Title	秩序形成の熱力学的基礎
Author(s)	高山, 光男
Citation	物性研究 (1984), 42(2): 145-152
Issue Date	1984-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/91329
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

物性研究 42－2 (1984－5)

秩序形成の熱力学的基礎

東邦大・薬　　高 山 光 男

(1984年3月26日)

要 旨

静的秩序形成をエントロピーの減少速度で，動的秩序形成をエントロピー生成速度の減少速度でそれぞれ特徴づける熱力学的形式を得た。どちらの形式も，与えられた系内の異なる位置に秩序形成的な傾向と秩序破壊的な傾向との相反する傾向を同時にそなえている。

§1　はじめに

空間的温度勾配のある系で，高温側の局所平衡系のエントロピーが自然に減少するということはすでに報告した通りである[1]。このような意味での秩序形成は，より低温の熱源と接触させれば自然な過程として進めることができる。液体相や蒸気相の結晶化はこの種の秩序形成として説明することができる。一方，物質の巨視的な流れから形成される空間的パターンは，エントロピーの減少ではなく，エントロピー生成速度の減少を原因としていることがわかっている[2,3]。これは理論的に得られたわけではなく，ペンデント流体系と対流系を調べることによって予想されたものである。そして，動的秩序形成も特に不自然なわけではなく，物質の流れを巧妙に制御することによって自然に生じているのである。

ところで，静的秩序や動的秩序に限らず秩序形成の現象を一般に説明し得る巨視的理論とはどのような形式であろうか。熱力学的な立場から得られる静的秩序形成を表わす形式と動的秩序形成を表わす形式との間にある共通性を通して検討してみたい。

§2　静的秩序形成

部分モルエントロピーの時間と空間に関する全微分の式

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_r \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_r \mathrm{d}r \tag{1}$$

を基本として得られる部分モルエントロピー生成のための式は次のようである[1]。

TAKAYAMA, Mitsuo

$$\delta_{\mathrm{i}} S = \left\{ \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t} \right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t} \right)_{r_2} \right\} \delta t \geq 0. \tag{2}$$

位置 r_1 から位置 r_2 へ向かって自然な熱流があるならば，位置 r_1 のエントロピーは減少する。このようなことが起こるのは，位置 r_1 にある系と位置 r_2 にある系とが熱的接触によって関係づけられているからである。熱は，二つの系にとって共通要素なのである。では，どの部分系も互いに共通要素をもたず無関係な状態にある場合は，どのように書かれるのか。複数の部分系から成る全体系のエントロピー生成速度は次のようになるであろう。

$$\frac{\mathrm{d_i} S}{\mathrm{d}t} = \sum_{\rho} \frac{\mathrm{d_i} S_{\rho}}{\mathrm{d}t} \geq 0 \qquad (\rho = 1,\ 2,\ \cdots\cdots), \tag{3}$$

これは，すべての部分系が孤立系であることを意味している。しかし，j と $j+1$ 番目の部分系同士が熱的接触の関係にあるときには(3)式をどのように書きかえたらよいであろうか。これに答える一般的形式を次に示す。

融解温度 T_{m} にある液体系 I が，それよりも δT だけ低温の十分に大きな熱容量をもった系 II と熱的に接触しているとする。全系において熱量が保存されるならば

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{I+II}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} = 0 \\ &\qquad \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} < 0,\quad \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} > 0 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

という関係から，全エントロピー変化の式は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta S_{\mathrm{I+II}} &= \Delta S_{\mathrm{I}} + \Delta S_{\mathrm{II}} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} \left\{ \frac{\delta T}{T_m (T_m - \delta T)} \right\} \mathrm{d}t \geq 0. \end{aligned} \tag{5}$$

ここで $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ は潜熱の流れを意味し，(5)式の不等号は $\delta T > 0$ に，等号は $\delta T = 0$ にそれぞれ対応している。結晶化によって系 I のエントロピーは減少し，系 II のエントロピーは増大する。このとき二つの系に共通しているのは潜熱であり，この共通性によって系 I と系 II は無関係ではあり得ないのである。以上の議論を一般的な形式にまとめると次のように書くことができよう。すなわち

$$\Delta_{\mathrm{i}} S \equiv \Delta S_{\mathrm{I+II}},\quad \Delta_{\mathrm{e}} S_{\mathrm{I}} \equiv \Delta S_{\mathrm{I}},\quad \Delta_{\mathrm{e}} S_{\mathrm{II}} \equiv \Delta S_{\mathrm{II}} \tag{6}$$

とおくことにより，

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\mathrm{i}} S &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\mathrm{d_e} S_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d_e} S_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} \right) \mathrm{d}t \geq 0 \\ \frac{\mathrm{d_e} S_{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} &\lesseqgtr 0, \quad \frac{\mathrm{d_e} S_{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} \gtreqless 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(　)記号はエントロピー生成の定義域を明確にするためと，その定義域で熱的接触をしている系Ⅰと系Ⅱとの相互作用関係を示すために用いている。または，エントロピー生成速度の代数的な構造を表わすためでもある。

