にある。そしてまた、最近報告し

たペンデント流体系における方法<sup>6)</sup>が基本である。すなわち、熱力学的力や流れ、局所エントロピー生成、エントロピー生成のような線形の非平衡状態を特徴づける量を、位置  $R$  と時刻  $t$  の関数としての場の量とみなすことである。ここで、位置  $R$  は、いままでの  $x, y, z$  空間での位置ベクトル  $r$  とは階層を異にしている。非線形の非平衡熱力学を展開するために、最初に次のような仮定を設けておく。

仮定 1. 系が非常に速い爆発的な変化をしていない限り、その部分系は線形の非平衡系として扱うことができる。

仮定 2. 非線形の非平衡系の部分系であるところの線形の非平衡系内では、局所平衡の仮定が成り立っている。

これらの仮定では、非線形の非平衡系全体に比較すれば小さいが、局所平衡系に比較すれば大きい線形の非平衡系の存在することを示している。このような線形の非平衡系の位置は、全系に固定された  $X, Y, Z$  座標中の位置ベクトル  $R$  で定められるとし、熱力学的力  $X_1$  の実質微分と全微分をとってみると、それぞれ

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_1 &= \frac{\partial}{\partial t} X_1 + \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} X_1 \\ &= \frac{\partial}{\partial t} X_1 + \frac{dX}{dt} \frac{\partial}{\partial X} X_1 + \frac{dY}{dt} \frac{\partial}{\partial Y} X_1 + \frac{dZ}{dt} \frac{\partial}{\partial Z} X_1 \end{aligned} \quad (21)$$

$$dX_1 = \left( \frac{\partial X_1}{\partial t} \right)_R dt + \left( \frac{\partial X_1}{\partial R} \right)_t dR \quad (22)$$

のように書くことができる。実質微分では、一つの線形の非平衡系が  $X, Y, Z$  三次元空間中を運動しながらの熱力学的変化を意味している。ここでは熱力学的力は場の量  $X_1 = X_1(R, t)$  である。温度勾配を考慮して書くと、熱力学的力の実質微分は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_1 &= - \frac{d}{dt} \nabla \ln T \quad (\nabla : \text{ナブラ}) \\ &= - \frac{\partial}{\partial t} \nabla \ln T - \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} \nabla \ln T \end{aligned} \quad (23)$$

さて、(22) 式の両辺に現象論係数  $L_{11}$  を掛けると、流れの全微分の式が得られる。

$$dJ_1 = L_{11} dX_1$$

$$= \left( \frac{\partial J_1}{\partial t} \right)_R dt + \left( \frac{\partial J_1}{\partial R} \right)_t dR \quad (24)$$

更に、局所エントロピー生成の全微分は、力  $X_1$  と流れ  $J_1$  の項に分けて考えることにより、 $dJ_1$  の式 (24) を考慮すれば次のようになる。

$$\begin{aligned} d\sigma_1[S] &= d(J_1 X_1) \\ &= \frac{1}{2} J_1 dX_1 + \frac{1}{2} X_1 dJ_1 \\ &= \frac{1}{2} J_1 dX_1 + \frac{1}{2} X_1 L_{11} dX_1 \\ &= J_1 dX_1 \\ &= J_1 \left( \frac{\partial X_1}{\partial t} \right)_R dt + J_1 \left( \frac{\partial X_1}{\partial R} \right)_t dR \\ &= \left( \frac{\partial \sigma_1[S]}{\partial t} \right)_R dt + \left( \frac{\partial \sigma_1[S]}{\partial R} \right)_t dR \end{aligned} \quad (25)$$

ここで、位置  $R$  における線形の非平衡系のエントロピー生成を求めると

$$P_1(R) = \int_R dr J_1(R) X_1(R) \quad (26)$$

のようになり、系が定常状態であるとして全系のエントロピー生成を求めると

$$P_1 = \int \left( \frac{\partial P_1}{\partial R} \right) dR \quad (27)$$

と書くことができる。(26)式からわかるように、エントロピー生成もまた場の量  $P_1 = P_1(R, t)$  であるから、全微分は次のようになる。

$$\begin{aligned} dP_1 &= \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \int_R dr J_1(R) X_1(R) \right\}_R dt + \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \int_R dr J_1(R) X_1(R) \right\}_t dR \\ &= \left( \frac{\partial P_1}{\partial t} \right)_R dt + \left( \frac{\partial P_1}{\partial R} \right)_t dR \end{aligned} \quad (28)$$

