

拡張された熱力学 (Extended Thermodynamics) 概説

名古屋工業大学 杉山 勝

Extended thermodynamics (“拡張された熱力学”あるいは“広義熱力学”)なる熱力学理論を概説する。Extended thermodynamicsがどのような背景から生まれてきたのかということから説明を始め、続いてその理論の基本的な考え方を整理し、議論をする。ただし、技術的な細部や具体的な応用例にまでは深入りしない。Extended thermodynamicsについて概略をつかんでいただくことを目標とする。

1. はじめに

1-1. 熱力学理論発展の必要性

マクロな系の性質を調べる場合、自然の階層構造を反映した異なる記述のレベルが存在する。例を下に示す：

例	
マクロスコピックな記述	Navier-Stokes eq. field variables (ρ, v)
メゾスコピックな記述	Boltzmann eq. distribution function
ミクロスコピックな記述	Liouville-von Neumann eq. density matrix

また、熱平衡からのずれに関して線形近似が妥当な場合は、レベル横断的な、2体相関を用いた記述も有効である。

異なる階層間の連関を明確に意識しつつ、マクロな系の性質を包括的に調べようとするのが統計力学の主たる仕事である。そのような仕事を遂行する際、現象論としての熱力学は本質的に重要な役割を演ずることを強調しておかねばならない。つまり、統計力学を構築する際の基礎としての熱力学の重要性である。マクロ系を理解するための順序として、現象論をまず十分に確立し、その後それを指導原理として、より微視的な階層の理論が構築される。このようにして始めて、異なる階層間の連関を考察する意味も出てくるのである。

熱力学をこのように捉えるならば、物理的な世界に関する我々の知識の拡大と共に、それに呼応して、熱力学の絶えざる深化・発展が必要となるのである。この意味で、熱力学理論を深化・発展させることは常に現代的な課題として立ち現れるのである。

マクロ系の熱力学的記述において問題となることは、大づかみに言えば「熱力学第2法則をいかに捉えるか」ということに集約されてくる。この場合、物質を連続媒質とみなし、(古典)場の理論を展開することが、問題解決のための重要な第一歩になる。したがって、ここにおいて連続体力学との関連は必然となる。そこで、次に、連続体力学についてその大筋を、念のため、まとめておく。

1-2. 連続体力学 ——（相対論も含む）古典場の理論 ——

連続体力学は、まず、求めるべき場の量を特定する。これらは、時空間に関して適当な滑らかさを備えているものとする。例えば、密度場、速度場、ひずみテンソルの場などであり、場合によっては電場や磁場なども加わる。

場の量は二種類の関係を満足する。保存則（バランス方程式）と構成関係（構成式）である。保存則は、質量、運動量、角運動量、エネルギーなどの釣り合いを表現するものであり、全ての物質に適用される。一方、構成関係は個々の物質の特性を表現するものであり、実験などにより与えられたものとして設定される。例えば、流体力学の Navier-Stokes 方程式に出てくる力学的な構成関係は、粘性応力は速度勾配に比例するという Newton 流体における関係である。もちろん、弾性、粘性、あるいは塑性などといった力学的な性質を表現する構成関係だけではなく、それ以外の、例えば、誘電性や磁性といった電磁気的な関係もある。

さらに、場の量に対して初期条件と境界条件を与える。これらの条件の下に、構成関係が代入されたバランス方程式を解けば、求めるべき場の量の時間発展が決まる。この最後の部分は、多くの場合、格好の物理数学の題材となっている。

連続体力学という学問分野は、上の領域の全体を覆うものである。例えば、構成関係の可能な型の分類をしたり、その中に出てくる物質定数を実験結果から求めたりすることなども含まれる。関連する微分方程式の初期値・境界値問題を解くことだけに限られるものではない。

従来、構成関係において、線形性を仮定することが多かった。例えば、Hooke 固体と呼ばれる物質は、応力が無限小ひずみに比例するとされる。また上の Newton 流体もやはり粘性応力と速度勾配が比例するとされる。線形の構成関係を仮定して、今まで、多様な現象が調べられ、多くのことが解明されてきたし、これからもそうであろう。しかし近年、有限変形を考察する場合のように、非線形な構成関係に基づいた解析が、実際面においても理論面においても必要となる場合が多くなってきた。このような学問領域を非線形連続体力学（Rational Continuum Mechanics）というが、その基本体系の大枠は既に確立されているといつてよい。¹⁻⁴⁾

したがって、当然考えるべき次のステップとして、非線形連続体力学が確立されたことを踏まえ、それを包含する（非平衡）熱力学の構築が要請される。歴史的には、この要請に応えるものとして Rational Thermodynamics なるものが提案された。⁵⁾ しかし、これは物理的に満足なものとはなっていない。詳細については、例えば、筆者による別の解説を参照されたい。⁶⁾ やや先走るが、Extended Thermodynamics は、このような事情をも考慮にいたった上で誕生してきた。

2. 不可逆過程の熱力学（TIP）

Extended Thermodynamics を知るためには、それ以前に展開された理論である不可逆過程の熱力学（TIP と略記する）についてある程度は知っておく必要がある。ここでは、そのミニマムをまとめておく。

2-1. いくつかの典型的な不可逆過程と結合効果

典型的な不可逆過程の例を下に示しておく：

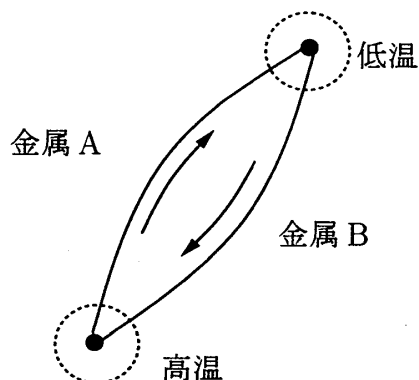
熱伝導： Fourier の法則 熱流の温度勾配

拡散： Fick の法則 物質流の濃度勾配

粘性流： Newton 流体 粘性力（運動量の流れ）の速度勾配

電気伝導： Ohm の法則 電流の電位勾配（電場）

注意すべきことは、これらの過程が単独に生じることはまずないのであって、たいていは、これらいくつかが互いに関連し合いながら現れる。これを結合効果と呼ぶ。例として、電気伝導に対するオームの法則と熱伝導に対するフーリエの法則との結合効果について述べておこう。いわゆる、熱電効果である。下図に示したような状況では、電流 i と熱流 q は、現象論的に、次のように電場と温度勾配による比例関係として決まる。（ゼーベック効果）



$$\begin{aligned} i &= L_{EE}E + L_{ET}\nabla T, \\ q &= L_{TE}E + L_{TT}\nabla T. \end{aligned} \quad (2.1)$$

