

非平衡現象論

佐々 真一

東京大学大学院総合文化

1 序

1.1 現代物理の基礎

自然現象に対してある理想化のフィルターを通して見ると、数学的に表現できる概念を取り出すことができる。物理学は、この前提にたって自然に立ち向かおうとする学問である。また、この考え方は、結果として、20世紀技術の礎となったので、しばしば、近代自然科学を代弁する形で参照¹されたりする。ところで、どのような理想化が可能なのか、というメタな問いには、我々には簡単に答えることができない²。それが故に、自然科学は今後ますます発達するはずであるし、また、いつでも理想化しえないものが残っている、というかなり自明なことを理解しておけば自然に対する敬意を失うことなく、科学万能などという短絡な考えにはいきつかない。

我々が現在までに手にしている理想化のフィルターはそう多くない。ニュートン方程式、シュレーディンガー方程式、マクスウェル方程式、ディラック方程式、アインシュタイン方程式... などで代表される古典力学、量子力学、電磁気学、相対論などはひとつの流れにそったフィルター群³として現代物理学の基礎をなす。また、ニュートン力学や量子力学では法則の「パラメーター」である「力」を法則として整備するために、「力」の起源をつきつめる、という方向の努力が20世紀にわたってくりひろげられている。一方、フィルターを通して記述される「物」によって、「素粒子物理」「原子核物理」「物性物理」「宇宙物理」などに物理学が分類⁴された。特に、「物性物理」では、「量子力学が適用される世界から見れば巨視的な物を、量子力学に基づいて理解する」、ということが方針とされてきた。その際、「(量子)統計力学」という先にあげたフィルター群とは異なるフィルターが必要であり、現代物理学の基礎として、仲間に入れられている。例えば、相転移に代表される協同現象の本質を理解するには、「物」から離れた理想化された世界を抽出しなければならない。

1.2 散逸系の動力学

これらの標準的な物理の枠組みが自然現象のフィルターのすべてだとすればそれらが如何に貧弱であるかは、周りを見渡せばすぐに実感するだろう。例えば、蚊取り線香から舞い上がる煙をみてどう思うか。煙は巨視的だから量子多体系である、とは誰も直感では思わないだろう。正確には、「煙は量子多体系であるが、そんなことを宣言したところで、煙のパターンに何の理解の助けにもならない。」と表現すべきであるが、主張していることの本質は同じである。これに対しては、連続体力学とか流体力学という伝統あるフィルターがある。しかし、この30年間に確認された「カオスはどこにでもある」という事実は、連続場という視点よりも、散逸系の(非線型)動力学として力学系の視点がフィルターとしてより有効であることが示してきた。誤解がないように補足するが、依然として、流体の振る舞いを議論

¹それゆえ、物理帝国主義などと呼ばれる。

²絶対に答えることができないのかもしれない。このメタな問いを形式化して科学の問いとすることができ
るのか？

³ひとことでその流れを特徴づければ何？

⁴「物」を理解するのを第一だとする立場に立てば、理想化フィルターは道具に過ぎない。「物」と「フィルター」の対立は物性だけでなく各分野でもあるはずである。この対立は趣味の問題である。それゆえに、もっと議論があつてよいと思うが。

するのに、流体力学をもちいることの有効性は変わらない。個々の流れのパターンにおいても個別的なものと普遍的なものがあるので、そのうちの個別的なものを切り捨てる見方をすることによって、流れ全体を見ていたのではよく見えなかったのが見えてきた、ということである。カオスやソリトンも典型例だし、パタン動力学として切り出されたものもそうである。流れ自体にこそ興味がある、という人にはカオスなどの概念抽出はどうでもいいことであるから、徹底して詳細にこだわるべきである。散逸系の動力学の中で普遍的な概念を切り出す作業は現在も続いているが、かなり小さいフィルターになってきつつあるのは否めない。また、散逸系の動力学と統計力学をあわせた視点というのも、80年代以降に積極的にとりあげられているが、今までに明らかになっている部分は、統計力学色が強すぎて、「変な世界の数値的統計力学」が支配しつつある。

1.3 複雑系

散逸系の非線型動力学でも自然現象のごく断片を切り取っているにすぎない。例えば、進化、言語、認知などの現象に対して、どのようなフィルターで理想化できるのだろうか。ここでは、力学系的記述は道具ではありえても、本質的な概念ではない、と感じている人も多い。数学基礎論と密接に関係していそうだが、というのも少し勉強すれば誰もが思うことであろう。しかし、例えば、進化という現象を抽象するフィルターをつくりあげすることは、そう簡単ではなさそうである。複雑系の研究は、その突破をめざしており、科学の方向としては、大いにありえるが、大衆化⁵されるにはまだ時間が必要である。