定常状態ではエントロピー生成は位置のみの関数となり、異なる位置  $R_1$  と  $R_2$  における差は



$$\Delta P_1 = P_1(R_2) - P_1(R_1)$$

$$= \int_{R_1}^{R_2} \left( \frac{\partial P_1}{\partial R} \right)_t dR \quad (29)$$

という線積分によって与えられる。ここで、位置の変化をどのように選ぶかは重要である。すなわち、どのような流れの方向を選ぶかといえば、後にわかるように非線形流れ  $J_2$  の方向に沿って線積分するとよい。

以上のようにして導入された場の量と、それらの実質微分と全微分とが、実際の非線形の非平衡状態を記述するのにいかに有効であるかということを示す。例としてベナール対流系が用いられる。

#### § 4 ベナール対流系の熱力学的記述

ベナール問題において、線形系と非線形系を熱力学的力と流れを用いて特徴づけるならば、それぞれ次のように表わすことができよう。

$$X_1 > 0, J_1 > 0 \quad : \quad X_2 > 0, J_2 = 0 \quad (30)$$

$$X_1 > 0, J_1 > 0 \quad : \quad X_2 > 0, J_2 > 0 \quad (31)$$

これから単純に局所エントロピー生成の式を書くと、それぞれ

$$\sigma[S] = J_1 X_1 \quad (\text{線形}) \quad (32)$$

$$\sigma[S] = J_1 X_1 + J_2 X_2 \quad (\text{非線形}) \quad (33)$$

のように表わすことができるはずであるが、対流系において、非線形流れ  $J_2$  が直接エントロピー生成に関係しているとは考えられない。すなわち、対流運動に直接関係したエントロピー生成は、系の流速勾配に伴う熱エネルギーの粘性散逸によるものであろう。このように考えると(33)式の右辺第二項の効果は明らかでなくなる。しかし、(33)式は線形の非平衡熱力学における方法をそのまま用いることによって得られたものであるので、非線形系における式として用いることができないのは当然と考えることもできる。我々は、非線形系に対して(33)式を用いるという失敗をしている<sup>7)</sup>。対流系にとって、対流運動は巨視的な系の空間的移動であるから、熱力学系の運動としてとらえる方が自然である。これに従って、前項で展開した方法を適用してみる。

ベナール対流系の断面図は、およそ図1のように描くことができよう。流体は、下部熱源B

高山光男

( $T_2$ )から伝導によって熱エネルギーを吸収し、それを対流運動によって上部熱源 $B(T_1)$ まで運んで再び伝導によって放出する。対流運動にともなう粘性の影響を無視すると、エントロピー生成は下部と上部の各々の熱源と流体との熱エネルギーの授受によってのみ生じると考えることができる。すなわち、対流は単に線形の非平衡系を運動させているだけである。非線形の非平衡系の部分系としての線形の非平衡系内では局所平衡の仮定が成立しているとして、 $X, Y$  二次元平面において回転的な運動をしている線形の非平衡系のエントロピー生成  $P_1$  がどのように変化するかを調べてみる。

一つの線形の非平衡系に注目すると、運動しながらのエントロピー生成の時間変化は、実質微分をとることによって次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1 &= \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} P_1 \\ &= \frac{dX}{dt} \frac{\partial}{\partial X} P_1 + \frac{dY}{dt} \frac{\partial}{\partial Y} P_1 \end{aligned} \quad (34)$$

ここで、運動速度はいつでも対流運動の方向に沿っているとして次のように決めておく。

$$J_2 = \frac{dR}{dt} > 0, \quad J_2(X) = \frac{dX}{dt} > 0, \quad J_2(Y) = \frac{dY}{dt} > 0 \quad (35)$$