その他に、よく知られたものとして、ペルチエ効果やトムソン効果などがある。詳細については、例えば、文献7を参照されたい。

2-2. 歴史的概観

このような不可逆過程に対する熱力学的な考察は、遠く W. Thomson, L. Boltzmann, R. Clausius にまで遡る。しかし、確固とした研究の流れになるのは、今世紀に入ってからである。そのうち、特筆すべきものとして、局所的なエントロピーの変化率に対する表式についてのいくつかの研究と、Onsager による相反関係の発見である。前者は、熱力学第2法則の、場の量を用いた定式化を可能にする。このような発展を踏まえ、第二次大戦の前後頃に、不可逆過程の熱力学 (TIP) が確立されてきた。J. Meixner(1941-1943)⁸⁻¹¹⁾ と I. Prigogine(1947)¹²⁾ の仕事がある。

歴史的な発展に関するもう少し詳細については、例えば de Groot と Mazur のテキスト⁷⁾ を参照していただくとして、ここでは、C. Eckart(1940)¹³⁻¹⁵⁾ の仕事の先駆性だけを強調しておく。彼の仕事は、その後の理論の進展に対して適確な方向を指し示した。

2-3. TIP の基本的な考え方

TIP について、最も簡単にまとめるとすると、次のキーワードを中心に説明することになると思われる：

- ・局所平衡の仮定
- ・保存則と構成式
- ・熱力学的な力
- ・エントロピーバランスの式とエントロピー生成
- ・現象論的關係式 —— 線形構成関係 ——
- ・Onsager の相反関係
- ・変分原理 (Onsager, Prigogine)

1 成分流体系を例にとってもう少し具体的に、これらのキーワードを説明してみよう。この場合、解くべき問題は、空間と時間の関数である次の5つの場を決定することである：

質量密度： $\rho(\mathbf{x}, t)$.

速度： $v_i(\mathbf{x}, t)$ ($i = 1, 2, 3$) .

温度： $T(\mathbf{x}, t)$.

保存則に基づくバランス方程式は以下の通りである。ただし、これ以後、和の規約を採用するものとし、繰り返された添字について和をとるものとしておく。

$$\text{質量保存：} \quad \dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.2)$$

$$\text{運動量保存：} \quad \rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (2.3)$$

$$\text{エネルギー保存：} \quad \rho \dot{\varepsilon} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}. \quad (2.4)$$

ここでドットは実質微分（物質微分、Lagrange 微分とも言う）、 t_{ij} は応力テンソル、 q_i は熱流、そして ε は比内部エネルギーである。

構成式は、以下に述べるようにして、発見法的に見出される。まず、局所平衡の仮定を採用し、次の Gibbs 方程式に注目する。

$$\dot{s} = \frac{1}{T} \left(\dot{\varepsilon} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} \right). \quad (2.5)$$

ここで、 s は比エントロピーであり p は圧力である。バランス方程式を上式に代入して整理すると次の式を得る。

$$\rho \dot{s} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} \right) = q_i \frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial x_i} + \frac{1}{T} t_{(ij)} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} + \frac{1}{T} \left(\frac{1}{3} t_{ii} + p \right) \frac{\partial v_j}{\partial x_j}. \quad (2.6)$$

ここで、添字についた $\langle \rangle$ の記号は、テンソルのトレースレスの部分をとることを示す。
例えば、 $\text{tr } t_{\langle ij \rangle} = 0$.

この式を、エントロピーバランスの式とみなすと、次の解釈が可能となる。

$$\phi_i \equiv \frac{q_i}{T} \quad : \text{エントロピーフラックス} \quad (2.7)$$

$$\Sigma \equiv \text{右辺} \quad : \text{エントロピー生成 (速度)} \quad (2.8)$$

エントロピー生成は、以下の量の双1次形式で表現されている。

熱力学的なフラックス (流束)	熱力学的な力
熱流 q_i	温度勾配 $\partial T / \partial x_i$
トレースレス応力 $t_{\langle ij \rangle}$	トレースレス速度勾配 $\partial v_{\langle i} / \partial x_{j \rangle}$
動的圧力 $\pi \equiv -(1/3)t_{ii} - p$	速度の発散 $\partial v_i / \partial x_i$

エントロピー生成という量を使うと、熱力学第2法則はその量が非負であること、つまり

$$\Sigma \geq 0 \quad (2.9)$$

のように表現できる。これは局所的な関係である。

さて、いよいよ構成式 (現象論的關係式) について述べる準備が整った。TIP では、熱力学的な力とフラックスの間の線形関係を、構成式として採用する。今の例でいえば、

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (\kappa \geq 0) \quad \text{Fourier の法則} \quad (2.10)$$

$$\left. \begin{aligned} t_{\langle ij \rangle} &= 2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \quad (\mu \geq 0) \\ \pi &= -\lambda \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (\lambda \geq 0) \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{Navier-Stokes の法則} \\ \text{(Newton 流体)} \end{array} \quad (2.11)$$

ここで κ は熱伝導係数であり、 μ と λ は、それぞれ、せん断粘性係数および体積粘性係数である。括弧の中の不等式は、上の熱力学第2法則からの帰結である。

さらに、局所平衡の仮定に対応して、次の熱的およびカロリックな状態方程式

$$p = p(\rho, T), \quad (2.12)$$

$$\varepsilon = \varepsilon(\rho, T). \quad (2.13)$$

も採用される。

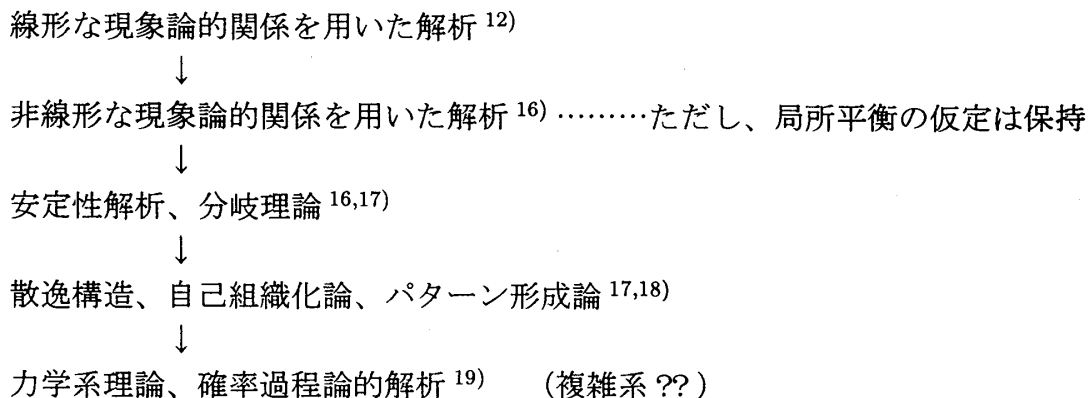
ここでの1成分流体系の例においては、上述のキーワードの全てには触れることができなかった。しかし、この例によってTIPのおよその考えかたを捉えることができれば、本概説を読むには十分である。詳細については、しかるべき文献⁷⁾を参照されたい。

