

準定常状態の熱力学と変分原理

名大工 中野藤生

Onsager¹⁾のように aged system(もしくは長時間平均)の状態を確率過程として考察する。1時刻及び2時刻の確率関数を

$$P_1(\alpha) = A \exp [S(\alpha)/k] \quad (1)$$

$$P_2(\alpha, \alpha'; \tau) = B \exp \left[S(\alpha)/k + S(\alpha')/k - \tau \Phi(J, \alpha)/k \right] \quad (2)$$

と書き表すことができる。(1)が時刻 t によらず, (2)が時刻 t 及び $t + \tau$ の差 τ にしかよらないのは定常過程であることに基づく。 α は粗視的状态量 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ を総称する記号で, α' は同じく $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ に対するそれである。 $S(\alpha)$ は α の関数としてのエントロピーであり, $\Phi(J, \alpha)$ は散逸関数と称することができる。 J は α の変化率もしくは流束量

$$J_i = (\alpha'_i - \alpha_i) / \tau \quad (3)$$

の総称的記号である。 $S(\alpha)$ を用いて J_i に共役な力

$$X_i = \partial S / \partial \alpha_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (4)$$

が定義される。 α が指定されている場合に流束量 J は(2)を量大にするように定められる。

$$\Psi = \Phi - \sum_{i=1}^n X_i J_i \quad (4)$$

を最小にするとってもよい。以上の事実には熱平衡状態の問題との間に顕著な類似性が認められる²⁾。磁性の問題を例にとってみる。磁場 H の存在下の熱平衡状態における磁化 M はカノニカル分布

$$P_c(M) = C \exp [\{ -F(M, T) + HM \} / kT] \quad (5)$$

を最大にするように, もしくはヘルムホルツの自由エネルギー $F(M, T)$ に対するギ

ブスの自由エネルギー

$$G = F - HM \quad (6)$$

を最小にするように定まるわけで、(2と(5)、(4と(6)さらに Φ と F 及び Ψ と G はそれぞれ類似の役割を演じていることは明らかである。 G 極小の条件から

$$H = \partial F / \partial M \quad (7)$$

が導かれるように、 Ψ 極小の条件から

$$X_i = \partial \Phi / \partial J_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (8)$$

が導かれる。 Onsager は Φ に対して正値二次形式

$$\Phi = \sum_{i,j} \rho_{ij} J_i J_j / 2, \quad (\rho_{ij} = \rho_{ji}) \quad (9)$$

を仮定して、 $X_i = \sum \rho_{ij} J_j$ もしくは

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad (L_{ij} = L_{ji}) \quad (10)$$

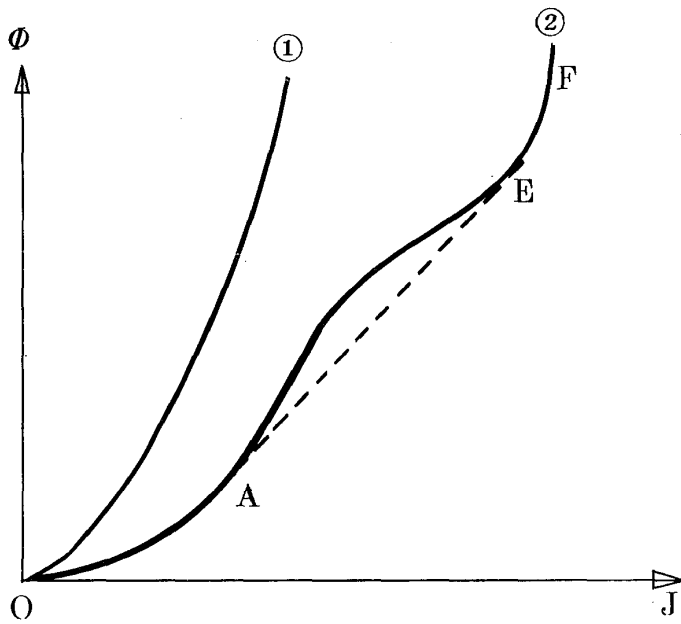
を導いた。 (L_{ij}) と (ρ_{ij}) とは互いに逆行列になっていて、ともに対称行列である。