さて，先の問題に対して(7)式を適用すると(3)式は次のように書くことができよう。

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d_i}S}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d_i}S_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d_i}S_2}{\mathrm{d}t} + \cdots + \left(\frac{\mathrm{d_e}S_{\mathrm{j}}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d_e}S_{\mathrm{j+1}}}{\mathrm{d}t} \right) + \cdots \geq 0 \\ \frac{\mathrm{d_e}S_{\mathrm{j}}}{\mathrm{d}t} &\lesseqgtr 0, \quad \frac{\mathrm{d_e}S_{\mathrm{j+1}}}{\mathrm{d}t} \gtreqless 0 \end{aligned}\right\} \cdot \tag{8}$$

(　)記号の中ではいつでもエントロピーの減少速度と増大速度とが対になっており，一方が静的秩序形成を直接説明し得る熱力学的な表現になっている。

§3　動的秩序形成

散逸構造と呼ばれる非線形領域で現われる動的秩序状態の熱力学的記述を目的とした我々の方法[3]によれば，非線形系をその部分系としての線形系に分割し，熱力学的力や流れ，局所エントロピー生成速度などの線形の非平衡熱力学的量を，非線形系内の位置 R と時刻 t の関数としての場の量としてみなす。更に，非線形系の部分系としての線形系はその中に局所平衡系を含むという階層的な構造が与えられている。熱力学的力 X_α とそれに共役な流れ J_α，そして局所エントロピー生成速度 σ_α の時間と空間に関する全微分の式をそれぞれ次のように与えておく。

$$\mathrm{d}X_\alpha = \left(\frac{\partial X_\alpha}{\partial t} \right)_R \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial X_\alpha}{\partial R} \right)_t \mathrm{d}R \tag{9}$$

$$\mathrm{d}J_\alpha = \left(\frac{\partial J_\alpha}{\partial t} \right)_R \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial J_\alpha}{\partial R} \right)_t \mathrm{d}R \tag{10}$$

$$\mathrm{d}\sigma_\alpha = \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial t} \right)_R \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial R} \right)_t \mathrm{d}R \tag{11}$$

ここでもまた対流系について議論する。位置 R はその方向成分として X, Y, Z をもつが，R の増す方向は非線形流れの方向に沿っていると決めておく。

いま，非線形系の全体積Vがn個の線形系に空間分割できるとすれば，各々の線形系の体積vとの間には

$$V = \sum_{i=1}^{n} v_i \tag{12}$$

という関係が生じ，ここでv_iは，位置R_iにおける線形系の体積である。(11)式において，定常条件は，次のような定常局所エントロピー生成速度を与える。すなわち

$$\left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial t} \right)_{R_i} = 0 \qquad \therefore \quad \sigma_\alpha (R_i)_{\mathrm{st.}} = 一定 \tag{13}$$

(12)式のv_iを掛ければ，位置R_iにおける定常エントロピー生成速度が得られる。すなわち

$$P_\alpha (R_i)_{\mathrm{st}} = v_i \sigma_\alpha (R_i)_{\mathrm{st.}} = 一定 \tag{14}$$

更に，非線形系の全エントロピー生成速度は(12)式を考慮して，次のような定常値として存在する。

$$P_{\alpha,\mathrm{st.}} = \sum_{i=1}^{n} v_i \sigma_\alpha (R_i)_{\mathrm{st.}} = 一定 \tag{15}$$

ここで前報[3]における誤りを訂正すると，(27)式として，非線形系の全エントロピー生成速度が

$$P_1 = \int \left(\frac{\partial P_1}{\partial R} \right) \mathrm{d}R$$

から求められるとしたが，これは二つの異なる位置間の差を与える式であり，正しくは(12)式の空間分割を考慮した(15)式から求められる。定常条件の下で(11)式を積分すると

$$\int_1^2 \mathrm{d}\sigma_\alpha = \int_1^2 \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial R} \right)_t \mathrm{d}R = \sigma_\alpha (R_2) - \sigma_\alpha (R_1) \tag{16}$$

のような差を与える。さてここでは対流系を考えているから，空間的温度勾配による熱の流れが局所エントロピー生成速度を生じさせる。連結現象を考慮しなければ，熱流にともなう局所エントロピー生成速度は

$$\sigma_1 = J_1 X_1 = L_{11} X_1^2 \geq 0 \tag{17}$$

によって与えられ，ここでL_{11}は現象論係数である。熱力学的力X_1は，熱流方向をrとして

$$X_1 = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_t = \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial r} \right)_t \tag{18}$$