2-4. その後の発展

ここでは、TIP が確立された後の二つの代表的な発展の方向のみを簡単に述べる。

2-4-1. 散逸構造論そして力学系理論・確率過程論へ

これは、局所平衡の仮定は基本的には保持しつつ、熱平衡状態近傍の解析から次第に離れて、もっと非平衡の度合いが強い状態の解析へと進む方向である。例えば、Bruxelles のグループが行ってきた研究の流れが、これであろう。やや乱暴であるが、一本の流れで書くとなると以下のようなになるであろうか。



この方向での研究は、物理系のみならず、もっと広い範囲のシステムの動的な挙動の研究に対して、大きな影響を与え続けている。²⁰⁾ ここでは、これ以上、深入りはしない。

2-4-2. *Extended Thermodynamics(ET)*

また別の方向への発展もある。すなわち、局所平衡の仮定を超えて熱力学理論を拡張しようという方向である。このような拡張は、急激な空間変化あるいは時間変化を伴う現象を解析しようとするとき必要となる。たとえば、衝撃波の構造、光散乱、第2音波などの解析である。さらに、最近の電子デバイスの微細化により、デバイスを舞台とした現象に対する現象論の必要性も増してきた。やや標語的に言えば、メゾスコピックな方向への現象論の拡張である、と言えるのかもしれない。本解説は、この方向での、最近の理論の進展を述べるものである。

局所平衡の仮定の適用可能範囲は、気体分子運動論的な解析によると、次のような条件により規定される。

$$\frac{\text{平均自由行程}}{\text{巨視的な特性長}} \ll 1$$

したがって、ET は Boltzmann 方程式がカバーする領域と重なる部分がある。よって、その共通領域においては、両者がコンシステントでなければならない。逆に、ET を構築する際に、Boltzmann 方程式に基づく解析を、導きの指針とすることができる。ただし、ET はあくまで現象論であることを忘れてはならないのであって、その限りにおいて Boltzmann 方程式を参考にするのである。

さらに強調すべきことは、この方向での研究の進展は、前に述べた非線形連続体力学の発展の方向と軌を一にするものである、ということである。多くの場合、非線形連続体力学で取り扱おうとする現象は、局所平衡の仮定が成り立つとは必ずしも言えないものなのである。

これら以外にも、この方向への拡張の動機付けはある。例えば、相対論的な要請なるものがあるが、これについては後述する。

2-5. TIP の批判的検討と Extended TIP

2-5-1. 無限の伝播速度と Cattaneo の式

TIP からの一つの帰結として、情報の無限大の伝播速度なるものがあることを指摘しておこう。典型的な2つの例でこれを示そう。

(1) 質量密度 ρ が一定の静止流体の場合：

温度場が従う方程式は

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho \varepsilon_T} \Delta T \quad (2.14)$$

となる。ここで ε_T は $(\partial \varepsilon / \partial T)_\rho$ を表す。放物型のこの方程式の解は、よく知られているように次式で与えられる。

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \int T(\mathbf{y}, 0) \exp \left[-\frac{(\mathbf{y} - \mathbf{x})^2}{4Dt} \right] d\mathbf{y} . \quad (2.15)$$

この式から明らかなように、初期時刻 $t = 0$ での温度の情報は瞬時に無限遠にまで伝わる。

(2) $\rho = \text{const.}, T = \text{const.}, \mathbf{v} = (0, v(x_1, t), 0)$ の場合の流体：

速度場の従う方程式は次の通りである。

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial x_1^2} . \quad (2.16)$$

この場合も、前と同様、無限大の伝播速度を得る。

以上のような無限大の伝播速度は現実的なものではない。しかし、もちろん、このようなことを気にするのはアカデミックな興味にすぎない、という考えもありうる。確かに、上のような方程式は多くの実用的な場合の解析に頻繁に使われており、適用限界をわきまえてさえいれば、実用的には十分に満足な結果を与えてくれる。

一方、理論に明確に不備が存在するとき、やはり、座して静観するわけにはいかないと考えるもある。その不備の意味するところを深く理解し、理論を改善・拡張したいと思うのは自然である。さらに、相対論的な熱力学を構築する際には、このような無限大の伝播速度を伴う、TIP による構成式は、露わに困難を引き起こす。この観点からも改善が必要となる。

Cattaneo は、気体分子運動論的な考察から示唆をうけ、熱流に対する次のような構成式を提案した。(Cattaneo の式)²¹⁾

$$q_i + \tau \dot{q}_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} . \quad (2.17)$$

τ は正の定数である。この式を、次のエネルギー保存の式

$$\rho \varepsilon_T \dot{T} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.18)$$

に代入して整理すると、以下の式を得る。

$$\tau \ddot{T} + \dot{T} = \frac{\kappa}{\rho \varepsilon_T} \Delta T. \quad (2.19)$$

この式は、いわゆる電信方程式と呼ばれる偏微分方程式と同型であり、双曲型である。よく知られているように、この場合、情報の伝播速度は有限である。事実、熱パルス伝播速度は

$$V = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho \varepsilon_T \tau}} \quad (2.20)$$

で与えられる。量 τ はある種の緩和時間を表している。これは、通常、十分小さな値を取り、無視される。しかし、上式からもわかるように、 τ を無視することは、場の方程式の型そのものを変えてしまう。

Cattaneo のアイデアは、理論の進むべき方向を示しているものの、直感的な議論にすぎない。もっと系統的な熱力学的議論をする必要があるのではないか。これについて考えてみよう。

2-5-2. *Extended TIP* (Müller^{22,23}; Israel²⁴)