このことが Onsager の相反関係を保証しているわけである。

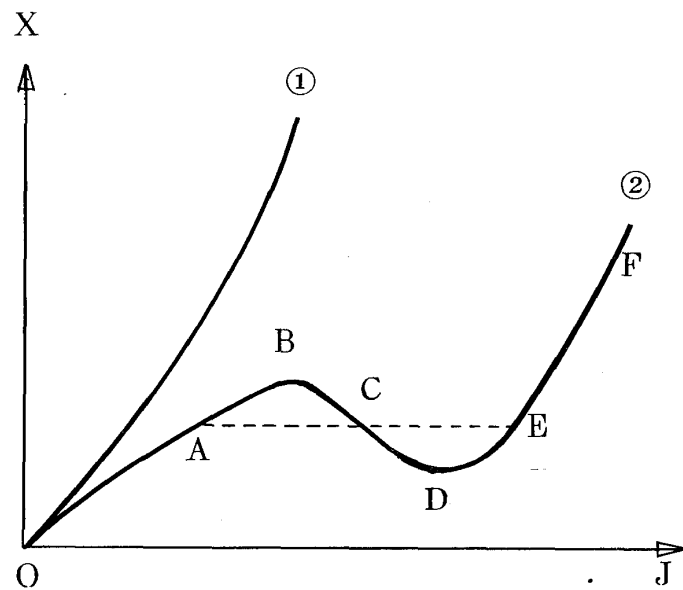
話を具体的に進めるために $n = 1$ の場合について考察する (流束、力をそれぞれ J 及び X と記す)。 Φ の J 依存性が(9)式のように表され、 Φ - J 曲線が常に上に凹な 1 図①のような曲線である場合には、(8)式即ち

$$X = \partial \Phi / \partial J \quad (8')$$

によって X 対 J の関係は一義的に決定される (2 図の曲線①)。しかし Φ 対 J の関係が 1 図の曲線②のように表される場合には、(8') 式の表す X 対 J の関係は 2 図の曲線②のようになり、 $X_1 < X < X_2$ の間では一定の X に対して J の 3 個の値が存在する。この間で Ψ を最小にする J の値は X の増加に応じて $O \rightarrow A \rightarrow E \rightarrow F$ のように変動する。 AE 間は直線であって二つの半月形 ABC と CDE とは面積が相等しい。このように散逸状態間の相転移も熱平衡状態間の相転移の場合と類似の原理に支配されているのである。



1 図



2 図

上述の類似性をさらに追求すると，状態和を定義することが考えられる。熱平衡状態におけるカノニカル分布に関して状態和

$$Z_c (H, T) = \sum_M C \exp [\{ F (M, T) + HM \} / kT] \quad (11)$$

を定義するのが有効であって，これから

$$M = kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z \quad (12)$$

が導かれるように、分布(2)に関しても状態和

$$Z(X, \alpha) = \sum B \exp \left[\left\{ -\Phi(J, \alpha) + XJ \right\} \tau / k \right] \quad (13)$$