によって与えられるが，ここで前報[3]においては

$$X_1 = -\frac{1}{T}\ (\frac{\partial T}{\partial r})\ =\ -\ (\frac{\partial \ln T}{\partial r})$$

として計算したが，これは(18)式の方が正しいので訂正しておく。但し，この誤りが結果に対して本質的な影響を与えることはない。

図1に，二次元平面を循環運動する線形系と二つの熱源 $B(T_1)$ と $B(T_2)$ との配置関係を示した。位置 R は X 成分と Y 成分に分けられ，各々の方向への運動速度をそれぞれ

$$J_2(X) = \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} > 0, \qquad J_2(Y) = \frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} > 0 \tag{19}$$

のようにおく。このようにすれば，定常条件の下での局所エントロピー生成速度の実質微分は次のように与えられる。

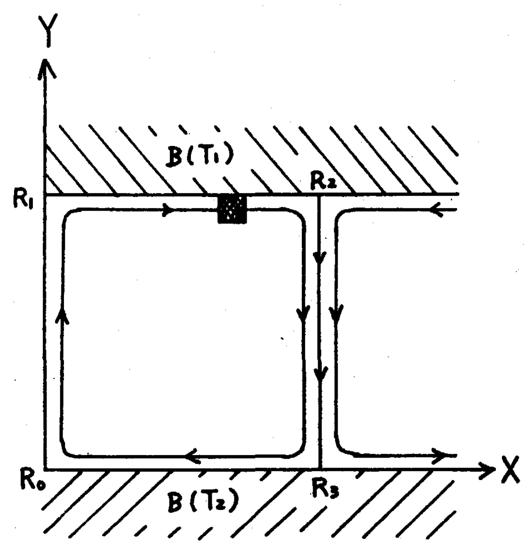

図1　上部熱源 $B(T_1)$ と下部熱源 $B(T_2)$ との間で循環運動している線形の非平衡系

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ \sigma_1 &= J_2(X)\ \frac{\partial}{\partial X}\ J_1X_1 + J_2(Y)\ \frac{\partial}{\partial Y}\ J_1X_1 \\ &= J_2(X)\ \frac{\partial}{\partial X}\ L_{11}\ (\frac{\partial T^{-1}}{\partial r})_t^2 + J_2(Y)\ \frac{\partial}{\partial Y}\ L_{11}\ (\frac{\partial T^{-1}}{\partial r})_t^2.\end{aligned} \tag{20}$$

ここで J_2 は，線形流れ J_1 に対する非線形流れを意味しており，ここでは対流運動の速度に等しい。熱力学的力 X_1 の対流運動にともなう変化は前報[3] におけるのと同様の考え方により，次のようになる。

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial X}\right)_t < 0\ , \qquad \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y}\right)_t > 0\ . \tag{21}$$

さらにここでは定常条件の下で考えているので，位置 R_0 における局所エントロピー生成速度は定常値をとっているはずである。すなわち

$$\mathrm{d}\sigma_1(R_0) = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial t}\right)_{R_0}\mathrm{d}t = 0\ . \tag{22}$$

これを，対流運動一周にわたる積分で表わすと，(16)式を用いて

$$\oint \mathrm{d}\sigma_1 = \oint\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial R}\right)_t \mathrm{d}R = \sigma_1(R_0) - \sigma_1(R_0) = 0 \tag{23}$$

のようになる。この条件はまた，対流パターンが時間とともに変化しないことを表わしていると考えてもよいであろう。

(21)式と(23)式とから結局，定常的な対流パターンを現わしている対流系の状態を巨視的に記述する形式として，次のような表現が与えられる。

$$\left.\begin{aligned} &\oint \mathrm{d}\sigma_1 = \oint\left\{J_2(X)\frac{\partial}{\partial X}\sigma_1 + J_2(Y)\frac{\partial}{\partial Y}\sigma_1\right\}\mathrm{d}t = 0 \\ &J_2(X)\frac{\partial}{\partial X}\sigma_1 < 0\ , \quad J_2(Y)\frac{\partial}{\partial Y}\sigma_1 > 0 \\ &J_2(X) > 0\ , \quad J_2(Y) > 0 \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

この形式は，対流系の一つの側面を表わしているだけにすぎないが，動的秩序形成の熱力学的表現としては妥当なものであろう。秩序またはパターンの形成に直接寄与しているのは，$\partial\sigma_1/\partial X < 0$ の項である。この式もまた，秩序形成的な傾向と秩序破壊的な傾向とをそなえている点で，静的秩序形成を表わす(7)式の形式と一致するが，本質的な違いは，非線形流れ J_2 があるかないかである。また，(24)式を図式的に示すと図２の実線のようになる。但し，図２では局所エントロピー生成速度の代りにエントロピー生成速度を用いているが同じことである。いっしょに示されている破線は，部分モルエントロピーの挙動を定性的に表わしたものである。二つの曲線が共に極小値をもつ位置 R_2 が，対流パターンの幾何学的輪郭をつくり出している位置に一致することは，図１を見れば直ちにわかることである。更に，図３にはハチの巣状の対流パターンの幾何学的輪郭の位置と各曲線との関係を示した。