Cattaneo のアイデアを TIP の考え方で基礎づけられないか試みてみよう。

TIP では局所平衡の仮定に基づき Gibbs の方程式を用いた。一方、ここでは、次のような修正された Gibbs の方程式を仮定する。

$$\dot{s} = \frac{1}{T} \left(\dot{\varepsilon} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} + 2aTq_i \dot{q}_i + 2bTt_{\langle ij \rangle} \dot{t}_{\langle ij \rangle} + 2cT\pi \dot{\pi} \right). \quad (2.21)$$

ここで、 a, b, c は係数であり、 ρ と T に依存する。この形の方程式は kinetic theory からの支持もある。変数として、通常の熱力学で採用される変数以外に、フラックスも変数に加えるよう拡張 (extend!) しようというわけである。

保存則によるバランス方程式を上式に代入して整理すると次式を得る。

$$\rho \dot{s} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} \right) = q_i \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial x_i} + 2\rho a \dot{q}_i \right) + t_{\langle ij \rangle} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + 2b\rho t_{\langle ij \rangle} \right) + \pi \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2\rho c \dot{\pi} \right). \quad (2.22)$$

これはエントロピーバランスの式とみなせる。右辺の3つの項での括弧の部分は修正された熱力学的な力と考えられる。しかし、少々厄介な事情がある。TIP の考え方では、エントロピーフラックスは一意的に決められないのである。このことを考慮しつつ、Gibbs の方程式において変数を拡張したことに対応して、エントロピーフラックス ϕ_i にも同様の拡張をすることは自然であろう。よって、次式を仮定する。

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} + K t_{\langle ij \rangle} q_j + L \pi q_i. \quad (2.23)$$

ここで、 K と L は係数であり、 ρ と T に依存する。また、ここで、 ϕ_i は、散逸的フラックス $q_i, t_{(ij)}, \pi$ の2次までの次数に依存するとした。結局、エントロピーバランスの式として次式を得る。

$$\begin{aligned} \rho \dot{s} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} = & q_i \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial x_i} + \underline{2\rho a \dot{q}_i} + K \frac{\partial t_{(ij)}}{\partial x_j} + L \frac{\partial \pi}{\partial x_i} \right) \\ & + t_{(ij)} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_j)} + \underline{2\rho b t_{(ij)}} + K \frac{\partial q_{(i}}{\partial x_j)} \right) + \pi \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \underline{2\rho c \pi} + L \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \right). \end{aligned} \quad (2.24)$$

この式で、右辺をエントロピー生成の項とみなすことができる。さらに、TIP のときと同様に、この項をフラックスと熱力学的な力の双1次形式とみなし、それらの間の線形関係を仮定すると、現象論的關係式が得られる。熱流に関して Cattaneo の式と類似の式が得られるのみならず、運動量流束（粘性）についても Cattaneo の式と同様の構造を持った構成式が得られる。

しかし、以上のような考察でもまだ満足できるものではない。いくつかの問題点を列挙してみよう：

1. 得られた構成式は objective ではない。つまり、構成式が表している物質の性質が観測者に依存してしまう。これでは物理的に意味が無い。これは、(2.24) 式でアンダーラインを引いた項が存在することによる。
2. 得られた構成式を用いて導かれた場の方程式は、well-posedness が保証されていない。つまり、解の存在と一意性、およびデータ（初期条件、境界条件）に関する解の連続性が不明なのである。この条件を要求することは、物理的に意味のある安定な解を得るためには当然のことであろう。
3. 未知の係数（上の場合、 a, b, c, K, L の5個）を次々と導入して理論を一般化することは、場当たりので望ましくない。これらの係数の間に、何らかの関係が存在するのだろうか。
4. 性格の違うバランス方程式と構成式を、互いに明確に分離して考察するべきではないか。

このような批判を踏まえると、最初から一貫性を持って、理論を構築することが必要となる。ここに到って、ようやく、本概説の主題に辿りついた。

3. Extended Thermodynamics (ET) の基本的な考え方

ET は I. Müller により最初に提案された。ここでは、彼のグループの仕事^{25,26)}を主として説明する。ET が最も明瞭に定式化されていると考えるからである。それ以外のグループによる ET の研究についての紹介は、スペースの関係上、おもいきって省略し、代表的な文献を挙げるにとどめる。²⁷⁻²⁹⁾

ET はまだ発展途上にある。以下に述べる ET の概説を、いろいろな角度から批判的・建設的に読んでいただければ幸いである。

3-1. ETの理論構造

3-1-1. 問題設定

この節では、理論の構成を一般論として述べる。やや抽象的な記述になるかもしれないが、その方が理論構造を見通すことは容易である。ここで導入される、それぞれの物理量が何を意味するかは、一般には、状況に応じて異なる。しかし、より具体的に考えたい場合は、適宜、あとで略述するような具体例を対応させながら考えればよいであろう。

我々の問題を一言で言えば、考察しているマクロ系の n 個の熱力学的な場を決定することである。これらの場を一つにまとめて n 成分ベクトル $\mathbf{u}(x^A)$ と表記する。ここで、 $x^A (A = 0, 1, 2, 3)$ は、時間・空間座標 $t = x^0, (x^a) = (x^1, x^2, x^3)$ である。例えば、 $\mathbf{u}$ の成分として、質量密度、運動量密度、エネルギー密度、運動量流束密度、エネルギー流束密度をとる。この例のように、ETでは従来の熱力学で採用されるよりも多くの場の量を変(関)数として、一般には、採用する。この意味で、“extended”なのである。

場の方程式は、次の n 個のバランス方程式で与えられるものとする。

$$\mathbf{F}^A{}_{,A} = \pi \quad (3.1)$$

ここで、 $\mathbf{F}^A{}_{,A}$ は $\partial \mathbf{F}^A / \partial x^A$ を意味し、ここでもやはり和の規約を採用している。ベクトル $\mathbf{F}^0$ の成分は、各々の物理量の密度であり、ベクトル $\mathbf{F}^a (a = 1, 2, 3)$ の成分は流束の対応する成分である。 $\mathbf{F}^A$ は、全体として、4元流束と呼ばれる。上式は、この流束の時空間での発散は生成ベクトル π に等しい、ということを表している。