1.4 熱力学の末裔

我々が既に獲得している大枠のフィルターはこれらにつきてはいない。19世紀に構築された「熱力学」がある。熱統計物理として、熱力学は統計物理と一緒にされることも多いし、しばしば、「熱力学は統計力学によって基礎付けられた」、と平然と表現されるので、熱力学の存在は忘れられることも多い。統計力学を少しまじめに勉強すればわかるように、統計力学は熱力学を基礎付けてはいない。熱力学と古典（量子）力学の両方に矛盾がないような体系が構築されているだけである。熱力学の延長上に「非平衡熱力学」という体系が構築されようと試みられた。これは、熱力学的考察を非平衡定常状態まで拡張しようとするものであり、線形非平衡領域においてはある程度の成果があった。ところが、それをさらに一般化しようとする段にいたって、前提条件が不明瞭な形式論に陥っているように思える。プリゴジン氏の著書が「非平衡熱力学」「構造、安定性、ゆらぎ」「散逸構造」と、時代とともに変化したことが端的にあらわすように、非平衡熱力学に興味を抱く研究者は、その実体は散逸力学系であることが少したってから認識される、散逸構造へとその重心を移していった。また、一方で、熱力学と統計力学の関係の一般的な（そして歪んだ）理解を反映して、「非平衡統計力学」というのが非平衡研究の王道になっていた時代もあった。そこには、やがて、他の理論物理の末期症状と同様に、「現象も論理もない式操作の世界」が支配してくる。（その初期症状は、例えば、ズバーレフ、非平衡統計熱力学、（丸善）を見れば納得できる。）このような経緯で、非平衡熱力学、非平衡統計力学は衰退していった。最近では、非平衡という言葉すら、あまり聞きなれないだろうし、聞いたことがあるとしても、なんとなく古臭いという印象を持っているのではなかろうか。書店を見ても、「散逸系の動力学」や「複雑系（のめざすところを示す）」本に比べれば、「非平衡」の本はちらほらというかんじである。文化としても消えそうである。

ところで、非平衡というくり方で自然をみたいという時に、何を期待していたのだら

⁵誰かが何らかの breakthrough をして、その研究がある臨界値以上の研究者に受け入れられることが必要である。突破するまで数年と思うこともあれば数十年と思うこともある。問題の難しさの理解が進むにつれて悲観的になる。

うか。歴史の発展とは別にそれぞれの個人が思い描いてたイメージがあるはずである。私は、「熱平衡にない現象に対して、特に、熱平衡に対峙するという視点を強調して、普遍的な論理を抽出しようとする学問体系。」がある、と思っていた。これを私は「非平衡現象論」と呼ぶ。現在のところ、非平衡現象論は満足な形をしているとは思えないが、非平衡熱力学や非平衡統計力学の成果としてそれに含まれるものもあるのは確かだろう。つまり、過去の研究の成果の中から、非平衡現象論として保存すべきものは保存し、将来、構築されるべきものの礎とすべきでないか。この講義では、その考えにたって、非平衡として研究され獲得してきた考え方を特に「論理」に重点をおいて整理する。非平衡論が（保存すべき）文化としての価値しかないのなら、夏の学校で講義する必要はないかもしれない。「物」に関係しない分野なら、例えば、複雑系の基礎教養として、数学基礎論と進化や言語の関わりの講義か、散逸系の動力学が獲得したことの概説の講義あたりが、時代的かもしれない。（これらというまでもなく大切である。）具体的に、どのような現象を考える時に、「新たな非平衡論」が必要なのか見てみよう。