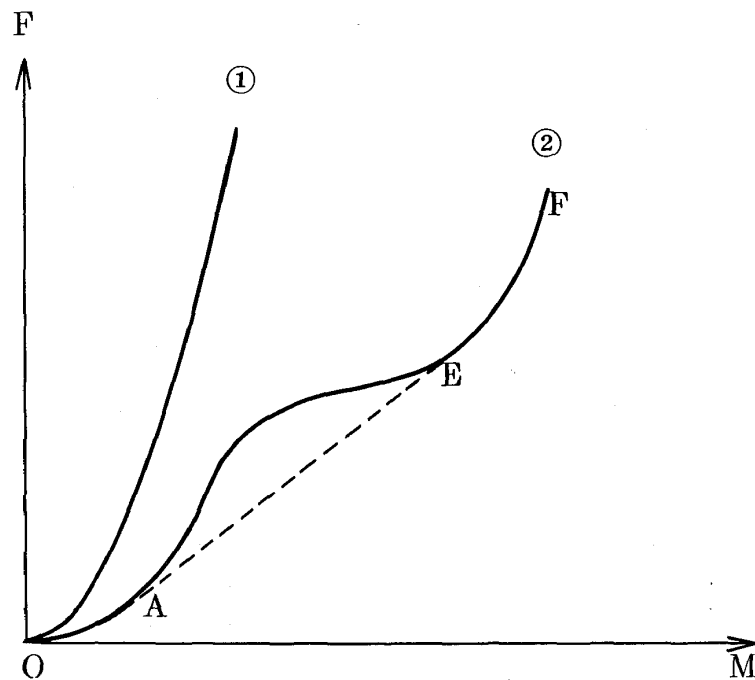
を定義することが試みられる。これから

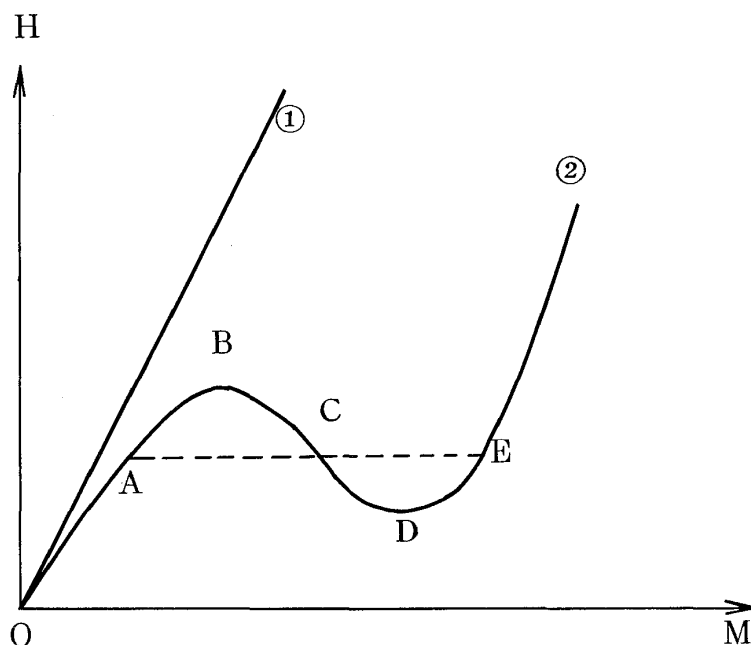
$$J = \frac{k}{\tau} \frac{\partial}{\partial X} \ln Z \quad (14)$$

が導かれる。

(11) - (12)に基づいて強磁性；反強磁性などの協力現象したがって相転移現象が論じられるように(13) - (14)から散逸過程の相転移が論じられるであろう。実際メタ磁性の F 対 M 曲線は3図②のように書き表され、それに(12)を適用して得られる H 対 M 曲線は4図②のようになる。両図とも曲線は常磁性の場合に該当する。3図と1図、4図と2図の類似性は顕著である。Ising格子の状態和

$$Z_c(H, T) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left[\left(\sum_{(ij)} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - (I - H) \sum_i \sigma_i \right) / kT \right] \quad (15)$$





4 図

から 3 図, 4 図が導かれること (J, I は正の定数とする) から類推に基づいて (13), (14) から 1 図, 2 図が導かれることの可能性を推論できるだろう。2 次元 Ising 格子に対応して碁盤の目の構造を持つ膜面 (神経膜を表すものと考えてみてもよい。各々の碁盤の目はプロトマーなどと呼ばれている) を考えて, i 番目の目を表から裏へ貫流する電流を J_i として, (13) に該当して

$$Z = \sum_{J_1} \cdots \sum_{J_N} \exp \left[\left(\sum_{(ij)} V_{ij} J_i J_j - (W - E) \sum_i J_i \right) \right] \quad (16)$$