求めるべき場 $\mathbf{u}$ に対する場の方程式を得るためには、流束 $\mathbf{F}^A$ および生成 π と場 $\mathbf{u}$ との関係を与えねばならない。これは、物質固有の熱力学的な性質を表現する構成式である。ETにおいては、次の形の構成式を仮定する。

$$\mathbf{F}^A = \hat{\mathbf{F}}^A(\mathbf{u}), \quad (3.2)$$

$$\pi = \hat{\pi}(\mathbf{u}). \quad (3.3)$$

ここで、ある時刻・ある位置での流束 $\mathbf{F}^A$ と生成 π は、同じ時刻と位置での $\mathbf{u}$ のみに依存するとした。このような構成式を要請したことは、注目すべき点である。この要請により、後で見ると、理論の数学的な構造が物理的に満足 of いくものとなる。逆に、この要請を踏まえると、現象を記述するためには変数の数を幾つにしなければならないのかが規定されてくる。

構成関数 $\hat{\mathbf{F}}^A(\mathbf{u})$ と $\hat{\pi}(\mathbf{u})$ が陽に分かっているならば、(3.1) 式より、 $\mathbf{F}^A$ と π を消去し、場 $\mathbf{u}$ に対して閉じた方程式を得る。この方程式の解を、一般に、“熱力学的な過程”と呼ぶことにする。このようにして、構成式があらかじめ分かれば、ある与えられた初期条件と境界条件の下での熱力学的な過程を解析することができ、我々の問題を解くことができるであろう。

3-1-2. 構成理論

実際には、もちろん、構成式の形を陽に知ることは、一般に、困難である。したがって、現象論的な一般原理から、構成式のとりうる可能性の範囲を制限することが、熱力学の重

要な仕事となる。実際には、構成式中のスカラー係数を測定可能量と関連づけることになる。熱力学理論における、このような部分を、以後簡略に、“構成理論”と呼ぶことにする。ETにおける構成理論を説明しよう。

構成理論において採用される現象論的な原理は、経験的・実験的に妥当と認められた物理的な原理である。それらのうち最も重要なものは以下のものである。

(1) エントロピー原理

全ての熱力学的な過程に対して、エントロピー不等式

$$h^A_{,A} \geq 0 \quad (3.4)$$

を満たすべきことを要請する。ここで、 h^A は4元エントロピー流束であり、次の形で与えられる構成量であるとする。

$$h^A = \hat{h}^A(\mathbf{u}). \quad (3.5)$$

注意すべき点は、エントロピー密度 h^0 および (3元) エントロピー流束 h^a は、一般に、非平衡状態を特徴づける変数にも依存するような構成量であるとしたことである。このような構成式を設定することの妥当性は、当然、いろいろな角度から検討されるべきであろう。非平衡状態におけるエントロピーの概念の妥当性そのものに関わってくる。ここは、ETに対する最も反論・異論の多いところかもしれない。ここでは、このような形の構成式は kinetic theory から支持されている、ということのみを述べておこう。例えば、Grad による Boltzmann 方程式を用いたモーメント理論はこの種のエントロピーを導き出す。³⁰⁾ ここでは、現象論として、上で述べたような構成式の可能性を深く検討し、その妥当性を実験との比較により調べておくことは、十分意味のあることである、という立場から議論を進める。

(2) 凸性と因果性

場の方程式は対称で双曲型であるべしという要請をする。これの意味するところを物理的に言うと、全ての波の伝播速度が有限であり、熱力学的な安定性が満足されることを要請したことになる。数学的には、場の方程式に対する Cauchy 問題の適切さ (well-posedness) を保証する。双曲型であることに加えて、対称性をも要請したことはこの理由による。

詳細な説明はしないが、一般性を失うことなく、いつでも場 $\mathbf{u}$ を密度 F^0 となるようにすることが可能である。この場合、さらに上のエントロピー原理を認めれば、凸性と因果性の要請は、 $h^0(\mathbf{u})$ が凸関数であるべしという要請と読み換えることができる。すなわち、

$$\frac{\partial^2 h^0}{\partial u \partial u} \text{ は負定値} \quad (3.6)$$

(3) 相対性原理

場の方程式およびエントロピー不等式が、ガリレイ不変であることを要請する。ただし、相対論的な理論では、ローレンツ不変であるとする。

以上の原理を出発点において採用したとして、次の問題は、これらの原理を満足していることが頭わにわかるよう、如何にして一貫性を持った定式化を行い、有用な情報をここから得るか、ということである。このことを次に述べよう。

3-1-3. エントロピー不等式に関する解析方法

前に述べたように、エントロピー不等式は全ての熱力学的な過程、すなわち、場の方程式の全ての解に対して成立しなければならない。このことは、エントロピー不等式を満足する場の集合に対して、場の方程式がある種の拘束条件を与えているとみなすことができる。このような拘束を消去するために、Lagrange 乗数 Λ を導入する。すなわち、エントロピー不等式のかわりに、不等式

$$h^A_{,A} - \Lambda(F^A_{,A} - \pi) \geq 0 \quad (3.7)$$

は、任意の(微分可能な)場に対して成り立つものである、とする。このようにできることの証明は省略する。Lagrange 乗数 Λ は、一般に場の量 u の関数である。不等式 (3.7) を次のように変形する。

$$\left(\frac{\partial h^A}{\partial u} - \Lambda \frac{\partial F^A}{\partial u} \right) u_{,A} + \Lambda \pi \geq 0. \quad (3.8)$$

この不等式が、任意の(微分可能な)場 u に対して成り立たねばならない。特に、任意の時刻で、全ての $u_{,A}$ に対して成り立つ必要がある。よって、 $u_{,A}$ に掛かる因子はゼロでなければならない。したがって、

$$\frac{\partial h^A}{\partial u} = \Lambda \frac{\partial F^A}{\partial u} \quad (3.9)$$

および

$$\Lambda \pi \geq 0 \quad (3.10)$$

を得る。(3.9) 式で表される条件は、次のように簡潔に表すことができる。

$$dh^A = \Lambda dF^A. \quad (3.11)$$

この式は、Lagrange 乗数 Λ が変数 u の選択に依存しないことを明瞭に示している。

特に、 $F^0 = u$ となるようにとると、(3.11) 式より、次式を得る。

$$\frac{\partial h^0}{\partial u} = \Lambda. \quad (3.12)$$

u に関して微分すると

$$\frac{\partial h^0}{\partial u \partial u} = \frac{\partial \Lambda}{\partial u}. \quad (3.13)$$

凸性の要請により、 h^0 は u に関して凸な関数である。よって上式より、 $\partial \Lambda / \partial u$ は対称で、負定値である。このことより、 u から Λ への写像は大局的に反転可能であることがわかる。したがって、構成式を Λ の関数として次のように表現できる。

$$F^A = \bar{F}^A(\Lambda), \quad \pi = \bar{\pi}(\Lambda), \quad h^A = \bar{h}^A(\Lambda). \quad (3.14)$$