1.5 新たな非平衡論？

例えば、粉体多体系というのは、最近では、物理として市民権を得ているようであるが、我々は何を理解したのか？ 散逸系の動力学のセンスで、現象を再現できるとか、現象の普遍的な側面が記述できる、とか、揺らぎが異常になって指数がいくらであるとか、という積み上げはそれ自体は感動の伴わないルーチンであり、また、本質的な進歩に寄与しない。たしかに、まぜて、まわして、ふったらこんな（一見して変な）現象がおこる、というのは面白い。しかし、粉に限らず、非平衡現象を再現することは実は思った以上に簡単なことであって、しかも、それがゆえに、再現してもわかった気がしない、というのがこの20年でわかったことでもある。（再現能力がなぜこんなに高いのかは今でも驚きである。そこの理屈は高いレベルで解決したい。）現象の再現にとられるな、というのを戒めとすべきでないのか。有名なゲーテ＝ニュートン論争を思い出せば、最近の非平衡はゲーテによりすぎているので、ニュートンに軌道修正をすべき、だともいえよう。やるべきことは、現象の再現でなくて、「まるまるの時にこうすればこれが起こる」というさまざまな事実関係の説明する最小限の品書きを作ることである。「なんだ、普通の物理でないか。」と思われるかもしれないが、まさしく、その普通の物理が例えば、粉集合体にはまだない。一個の粉自身がマクロな物体であるというのが、分子多体系と本質的に異なる（はずである）。一方、なぜか、その集団振る舞いは、分子多体系と似たところがある。例えば、比喩的に、固体、液体、気体、などの相の分類がされるが、これはいかなる意味をもっているのか。これを解き明かすことは、非平衡論の一つの近い目的である。

また、別の例として、分子生物学世界を見てみよう。そこでは、蛋白等がエネルギーや情報をやりとりする現象が多様に起こっている。最近の実験技術の進化で、こういうのがデータとして見えてきて、いろいろな事実関係が蓄積されてきた。しかし、それらをどのように見ていいのかわからない。例えば、分子モーターはマブチモーターと違うよな、となんとなく思えるが、その作動原理として何が違っているのか論理として明確化できない。微視的機械の特殊性は何なのか。また、そこで得られている事実のうち、何を問題として、何を議論していくのか、という現象を見るべき枠を与えたい。それは微視的非平衡論ともいえるべきもので、まだ、その端緒にもついていない。

どちらの例も、散逸動力学の視点と熱力学の視点の融合と見ることができるかもしれない。先に、散逸動力学の一つの分岐として統計力学視点との融合の現状を紹介したが、計算でなくて論理と現象を大切にすると、熱力学視点との融合がより大事なのではないだろうか。抽象的な散逸力学多体系を、熱力学的側から見直すことは必要かもしれない。

1.6 講義の内容

この講義の具体的な内容は、熱力学、ゆらぎの理論、定常状態の熱力学、散逸構造、情報理論（マクスエルの悪魔）からなり、これらを現代的な視点から再構成する。しかし、いわゆる、非平衡統計力学はほとんどやらない。それ自体、論理構成が不明瞭なだけでなく、未来へ向けた視点から眺めた時、非平衡統計力学は参考にならない。論理のベースに熱力学をおき、微視的力学世界や統計力学を最小限に参照しながら、議論をすすめていく。勿論、揺動散逸定理や相反定理などは説明されるが、統計力学的導出などはやらずに、それらが成立する状況がよくわかる形で論旨を展開する。最後に、マクスエルの悪魔を取り上げるのは、分子生物的世界においてその問題が現代的な意味をもつ可能性があるからである。分子の個別選択性に伴って、「情報」の概念が有効だとする素朴な直感は、どのような形で体系化されるのか、現在ではまだ、はっきりしないが、「情報機械」という概念の整理も含めて、見てみることは有意義である、と考えているからである。

この講義は、1997年4月から7月に東京大学大学院総合文化研究科で行った講義の部分集合である。大学院の講義ノートはA4で60ページになる（予定）。夏の学校の講義録は上限10ページなのでここに掲載することはできないので、残りの7ページで、第2章熱力学だけを紹介する。熱力学は後の議論の鍵になっているだけでなく、概念的に一番難解であるからである。また、講義ノートの全部を持ちたいかたは、e-mailでsasa@jiro.c.u-tokyo.ac.jpに連絡すれば、tex file⁶を送る。また、いつでもそうであるが、講義ノートの内容が正しいとは思わないで欲しい。僕自身が理解不十分なところは多々あると思われる。不自然なところなどは指摘してくればありがたい。

2 熱力学

2.1 序

熱力学とは、熱平衡状態および熱平衡状態間の遷移に関する法則である。次の問題群は熱力学で議論できる典型例である。

1. 外から温度と圧力を与えた時に系のエネルギーや体積を求める。あるいは、その逆問題。および、外からの制御をともなった複合問題、など。
2. エネルギー変換の限界を求める。特に、平衡状態間の遷移で発生する熱の最小値やとり出せる仕事の最大値を求める。