$J_2(X)$  と  $J_2(Y)$  は、それぞれ水平運動と垂直運動の速度を意味している。(34)式を、熱力学的力または温度勾配の関数として表わすと次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1 &= J_2(X) \frac{\partial}{\partial X} \left( \int_R dr L_{11} X_1^2 \right) + J_2(Y) \frac{\partial}{\partial Y} \left( \int_R dr L_{11} X_1^2 \right) \\ &= J_2(X) \frac{\partial}{\partial X} \left\{ \int_R dr L_{11} \left( -\frac{\partial \ln T}{\partial r} \right)^2 \right\} + J_2(Y) \frac{\partial}{\partial Y} \left\{ \int_R dr L_{11} \left( -\frac{\partial \ln T}{\partial r} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (36)$$

対流系が定常状態にあるものとする、熱力学的力の全微分は空間に関する項だけを考慮すれば良い。すなわち

$$dX_1 = \left( \frac{dX_1}{dR} \right)_t dR = \frac{\partial}{\partial R} \left( -\frac{\partial \ln T}{\partial r} \right)_t dR \quad (37)$$

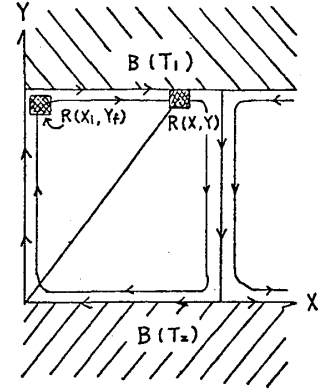


図1 ベナール対流系の断面図  
 $X, Y$ 座標中の位置ベクトル $R(X, Y)$ で表わされる非平衡系の回転運動。上部熱源  $B(T_1)$  と下部熱源  $B(T_2)$  の温度差  $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$  は、臨界レイリー数以上に保たれている。

我々の知りたいのは、非線形の非平衡系としてのベナール対流系が、巨視的にどのような状態にあるのかということであるから、(36)式の符号を決めることが、この系の熱力学的性質を記述することになる。最初に、上部熱源  $B(T_1)$  と接触しながら水平運動をする線形の非平衡系について考えてみる。水平流の始まる位置を  $X_i$ 、終わる位置を  $X_f$  で表わすと、熱力学的力の線積分は次のようになる。

$$\Delta X_1 = \int_{X_i}^{X_f} \left( \frac{\partial X_1}{\partial X} \right)_t dX = X_1(X_f) - X_1(X_i) \quad (38)$$

さて、水平流の始まる位置は上昇流の終わる位置でもあるから、線形の非平衡系は、下部熱源の温度  $T_2$  とほとんど平衡であろうと思われる下部から上昇することによって、上部熱源と接触するので、そのときの熱力学的力は

$$X_1(X_i) \simeq \frac{\ln T_2 - \ln T_1}{\delta r} \quad (39)$$

によって与えられるであろう。この位置は、上昇流の終わりの位置  $Y_f$  を用いて、 $R(X_i, Y_f)$  で表わされる。また、下降流の始まる水平流の終位置  $X_f$  では、線形の非平衡系の温度は、上部熱源の温度  $T_1$  に近くなるであろうから、そのときの熱力学的力は

$$X_1(X_f) \simeq \frac{\ln T_1 - \ln T_1}{\delta r} \quad (40)$$

によって与えられるであろう。これらの式を(38)式に用い、 $T_1 < T_2$  を考慮すると次のような不等式が得られる。

$$\Delta X_1 = \int_{X_i}^{X_f} \left( \frac{\partial X_1}{\partial X} \right)_t dX \simeq \frac{\ln T_1 - \ln T_2}{\delta r} < 0 \quad (41)$$

これから直ちに、 $(\partial X_1 / \partial X)_t < 0$  が得られる。同様にして、下部熱源に接触して水平運動をする線形の非平衡系に対しても同じ結果が得られる。次に上昇流について考えてみると、上昇流の始まる位置  $Y_i$  と終わる位置  $Y_f$  との間での線積分は

$$\Delta X_1 = \int_{Y_i}^{Y_f} \left( \frac{\partial X_1}{\partial Y} \right)_t dY = X_1(Y_f) - X_1(Y_i) \quad (42)$$