ここで、Legendre 変換により、次のような4元“ベクトルポテンシャル” h'^A を導入する。

$$h'^A = \Lambda F^A - h^A. \quad (3.15)$$

これにより、(3.11) 式は

$$dh'^A = d\Lambda F^A \quad (3.16)$$

となり、したがって次式を得る。

$$F^A = \frac{\partial h'^A}{\partial \Lambda}, \quad h^A = -h'^A + \Lambda \frac{\partial h'^A}{\partial \Lambda}. \quad (3.17)$$

この式により、構成量 F^A と h^A は1つの4元ベクトル h'^A から導出されることがわかる。この意味で、 h'^A をベクトルポテンシャルと呼ぶのである。

残された不等式は

$$\Sigma = \Lambda \tilde{\pi}(\Lambda) \geq 0 \quad (3.18)$$

となる。これはエントロピー生成 Σ が非負であることを保証する。

結局、以上の結果をまとめると、条件 (3.17) と (3.18) が、エントロピー原理の表現となる。なお、 h'^A に対する可積分条件 (3.17) の第1式が示しているように、4つの $n \times n$ 行列 $\partial F^A / \partial \Lambda$ は対称であることも大事な結果である。

このように、エントロピー不等式から要請される内容の数学的な表現を得ることができた。この表現から読み取れる物理的な帰結の一つは次のようなものである。得られた可積分条件 (3.17) の第1式から相当数の関係式が得られるが、これらの関係式は構成式に強い制限を与える。したがって、現象論の範囲内で、構成式のとりうる形は驚くほど絞り込めるのである。例えば、前に述べた extended TIP において導入されたいくつかの係数の間の関係を求めることができ、それらは互いに独立ではないことが分かる。絞り込んだ後、なおも残る現象論的な係数などは、実験から求めたり、統計力学的な微視的理論による解析から評価したりすればよい。このようにして、現象論としての ET は、非平衡統計力学に、焦点を合わすべきポイントを明示し、進むべき方向性を示すことができる。ここでは、具体例に則して、以上のことを詳細に説明する余裕はない。後で少々触れるにとどめる。

3-1-4. ガリレイ不変性（ローレンツ不変性）

ET における場の変数には速度場も含まれている。したがって、構成量は、一般に、速度依存性を持つ。このような構成量にガリレイ不変性（ローレンツ不変性）を要請することにより、構成量がどのように速度に依存しているのかを陽に表現することができる。したがって、この依存性を考慮に入れた上で、エントロピー原理あるいは凸性の要請を課すことができる。具体的な問題を考察するときは、この種の解析が重要となるが、ここではその詳細に立ち入らないことにする。既に精緻な研究がなされているという指摘のみをしておく。なお、後で示す例（4.1節）に、このような解析の一端が示されているので参照されたい。

3-2. 対称・双曲型方程式系

3-2-1. 場の方程式の特徴

上の議論により、Lagrange 乗数 Λ は理論的に自然な変数であることがわかった。この変

数を用いて、場の方程式を書くと

$$\frac{\partial F^A}{\partial \Lambda} \Lambda_{,A} = \pi \quad (3.19)$$

となる。この式に

$$F^A = \frac{\partial h'^A}{\partial \Lambda} \quad (3.20)$$

を代入すると、結局

$$\frac{\partial^2 h'^A}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \Lambda_{,A} = \pi \quad (3.21)$$

のような、頭わに対称で双曲型とわかる場の方程式が得られる。

ここで、このようにして得られた方程式の特徴をもう一度整理しておこう。

- (1) バランスタイプの場の方程式であること。
- (2) 構成式の局所性 (式 (3.14) 参照) を採用していること。
- (3) エントロピー不等式を満足していること。
- (4) ガリレイ不変性 (ローレンツ不変性) を満足していること。
- (5) 方程式の適切さが保証されていること。
- (6) 伝播速度は有限であること。(以下を参照)

3-2-2. 特性伝播速度

特性伝播速度についてもう少し詳細に述べておこう。

次のような波面を考える。波面を通して、変数 Λ 自身は連続であるが、その空間・時間に関する一階微分は不連続で跳びがあるとす。このような波は weak wave と呼ばれる。この場合、波面前後での物理量の跳びを $[[\]]$ で表すすると、次のような関係を満たすことが容易に証明できる。

$$[[\Lambda_{,a}]] = u_a \delta \Lambda, \quad [[\Lambda_{,0}]] = -V \delta \Lambda \quad (3.22)$$

ここで、 u_a は波面の単位法線ベクトルの成分、 $\delta \Lambda$ は跳びの大きさを表す量、 V は波面の伝播速度である。この関係と、場の方程式

$$\frac{\partial h'^0}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \Lambda_{,0} + \frac{\partial h'^a}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \Lambda_{,a} = \pi \quad (3.23)$$

から、

$$\left(\frac{\partial^2 h'^a}{\partial \Lambda \partial \Lambda} u_a - V \frac{\partial^2 h'^0}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \right) \delta \Lambda = 0 \quad (3.24)$$

を得る。結局、伝播速度 V は次の特性方程式の解として与えられる。

$$\det \left(\frac{\partial^2 h'^a}{\partial \Lambda \partial \Lambda} u_a - V \frac{\partial^2 h'^0}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \right) = 0. \quad (3.25)$$

パルスの伝播速度は、伝播速度 V の中で最大のものである。これは、明らかに、有限の大きさである。

3-3. Kinetic theory との関連

ET および Boltzmann 方程式に基づく気体分子運動論の両方において、同じ独立変数（速度のモーメント）を採用したとする。このとき、変数の数がいくつであろうとも、両者は同一の結果を導き出すことが証明できる。ただし、両理論において、エントロピーの果たす役割が異なる。すなわち、ET においてはエントロピー原理が要請され、気体分子運動論においては、エントロピーの分子論的な表現に対して、その最大化原理が要請される。

後者の方法について、以下にもう少し詳しく説明しておく。まず、次のようなバランス方程式を考えるものとしよう。このようにしても一般性は失われない。

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial F_\alpha^i}{\partial x^i} = f_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (3.26)$$

そして、構成関係を次のように設定する。

$$F_\alpha^i = \hat{F}_\alpha^i(u_\beta), \quad f_\alpha = \hat{f}_\alpha(u_\beta). \quad (3.27)$$

このとき、構成関数を制限する方法として、次のような最大エントロピー原理を採用する。まず、拘束が次の形で与えられたものとする。

$$u_\alpha = m \int c_\alpha f dc \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n) \quad (3.28)$$