熱平衡状態の特徴づけを定式化することによってこれらに答えることができる。ところで、熱力学の本を読んで「なるほど」と思う人がいるのだろうか。僕はなかなか理解できなかった（し、今も理解しているといえるかどうか..）。無論、言葉を厳密に定義していくやりかたは、最初は抵抗を感じるかもしれないので、例えば、フェルミなどの本で、一度は歴史の発展に沿って、大枠を理解することは必要であろう。しかし、ほとんどの本が言葉について鈍感なのはどういうことだろうか。但し、キャレン、熱力学、（吉岡書店）は、唯一、言葉に拘って解説している出版本であり、（完全に満足はしないが、）一読の価値はある。熱平衡状態の標準的な定義を批判的に振り返り、どのようにそれを理解すればいいのかを議論して、第2章への序としよう。

例えば、久保亮五編、大学演習、熱学、統計力学、（裳華房）に従うと、熱平衡状態とは、

- 系が孤立している時、十分時間がたった後に到達する状態を熱平衡状態と呼ぶ。

⁶但し、5月末日の段階でまだ33ページしかできていない。完成するかどうか怪しい。体調に大きく依存する。

で規定される。ここで、孤立しているとは外界（＝系以外の部分）と交渉を持たないということ、であると補足される。つまり、これは、孤立系という系を（理想化として）切り出せて、その系に対して、熱平衡状態というのが存在し、その状態がどのようにして実現するか、ということ述べている。どこが、わかりにくいのを並べていこう。まず、「状態」についての指定が必要である。これは熱力学状態空間と呼ばれる状態空間の設定に他ならない。つまり、どのような系を対象にして、その系のどのような量を問題にしているのかを明確にしておく必要がある。これは、キャレンではきちんと議論されているので、それに従って、セクション 2.2 で、熱力学状態空間を設定する。次に、「外界と交渉をもたない」というのがあいまいである。このことは、熱力学第2法則をエントロピー増大則「孤立系の平衡状態間遷移においてエントロピーは減少することはない」で混乱をひきおこす。「孤立系は外部と交渉しないのだったら、平衡状態間遷移などありえないではないか！」と叫びたくなる。外部と交渉するから平衡状態間遷移が議論できるのである。孤立系として切り出された系と外部の作用については慎重でなくてはいけない。このことが、講義の最後で議論するマクスウェルの悪魔とも密接に関係する。この講義の立場では、状態空間の構成にしたがって、孤立系をきちんと定義し、外部者の許される作用を明示しておく。（セクション 2.3）それによって、「過程」とよばれる状態間遷移が議論できて、準静的過程とよばれる理想化された過程を定義することができる。（セクション 2.4）この形式の自然な延長に、熱力学第2法則が、カラテオドリの原理によって表現される。（セクション 2.5）さらに、溜などの有用な熱力学的（部分）系を理想化として定義することにより、熱力学の法則を実際的に有用な形で表現することができる。（セクション 2.6）

2.2 熱力学状態空間

まず、一貫して巨視的な系を扱う。巨視的という言葉は、相対的なものだからあいまいである。一原子ですら、素粒子からみれば、十分巨視的である。そこで、熱力学的系と呼ばれる、熱力学で議論する系を定義する。熱力学的系とは、系の状態が系の大きさに比例する示量的な物理量⁷で特徴づけられる示量的 (extensive) な系、および、その合成系である。（以下では、ことわりなく、系とは熱力学系であることを意味する。）示量的な物理量とは、例えば、体積、エネルギー、粒子数、電荷、磁化などである。系をより微視的なものの統計集団としてみる場合、これらは微視的な対応物の総和として考えられる。以下では、簡単に、単独の示量的な単に単純系と呼び、複数の示量的な系がある「壁」を境界にもつことによって合成されている系を合成系と呼ぶ。

壁という言葉には、なんらかの（示量的）物理量のやりとりを禁止（拘束）しているというニュアンスがある。従って、合成系の中にある壁を内部拘束とも呼ぶ。また、単純系に対して仮想的な壁を考えれば合成系だと考えることもできる。厳密に言えば、壁の性質は、示量変数に対する境界条件として考えられるべきであり、特に、非保存量の場合、拘束という言葉がその位適当かはわからない。また、そのような壁の境界条件が熱力学の形式と矛盾せずにあるのか、あるいは、実際問題としてありえるのか、というのは、議論されるべきことである。ここでは、それには深入りしない。また、電磁気現象が絡むものは、別に分けて議論の方がすっきりするのでこのノートの対象外とする。代表的な壁として、熱をとるかとおさないかで決まる、透熱壁、断熱壁ものをとるかそうさないかで決まる、透物壁、断物壁（そんな言葉あるのか？）がある。

エネルギーは示量変数の中でも特別な量であるので、単純系を特徴づける熱力学変数を (E, X_i) とあらわす。 X_i は上であげた体積、粒子数、などである。合成系の熱力学変数は、 $(E^{(j)}, X_i^{(j)})$ である。また、しばしば、 $X_0 = E$ として、示量変数を X_i とも書く。後で熱力学