によって与えられる。先の議論と同じ方法で初期位置  $Y_i$  と終位置  $Y_f$  における熱力学的力は、それぞれ次のように与えられる。

$$X_1(Y_i) \simeq \frac{\ln T_2 - \ln T_2}{\delta r} \quad (43)$$

$$X_1(Y_f) \simeq \frac{\ln T_2 - \ln T_1}{\delta r} \quad (44)$$

$T_1 < T_2$  を考慮して、これらの式を (42) 式に用いれば次のような不等式が得られる。

$$\Delta X_1 = \int_{Y_i}^{Y_f} \left( \frac{\partial X_1}{\partial Y} \right)_t dY - \frac{\ln T_2 - \ln T_1}{\delta r} > 0 \quad (45)$$

これから直ちに、 $(\partial X_1 / \partial Y)_t > 0$  が得られる。同様にして、下降流に対しても同じ結果が得られる。

以上で得られた結果を、(36) 式を通して (34) 式に適用してみると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1 &= \frac{dX}{dt} \frac{\partial}{\partial X} P_1 + \frac{dY}{dt} \frac{\partial}{\partial Y} P_1 \\ \frac{dX}{dt} \frac{\partial}{\partial X} P_1 &< 0, \quad \frac{dY}{dt} \frac{\partial}{\partial Y} P_1 > 0 \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

これは、一つの線形の非平衡系の運動に対する式であるから、運動方向に沿ってエントロピー生成が振動的様相を示していることがわかる。すなわち、偏微分係数  $(\partial X_1 / \partial R)_t$  は振動関数になっていなければならない。これは明らかに、非線形の非平衡状態を特徴づける量となり得る可能性をもっている。ここでの結果 (46) 式は、基本的にはペンデント流体系における結果<sup>6)</sup>と一致している。

本稿で導入された新しい場の量を用いる方法が、非線形の非平衡熱力学の基礎となり得るか否かは今後の研究に待たねばならないが、少なくともここではその可能性のあることが示された。

### 参 考 文 献

- 1) G. ニコリス, I. プリゴジーン: 小島陽之助・相沢洋二訳: 散逸構造 — 自己秩序形成の物理学的基礎 —, (岩波書店, 1980) .
- 2) Y. Sawada: Prog. Theor. Phys., **66**(1981)68.
- 3) D.D. フィッツ: 藤田博・小島陽之助訳: 非平衡の熱力学 — 流体系における非可逆過程の現象論 —, (東京化学同人, 1968) 3.
- 4) I. プリゴジーン, R. デフェイ: 妹尾学訳: 化学熱力学 1, (みすず書房, 1966) .
- 5) 高山光男: 物性研究, **39**-3(1982)171.
- 6) 高山光男: 物性研究, **41**-3(1983) .

7) 高山光男：物性研究, 39-5(1983)225.

過冷却グリセリン液体の結晶化過程における電圧ゆらぎ<sup>†</sup>

千葉大・教育 東崎健一・山口裕子

(1983年12月26日受理)

## 〔要約〕

有極性分子液体中には、分子の熱的運動によって自発的な揺動電場が発生している。平行平面の電極間に液体グリセリンを満し、両極間に現われる電圧ゆらぎを観測した。サンプルが安定な液体であるとき、結晶化が進行しない過冷却液体状態にあるとき、そして結晶化が終了した状態では、ゆらぎ電圧の分布はガウス分布であった。そしてその分散はナイキストの定理を満たした。ところが、過冷却液体が結晶化する過程では、巨大なゆらぎが発生して、分布はガウス分布でなくなった。結晶化過程で得られた分布の集団は、ある規則性を予想させる群を形成した。

## § 1 実験の装置と方法

銅製容器の中に平行平面電極をすえ、その間にサンプルとしてグリセリン(和光純薬：特級：純度98.5%)を満した。電極の片方は接地され、他方はハーメチックシールを経てプリアンプにつながっている。後で述べるように、複素誘電率を決定するために、サンプルセルの横に空気コンデンサーがおかれている。これはリレースイッチによって、セルの電極と並列に、外部から付けはざしができる。セルとプリアンプは内側のデュワーにはいって、密閉されている。内と外のデュワー間にアルコールをいれ、そこに投げ込み型のクーラーをいれて冷却している。

サンプルセルで生じたゆらぎ電圧は、増巾した後、バンドパスフィルターを通して、中心周

---

 TOUZAKI, Ken-ichi and YAMAGUCHI, Yûko

† 本稿は1983年12月12日、基研研究会「非線形緩和過程の統計物理」において行なった報告にもとづく。