ここで、 m は分子の質量、 c_α は分子の速度のモーメントの総称、 f は分布関数である。このような拘束の下で、エントロピー

$$\rho s = -k_B \int \ln f f dc \quad (3.29)$$

を最大にするような分布関数 $f(u_\alpha(\mathbf{x}, t), \mathbf{c})$ を求める。

このようにして求められた分布関数を使って、構成関数を決定することができる。その結果、ET と気体分子運動論の両方の方法で採用した Lagrange 乗数は一致することを示すことができる。

以上の点を考慮すると、結局、次のようにまとめられると思う。ET は、気体分子運動論と比較できる範囲内では、上に述べた意味で気体分子運動論の結果と一致する。したがって、ET は、これと同一の方法を、気体分子運動論が適用できない領域にまで、現象論的に拡張したものといえるであろう。

4. ET の典型的な応用例

4-1. 単原子分子気体の場合

この場合、決定すべき場の量は次のものとする。

$$\begin{aligned}
\text{質量密度: } F &\equiv \rho \\
\text{運動量密度: } F_i &\equiv \rho v_i \\
\text{運動量流束密度: } F_{ij} & \\
\text{エネルギー流束密度: } (1/2)F_{ppi} &
\end{aligned}$$

バランス型の場の方程式は以下の通り。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F_k}{\partial x^k} &= 0, \\
\frac{\partial F_i}{\partial t} + \frac{\partial F_{ik}}{\partial x^k} &= 0, \\
\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial F_{ijk}}{\partial x^k} &= S_{\langle ij \rangle}, \\
\frac{\partial F_{ppi}}{\partial t} + \frac{\partial F_{ppik}}{\partial x^k} &= S_{ppi}.
\end{aligned} \tag{4.1}$$

ただし、全てのテンソルは対称であり、 $S_{\langle ij \rangle}$ は前と同じくトレースレス (つまり、 $\text{tr} S_{\langle ij \rangle} = 0$) を意味する。

次に、 $F_{\langle ijk \rangle}$, F_{ppik} , $S_{\langle ij \rangle}$, S_{ppi} と F , F_i , F_{ij} , F_{ppi} の関係を決める構成式を与えるのであるが、ここではむしろ intrinsic な部分 (後述) に対しての構成式を与えることにする。このために、構成量の速度依存性を、ガリレイ不変性を要請して、明示する。その結果は以下の通りである。

$$\begin{aligned}
F &= \rho, \\
F_i &= \rho v_i, \\
F_{ij} &= \rho_{ij} + \rho v_i v_j, \\
F_{ijk} &= \rho_{ijk} + 3\rho_{\langle ij} v_{k \rangle} + \rho v_i v_j v_k, \\
F_{ppij} &= \rho_{ppij} + 4\rho_{\langle ijp} v_{p \rangle} + 6\rho_{\langle ip} v_p v_{j \rangle} + \rho v^2 v_i v_j, \\
S_{\langle ij \rangle} &= s_{\langle ij \rangle}, \\
S_{ppi} &= s_{ppi} + 2s_{\langle ip \rangle} v_p.
\end{aligned} \tag{4.2}$$

ここで、添字についた括弧 () は、テンソルの対称部分をとることを示す。テンソル量 $\rho_{\dots}$ や $s_{\dots}$ は intrinsic な部分と呼ばれる。なお、次の関係がある。

$$\begin{aligned}
\text{応力: } t_{ij} &= -\rho_{ij}. \\
\text{圧力: } p &= -(1/3)t_{ii} = (1/3)\rho_{ii}. \\
\text{内部エネルギー密度: } \rho\varepsilon &= (1/2)\rho_{ii}. \\
\text{熱流束: } q_i &= (1/2)\rho_{ppi}.
\end{aligned}$$

エントロピー不等式は次のように表すことができる。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h_i}{\partial x^i} = \Sigma \geq 0 \quad (4.3)$$

ここで

$$\begin{aligned} \text{エントロピー密度} &: h, \\ \text{エントロピー流束} &: h_i = h v_i + \phi_i. \end{aligned}$$

ϕ_i はエントロピー流束の intrinsic な部分である。よって、エントロピー不等式は次のように書き換えられる。

$$\rho \left(\frac{h}{\rho} \right)^{\bullet} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} = \Sigma \geq 0. \quad (4.4)$$

結局、構成式を次のように設定することができる。

$$\begin{aligned} \rho_{\langle ijk \rangle} &= \hat{\rho}_{\langle ijk \rangle}(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}), \\ \rho_{ppik} &= \hat{\rho}_{ppik}(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}), \\ s_{\langle ij \rangle} &= \hat{s}_{\langle ij \rangle}(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}), \\ s_{ppi} &= \hat{s}_{ppi}(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}), \\ h &= \hat{h}(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}), \\ \phi_i &= \hat{\phi}_i(\rho, v_i, \rho_{ij}, \rho_{ppi}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

以上のように、決定すべき場の量、場の方程式、エントロピー不等式、構成式を設定し、既に述べた一般的なスキームに従い構成理論を展開する。その結果、途中を省略するが、次のことが分かる。構成式は、2個の未知の係数を除いて、完全に決定できる。つまり、現象論の範囲内で構成式の形は大幅に絞り込めたのである。この2つの係数は、粘性係数および熱伝導係数の実験データを利用して、評価することができる。あるいは、統計力学的なモデルの解析により評価できる。

このようにして、基礎方程式を確定した後は、適当な境界条件と初期条件の下でこれを解析することとなる。この解析は、熱力学の仕事の中で、構成理論とは別の、大事な部分を構成する。ET は、これについても多くの興味ある結果を得ている。次の小節に、その項目のみを列挙するが、詳細な内容については文献^{25,26)}を参照されたい。しかし、この部分については、まだなされるべき多くの仕事が残されており、将来さらに発展させられるであろう。

4-2. ET の応用例^{25,26)}

前に、急激な空間変化あるいは時間変化をする現象を解析できるようにするために ET が提唱された、と述べた。このことから明らかなように、ET は、第2音波などの波動伝

播、衝撃波構造、光散乱、化学反応などの多様な現象に注意を向けてきた。そして、従来の不可逆過程の熱力学では捉えられなかった新たな知見を得てきている。

ET が、今まで対象としてきた物理系は以下のように分類できる。

非相対論的：古典気体
 (縮退した) 量子気体
相対論的： 古典気体
 量子気体

例えば、photon 系、phonon 系、あるいは金属電子系などへの、ET に基づく解析が興味あるところである。

5. 最近の動向

著者が、現在、興味を持っている以下の3点についてのみ説明する。ET およびそれに関連する最近の論文は、文献 31 にまとめられている。また、雑誌 “Continuum Mechanics and Thermodynamics” にも ET 関連の論文が多い。