⁷もっと正確に表現すると、ある系に対する示量変数とは、その系に対して仮想的な（勝手な）分割を考える時、それぞれの分割された系に対しても、もとの系に対する状態変数と同じ変数が定義され、そのとる値はその分割された系の大きさに比例するような変数である。

の法則として明示するように、熱平衡状態は示量変数の組の値によって特徴づけられる。その時、示量変数の値が一意に決まるとするのは、熱力学の仮定である。次の章で議論するように、揺らぎの存在をみとめれば、その部分は変更される。

あらゆる示量変数の値を拘束している系を孤立系とよぶ。着目している系に対して、その系と示量変数の値をやりとりする系を熱力学的相互作用する系と呼ぶ。着目する系に対して熱力学的相互作用する全体を（熱力学）全体系と呼ぶ。明らかに、全体系は孤立系である。我々をとりまく自然現象から、熱力学的全体系を切り出せるかどうかは必ずしも自明ではないかもしれない。これが可能である、とするのは理想化の一つである。特に、この熱力学的全体系の中に我々（＝現象を観測している人）を含めてはならない。我々は、熱力学系であるかもしれないが、なかなか平衡状態に緩和しそうになく、何十年に渡って非平衡状態を維持できる系である。その知識を持っていないので、そういう系を、熱力学の議論に巻き込むことは不可能である。我々というあいまいなものでなく、抽象化した観測者を考えることはできるかもしれない。その場合は、観測者の（熱力学的）デザインを指定することが必要である。

2.3 外部者と外部者のゆるされる操作

例えば、我々が着目するある系に対してピストン（可動壁）動かす、という操作がしばしば熱力学では議論される。この場合、ピストンに力を作用させているのは、別の熱力学的系である。ピストンが作用している系はピストンを動かしている系とエネルギーのやりとりをしているので、どちらの系も熱力学的全系からみれば相互作用している部分系にすぎない。全体系を眺めれば、初期に平衡状態にあったのが、ピストンが動いて別の平衡状態にいく、という平衡状態間遷移がおこっている。このためには、（熱力学的）全体系の外側に外部者というべき操作者の存在を認めないといけない。ただし、この外部者は全体系に作用できるが、熱力学的に全体系と相互作用できないとしないといけない。このような外部者の存在を認めないと、熱力学は成立しないのである。そこで、どのような外部者がどのような操作をすることが許されるか、というのを与えなければならない。

熱力学で許される外部者の操作は、単純系を分割すること（＝壁を持ち込むこと）、内部束縛を除去する（＝壁を除くこと）、の二つである、とする。二つの系を合成する、という操作も考えれるが、これは、もともと、ひとつの系が完全遮断壁で区切られていると思えば、二つの系が相互作用しはじめる、ということであり、壁の種類の変更に帰着できる。壁の種類の変更は、新しい壁を持ち込んで、古い壁を除去することだから、上の操作に含まれる。外部者および外部者に許された操作をこのように規定するのはあまりにも制限されていると考えられるかもしれない。実際、大変窮屈であるし、そもそも数学的表現が難しい。着目する系に対する熱力学的に許される外からの作用を規定して、敢えて、外の実体を考えない、というやり方もあるかもしれないが、今のところ、それを一般的に見せることはできない。熱溜に接する単純系に対する作用に限っても、許される作用のクラスをかなり限定しなければならない。5章で関連することを議論する。また、熱力学的に切断された外部者が許される操作を上のように限定しても、次の章で議論される「示量変数の揺らぎの存在」を認めれば、外部者が全体系と情報論的に結合することがありえて、パラドクスが生じる。これがデーモン問題である。詳しくは10章で議論する。

2.4 過程

平衡状態にある全体系に対して、外部者が許された（一連の）操作をした後に十分時間時間がたつて別の平衡状態に移ることを過程とよぶ。一般的な過程の中で、とりわけ特殊な理想的な過程として、準静的過程がある。大雑把には、「準静的過程とは、平衡状態の持続によってえられる過程である」とされる。特定の系に着目するより、全体系を見た方がはつきりする。全体系において、二つの平衡状態を A_I と A_F を結ぶ過程を考える。初期平衡状態

$A_0 (= A_I)$ から N 回の操作を経て終平衡状態 $A_N (= A_F)$ に移行するとする。それぞれの操作で十分時間を待って到達できる平衡状態を $A_i, (1 \leq i \leq N)$ とする。 $N \rightarrow \infty$ の極限過程を準静的過程とよぶ。準静的過程は、全系に対する熱力学状態空間上にある軌跡を描く。