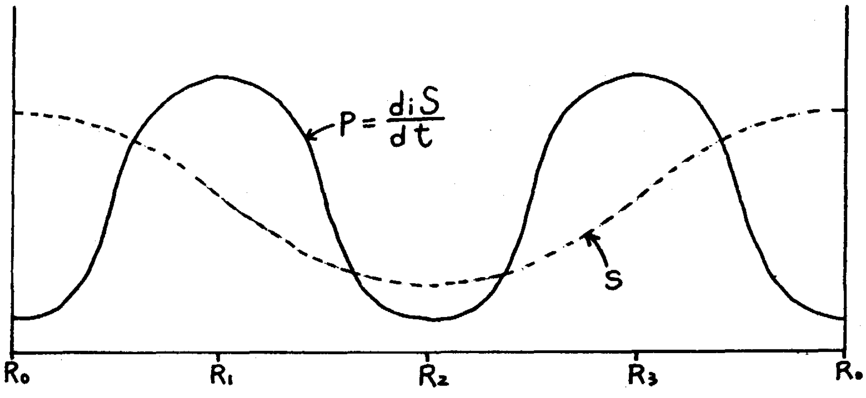

図 2　循環運動する線形の非平衡系のエントロピー生成速度 P の変化と部分モルエントロピー S の変化

§ 4　秩序形成の一般的形式について

以上に得られた二つの形式である(7)式と(24)式に，秩序形式の一般的形式を見ることができる。すなわち“互いに熱力学的接触の関係にあるいくつかの部分系を含む系において，その系内のある位置で秩序破壊的な現象が進むならば，同じ系内の他の位置では秩序形成的な現象が補償的な変化として進む”ということができるであろう。但し注意しなければならないのは，本稿ではエントロピー生成を補償するような，いわゆる負のエントロピー生成が生じるという結果は得られなかった。すなわち，エントロピー生成に対しては補償的変化は生じないということになるが，それでも秩序形成が自然に起こることとは矛盾しないのである。

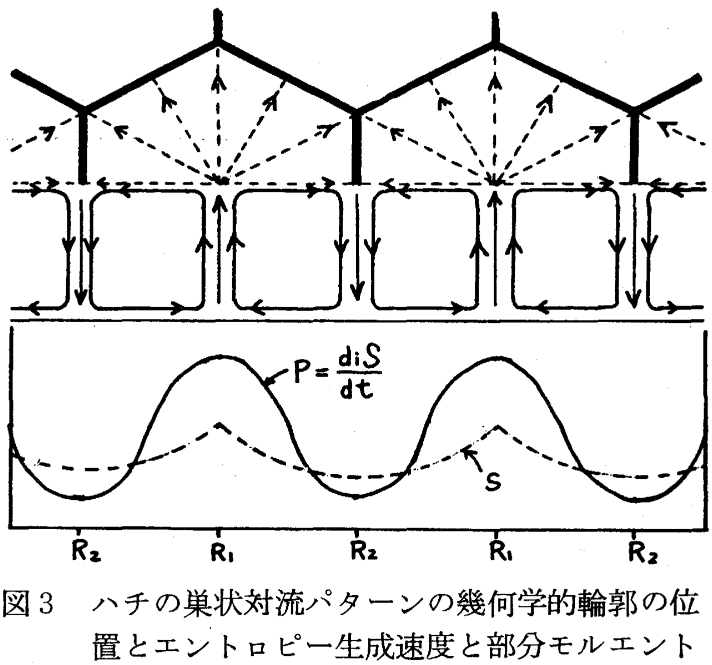

図 3　ハチの巣状対流パターンの幾何学的輪郭の位置とエントロピー生成速度と部分モルエントロピーの変化との関係

秩序形成の問題を更に深く追求するためには，熱力学的な系に限らず，階層を超えた一般的な系と系の間の接触や相互作用関係を明らかにして行く必要があろう。そのためには本稿における方法や取り扱いだけでは不十分であり，更に違った側面からのアプローチや新しい方法論の開発されることが望まれる。第二法則に由来するエントロピー生成の正値と一方向的な変化のような基本的な問題も，そのようにしてこれから解決されると思われる。

参考文献

1） 高山光男：物性研究，“エントロピー生成”，1984－3月号（予定）

2） 高山光男：物性研究，**41**－3（1983－12）199.

3） 高山光男：物性研究，“非線形の非平衡熱力学のための方法”，1984－3月号（予定）.