を想定してみる。(15) との対応がさらに完全になるのは電流 J_i がただ 2 個の値をとる場合である。この場合には (16) は全く (15) と同じ形になる。(15) にしても (16) にしても, それらに含まれる諸パラメータが適切であれば, 1 図, 2 図もしくは 3 図, 4 図のような性格がそれらから導かれると言うことができる。特に (15) のような Ising 模型に対しては, この事は数学的にも証明されている⁵⁾ (この場合には, 1 図及び 3 図において破線 AE が直接導かれ, A, E をつなぐ曲線は不要になる)。(15) では実空間において格子を考えたのであるが, 波数空間で考えてみるのも興味がある。Boltzmann 方程式に関連して考察される変分原理はそうように提示される³⁾。粒子の波数を k として

$$\psi = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} L_{k,k'} - \sum_k X J_k, \quad (17)$$

$$Z = \sum_{J_{k_0}} \cdots \sum_{J_{k_i}} \cdots \exp \left[- \left(\sum_{k,k'} \frac{1}{2} L_{k,k'} J_k J_{k'} - \sum_k X J_k \right) \tau / k \right] \quad (18)$$

が得られる。これからも所望の性格が導き出される可能性があるのではなかろうか。

富田ら⁴⁾の考察にヒントを得て Φ の環流依存性

$$\Phi = \Phi(\omega), \quad \omega = (\alpha_1 J_2 - \alpha_2 J_1, \dots) \quad (19)$$

を仮定してみる。1対の変数, α_1, α_2 それに対応する流束 J_1, J_2 の場合に限定して

$$\Phi = \frac{1}{2} \rho (\alpha_1 J_2 - \alpha_2 J_1)^2 \quad (20)$$

としよう。この場合には ψ 極小の条件(8)からは

$$X_1 = \rho \alpha_2 (\alpha_2 J_1 - \alpha_1 J_2) = -\frac{\alpha_1}{\alpha_2} X_2 \quad (21)$$

が得られ、環流促進のモーメント $Y = \alpha_1 X_2 - \alpha_2 X_1$ と環流束 $\omega = \alpha_1 J_2 - \alpha_2 J_1$ との間に

$$Y = \rho (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \omega \quad (22)$$

の線型関係が成り立つ。(19)の関係数 $\Phi(\omega)$ が ω に関して1図②のようであると、 $Y-\omega$ 曲線がまた2図②のようになり、環流状態への転移が起るであろう。

輸送現象について以下のような考察が有益である。粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ 、エネルギー密度 $u(\mathbf{r})$ を用いて時刻 t から $t+\tau$ にいたる間のエントロピー増加を体積積分

$$\Delta S = \tau \int \left(-\frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} \right) \partial V = \tau \int \left(-\mathbf{J} \cdot \nabla \frac{\mu}{T} + \mathbf{W} \cdot \nabla \frac{1}{T} \right) dV$$

によって表す (T は温度, μ は化学ポテンシャル, $\mathbf{J}$, $\mathbf{W}$ は粒子流束, エネルギー流束)。
これを用いて

$$\psi = \Phi - \int \sum_{i=1}^2 J_i \cdot X_i dV = \Phi - \int \sum_{i=1}^2 \mathbf{J}_i' \cdot \mathbf{X}_i' \partial V \quad (23)$$

中野藤生

と書かれる。ただし

$$J_1 \equiv J, J_2 \equiv Q \equiv W - \mu J, X_1 = -\frac{\nabla \mu}{T}, X_2 = \nabla \frac{1}{T},$$

$$J'_1 \equiv J_2, J'_2 \equiv W, X'_1 = -\nabla \frac{\mu}{T}, X'_2 = \nabla \frac{1}{T}$$

である。(23)に立脚して Φ が力入の関数として(ただ1対の流束と力のみの場合とする)
 Φ 対 X 曲線が1図②のようであると, 2図の縦軸, 横軸が逆になるであろう。

文献 ;

- 1) L. Onsager, Phys. Rev. 37 (1931) 405, 38 (1931) 2265.
L. Onsager and S. Machlup, ibid. 91 (1953) 1505.
- 2) H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 51 No. 4 (1974) Letter.
- 3) A. H. Wilson, The Theory of Metals (1953), Cambridge at the University Press.
J. M. Ziman, Electrons and Phonons (1962), Oxford at The University Press.
H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 49 (1973) 1503.
- 4) K. Tomita and H. Tomita, Irreversible Circulation of Fluctuation (Preprint).
- 5) L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117.