キャレンに従うと、準静的過程は、系に対する状態空間の勝手な軌跡を実現する過程である、とされる。着目するその系に対して適当な系を付け加えて、上の意味での全体系での準静的過程を考えることにより、いつでも、系の状態空間を軌跡を実現することができるかどうかは、完全には詰め切っていないが、大丈夫なように思える。以下では、その意味で、準静的過程という言葉は、全体系とは関係なく、勝手な系に対して使う。

準静的過程はしばしば可逆過程とも同一視されるが、これは全く自明なことではない。可逆過程という言葉もきちんと定義しておこう。全体系に対して、平衡状態 A にあった系がある操作 T によって平衡状態 B に遷移したとする。この時、平衡状態 B にあった系がある操作 T' によって平衡状態 A に遷移したとする。このような過程を可逆過程と呼ぶ。全体系を問題にしていることに注意せよ。(部分)系では、このようなことはたいてい可能である。全体系における準静的過程は、(全体系の)熱力学状態空間の軌跡なので、逆行可能であり、可逆過程である。可逆過程が準静的過程であることは熱力学の法則によって証明される。(次のセクション参考)

ところで、無限小の体積変化をひきおこす断熱自由膨張の連続で平衡状態の継続させる過程は準静的といってよいのだろうか? 明らかに不可逆過程であるが、準静的過程のようにも思える。興味を持った人は考えて欲しい。

2.5 熱力学の法則

熱力学の法則は通常3ないし4つの法則でまとめられる。熱力学状態空間にもとづく定式化では、カラテオドリの理論⁸がもっともすっきりしている。まずは、熱平衡状態の定義である。

- 熱力学的に許される操作が終了して放置された後、十分時間がたてば、ある適当な熱力学変数の組み $(E^{(j)}, X_i^{(j)})$ で指定される熱平衡状態に到達する。

次に準静的熱を定義する。単純系に対する準静的過程でのエネルギーのやりとりを考える。準静的熱とは示量変数 X_i の変化で担えないエネルギーの変化である。つまり、

$$d'Q = dE - \sum_i f_i dX_i. \quad (1)$$

ここで、 f_i は (E, X_i) の関数である。これは、熱力学第一法則に相当する。(一般の非平衡過程における熱は後で考える。) カラテオドリの原理 (もしくは熱力学第2法則の表現) は、

- 熱力学的状態空間において、どの点もその近傍において、断熱過程によって到達できない点が存在する。

である。まず、断熱準静的過程によって到達できない点が存在するということから、 $d'Q$ に積分因子が存在し、

$$d'Q = T dS \quad (2)$$

となる T, S が存在する。(カラテオドリの定理) T が絶対温度、 S がエントロピーであり、 (E, X_i) の関数である。また、容易にわかるように、 S は示量変数である。 T が熱平衡系の推移律をとおして導入される経験温度の性質を満たすことは、温度の異なる単純系からなる合成系の束縛を除去した時の平衡状態を議論することによって保証される。

⁸例えば、P.T. Landsberg, Thermodynamics and Statistical Mechanics, (Dover, 1990); 原島 鮮、熱力学、統計力学 (培風館)

次に、(準静的とは限らない) 断熱過程での遷移でエントロピー変化が一定符号であることをしめす。平衡状態 A から準静的断熱過程で平衡状態 B に遷移したとする。 B の熱力学状態空間での任意の近傍を考える。 A から断熱過程で到達できる領域とその近傍との交わりを U_{AB} 、 A から準静的断熱過程で到達できる領域とその近傍との交わりを $\tilde{U}_{AB}$ とする。 $\tilde{U}_{AB}$ は $dS = 0$ を満たす超曲面である。 $(\Delta S$ は A からのエントロピー変化である。) $\tilde{U}_{AB}$ が U_{AB} の境界であることを示したい。まず、定義から $\tilde{U}_{AB} \subset U_{AB}$ が成り立つ。一方、もし、 $P \in \tilde{U}_{AB} \cap \text{Int}(U_{AB})$ を満たす点 P が存在したとすると、 P のある近傍がとれて、その中の任意の点 Q に対して、 $P \rightarrow A \rightarrow Q$ が断熱過程で結べる。 $(A \rightarrow P$ は準静的断熱過程で結ばれるので逆過程があることに注意。) これは、カラテオドリの原理に反する。したがって、断熱過程で到達できる領域の境界は $dS = 0$ であらわされ、これは、つまり、(準静的とは限らない) 断熱過程での遷移でエントロピー変化が一定符号であることを主張する。その符号は正であることが経験で確定されており、断熱遷移過程におけるエントロピー増大の法則に帰着する。

合成系では、それを構成するそれぞれの単純系に関して、(1) が成立し、(2) によってそれぞれの単純系のエントロピーが定義され、全エントロピーはその和で与えられる。断熱過程におけるエントロピー増大の法則は合成系においても成り立つ。

さて、全体系 (= 孤立系) を考えよう。平衡状態からはずすためには、内部束縛を除去するしかない。内部束縛を除去して平衡状態が遷移したとしよう。この過程は当然断熱なのでエントロピーは減ることはない。このことを利用して、孤立系に対する平衡状態を変分原理で表現できる。つまり、孤立系において示量変数のとりうる値を仮想的に変化させて、これを拘束するようにする。(内部拘束によって到達できるような値にしか仮想変位を考えない、と付け加えた方がいいかもしれない。) この拘束条件をはずせば、エントロピーは増大するのだから、示量変数のその仮想的な変化によって、エントロピーは減少する。仮想変化は(条件つきながら)任意だから、エントロピーを極大にするように示量変数の値をとる。(注：孤立単純系でとりうる (E, X_i) はエントロピーを最大にするでは意味をなさない。)

全体系のエントロピーを S_{tot} とあらわす。可逆過程では、 $\Delta S_{tot} = 0$ を満たさないとはいけない。なぜなら、そうでないと、どちらか一方の向きの過程は $\Delta S_{tot} < 0$ となってこれは熱力学の法則に反するからである。次に $\Delta S_{tot} = 0$ を満たす過程と全体系に対する準静的過程が同値であることは見よう。距離が無限小 ΔX だけ離れた異なる平衡状態間 A_i, A_{i+1} を結ぶ過程を考える。平衡状態 A_i にあって、ある束縛を除去して A_{i+1} にいくのだが、この時、状態 A_i は状態 A_{i+1} の全エントロピーの差は、エントロピー最大原理から、

$$\Delta S_{tot}(A_i \rightarrow A_{i+1}) = g(\Delta X)^2 \quad (3)$$

が成立するはずである。 A_0 と A_N の距離を $d = (\Delta X)N$ とすると、 A_0 から A_N への遷移での全エントロピーの変化は

$$\Delta S_{tot} \sim g(\Delta X)^2 N \sim \frac{g}{N} \quad (4)$$

である。従って、 $N \rightarrow \infty$ で ΔS_{tot} は 0 に近づく。つまり、準静的過程では、全エントロピー変化は 0 になる。全エントロピー変化を 0 にするには、このような極限操作以外にはありえない。(ちょっとあいまい。) よって、 $\Delta S_{tot} = 0$ を満たす過程と全体系に対する準静的過程が同値である。また、準静的過程は熱力学状態空間の軌跡だから逆行可能であり、可逆過程なので、結局、可逆過程と準静的過程は同値である。

2.6 有用な熱力学的系

上では、原理的な操作の問題を議論したが、実際問題では、部品としていくつかの系が確立しているので、それを合成することによって、いろいろな操作を表現できる。現実的な意味で有用な系は、理想化して、名前をつけた方が便利である。例えば、可逆仕事源、可逆熱

源、熱溜、粒子溜、体積溜などがある。これらは、しばしば、着目する系に対する典型的な環境として用意される。明示的に定義を書いていく。可逆仕事源とは、完全遮断壁で閉じられていて、その中で起こるすべての過程が準静的過程とみなせる系である。可動壁があるので体積変化は許される。従って、系に対して、仕事の出し入れをできる。非常に大きい可逆仕事源を体積溜めとよぶ。そこでは、圧力は一定に保たれる、という性質を持つ。可逆熱源とは、断物剛体不動壁で囲まれていて、その中の過程はすべて準静的過程とみなせる系である。非常に大きい可逆熱源を熱溜めと呼ぶ。熱溜めでは、温度は一定に保たれている。現実的な系に対してこれらのがどのような理想的な極限になっているのかは、現実問題を論じる上でも大切である。(どうも、まだ、釈然としないのだが。。。。)

着目する単純系に可逆仕事源や熱溜をくっつけた系を考えることにより、ある過程にもなう熱や仕事の最大、最小が議論できる。例えば、「一定温度の熱浴環境下での遷移過程に伴う発熱は、それぞれの平衡状態で定義されるエントロピーの差 ΔS を下回ることができない。」や「一定温度の熱浴環境下で始状態と終状態が与えられているときの遷移過程で、仕事源がとりだせる仕事の最大値は自由エネルギー差である。」などが直ちに証明できる。これらはどの熱力学の本にも書いてあるので詳細は省略する。また、カラテオドリの原理、あるいは、エントロピー増大則から、クラウジウスの原理やカルノー機関の最大性も示すことができる。

2.7 熱についての補足

(1) によって、準静的熱は定義されたが、勝手な過程に対して熱というエネルギー移動が何であるかは定義されていない。壁の性質として、「断熱」という言葉は何度もでてきているし、準静的でない断熱過程の存在が、カラテオドリ原理が変分原理を導くので、理論形式として、準静的でない熱はきちんと定義される必要がある。例えば、「隠れた(原子的)自由度へのエネルギー移動である。」(キャレン)という表現では何のことかわからない。(感覚的な意味で) 系統的なエネルギー移動である仕事に定義されれば、熱は仕事によって担われないエネルギー移動として定義できるが、これは同じくらいかもっと難しい。

ここでは、熱を定義するのではなく、断熱壁を定義する。ものの移動は測定できる。そこで、ものが移動しない不動壁を用意する。温度が異なる二つの単純系をその壁をとおして接触させた時、それぞれの系のエネルギー変化がない時、その壁を断熱壁と呼ぶ。ある系が(準静的でない)断熱平衡過程で遷移する、とはその系が断熱壁で囲まれていることを意味する。断熱壁でない壁を透熱壁と呼ぶ。

とりあえず、これで、カラテオドリは意味を持つようになったが、熱が定義できたわけではない。ただし、特殊な例として、系が透熱壁として熱溜めだけと接している時は、熱溜めへのエネルギー移動が熱である、とすることは可能である。また、異なる温度をもつ単純系を透熱壁で接続した時の熱は定義できる。(エネルギー移動と一致するから。エントロピー移動とは関係ない。) しかし、例えば、次の例を考えよう。

初期状態は異なる温度をもつガスが断熱壁で接続されている。断熱壁をとうねつ壁に変えると同時に他の束縛も除去し右の箱の右壁が振動数 ω_R で振動を始め、左の箱の左壁が振動数 ω_L で振動をはじめたとする。ある緩和時間で振動の振幅は小さくなっていく。最終的には平衡状態に到達する。この過程で右箱が得た熱は定義できるのか? 内部エネルギーの変化は定義される。壁の振動がどれくらいのエネルギーを系に与えたのかはわからない。(準静的仕事でないから。) そういう場合のエネルギー移動形態を議論する必要がない、とは思わないので、誰かいいアイデアないですか? 勿論、このままでは、well-defined でないので、全ての連鎖を書き下さないといけないが。。。

3 3章以降

3.1 3章

熱力学変数の揺らぎが普遍的な形をとりうることを大偏差理論の立場から説明し、その理論であらわれる揺らぎを特徴づける rate function が熱力学変数で書けることをアインシュタイン-ボルツマンの式にもとづいて示す。

3.2 4章

熱力学変数の揺らぎの時間変化の普遍的な形が、時間平均に対する大偏差性質と詳細つりあいの性質によって得られることを示す。いわゆる、オンサーガー理論に相当し、揺動散逸定理などや緩和係数の相反性などがその結果として示される。

3.3 5章

揺らぎの時間変化を考えることにより、系の配置そのものも時間変化しうる。典型例が、ブラウン運動である。可逆仕事源と熱溜に接続された示量的な物体の運動方程式をオンサーガー理論から導出する。また、それにもとづくエネルギー変換論も触れる。

3.4 6章

揺らぎの理論と非平衡定常状態のギャップがどこにあるのかを考えながら、非平衡定常状態の記述を試みる。相反定理が成立する状況を明らかにし、その例を紹介する。

3.5 7章

非平衡定常状態の周りの揺らぎの理論について議論できる限界を提示する。詳細つりあいの破れにともなって、相反性が成立しなくなり、不可逆循環が揺らぎを特徴づける。また、詳細つりあいが成立しない状況での揺動散逸定理にも言及する。

3.6 8章

空間構造や時間構造などのいわゆる散逸構造が出現する状況において熱力学世界が如何に分離されえるか、ということを解説する。

3.7 9章

情報理論の基礎を解説する。

3.8 10章

マクスエルの悪魔を情報論的に系と結合する外部者とみなし、それがひきおこすパラドックス、および、その考え方を整理する。また、熱力学的議論をどのように拡張していかないといけないのかについて議論する。