(1) エントロピー生成について：

場の方程式を解くためには、境界条件と初期条件を指定せねばならない。従来、ET で取り扱われてきた現象は、境界条件と初期条件が指定できる特殊な（しかし重要な）場合にほとんど限られていた。例えば、無限遠で熱平衡状態にある媒質中の波動伝播などの場合である。しかし、ET で用いられる多数の変数に関する境界条件あるいは初期条件については、このような特殊な場合を除き、その詳細を前もって知ることはできない。これでは、仮に場の方程式が確定できたとしても、その価値は大幅に減少してしまう。

一方、非平衡定常状態においては、比較的少ない変数の境界条件だけで現象が規定されているように見える。つまり、残りの変数の境界条件は、何らかの別個の原理の存在により自ずと決まってしまうように見える。これが正しいとすると、この原理はどのようなものであろうか。

以上の観点から、最近、エントロピー生成密度に関する mini-max principle なるものが提案された。³²⁾ これは、“エントロピー生成の局所的な最大値は、定常状態において、最小になる”、と主張する。Prigogine の“大局的な”エントロピー生成最小の原理に対応するものである。

この原理を採用できるとすると、非平衡定常状態に対して、従来未知であった境界条件の多くを決めることができるようになる。これにより ET はさらに広い範囲の現象に定量的にアプローチできるようになり、今後、新たな突破口が開かれるのかもしれないという期待ができる。

この原理そのものの、妥当性も含めたより深い検討も更になされるべきであろう。したがって、ET による、定常状態近傍の熱力学的な安定性解析が将来の興味ある課題となる、と筆者には思える。

(2) 非平衡状態における温度概念について：

温度の概念は、局所平衡の仮定を越えた場合、どのような非平衡状態にまで適用可能だろうか。希薄気体において、原子の平均運動エネルギー（いわゆる kinetic temperature）は熱力学的温度として妥当ではなくなることが、最近、具体的に調べられた。例えば、kinetic temperature は、1次元定常熱伝導問題において解析した結果によると、境界で跳びを持ってしまう。このような不備を改善するために、非平衡状態において妥当と思われる、新たな温度の定義が、ETで導入された変数を用いて提案された。詳細は文献33を参照されたい。

より一般的には、ETにおいて、示強変数(未定乗数 Λ)の持つ物理的意味を把握するような研究がもっとなされるべきであろう。ETにおける未開拓な部分である。非平衡状態における温度概念の検討はその一環としての意味を持っていると思う。ETにおけるこのような研究は、必ずや微視的理論にも影響を及ぼすであろう。

(3) 相対論的領域における波動伝播について：

ETは、特に相対論的な領域において、その存在意義を確固たるものとする。この領域において、ETの基礎方程式が対称で双曲型であることとエントロピー密度の凸性との関係が調べられた。^{34,35)} この場合、エントロピー密度は4元ベクトルの成分にすぎないことが問題を難しくする。基礎式が対称で双曲型であるためには、次の条件を満たす時間的で未来方向の4元ベクトル ζ_A が少なくとも一つ存在せねばならない。

$$\frac{\partial^2 h'^A}{\partial \Lambda \partial \Lambda} \zeta_A \text{ は負定値} \quad (g^{AB} \zeta_A \zeta_B = 1, \zeta_0 > 0). \quad (5.1)$$

g^{AB} は計量テンソルである。詳細を省略して結果だけを述べるとすると、ベクトル ζ_A として、前に出てきたベクトルポテンシャル h'^A に比例する量をとることができる。なぜ熱力学的な量であるベクトルポテンシャル h'^A が表に出てくるのであろうか。この物理的理由はまだほとんどわかっていない。多分、ベクトルポテンシャル h'^A に関する何か未知の事実がここに隠されているのではないか。興味尽きないところであり、活発に研究が進められている。

6. おわりに

ETの基本的な考え方を、おもいきって割り切った観点から述べてきた。理論の構造を述べることに主眼を置いたため、話が抽象的になり、分かりにくかったかもしれない。また、構成理論に話の力点が置かれすぎたきらいもある。もう少し具体例に則して、理論を説明したほうがよかったのかもしれないが、これについては、またいつかの機会とさせていただきます。

本概説により、ETとは何かということが、読者におぼろげにでも伝わったとしたら、まずはその使命を果たしたのではないかと思います。自然の階層構造を踏まえ、そして現象論の重要性を認識した上で、熱力学理論の更なる発展に取り組まれる方が出現することを願う。未解決の重要な問題が山積している。

謝辞

Extended thermodynamics に関して有益な議論をしていただきました故一柳正和氏（元岐阜経済大）、Ingo Müller 氏（ベルリン工科大）、David Jou 氏（バルセロナ自治大）に対し深く感謝いたします。特に、1998年6月に逝去された一柳正和氏とは、10年以上にわたる交流の中で、頻繁に、楽しく討論をし、物理学だけにとどまることなく、実に多くのことを教えていただきました。記して深甚なる謝意を表します。

文献

- 1) C. Truesdell and R. Toupin: *The Classical Field Theories*, *Encyclopedia of Physics* III/1 edited by S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1960).
- 2) C. Truesdell and W. Noll: *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*, *Encyclopedia of Physics* III/3 edited by S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1965).
- 3) C.-C. Wang and C. Truesdell: *Introduction to Rational Elasticity* (Noordhoff Int. Pub., Leyden, 1973).
- 4) C. Truesdell: *A First Course in Rational Continuum Mechanics* Vol.1 (Academic Press, New York, 1977).
- 5) C. Truesdell: *Rational Thermodynamics* 2nd Edition (Springer-Verlag, New York, 1984)
- 6) 杉山 勝: “Rational Thermodynamics の批判的検討” 研究報告集 第9回統計物理学会研究会 杉山勝編 (1999) 124. (本解説を希望される方はお申し出下さい。)
- 7) S. R. de Groot and P. Mazur: *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1963), (or Dover 版).
- 8) J. Meixner: *Ann. Physik* **39** (1941) 333.
- 9) J. Meixner: *Ann. Physik* **41** (1942) 409.
- 10) J. Meixner: *Ann. Physik* **43** (1943) 244.
- 11) J. Meixner: *Z. Phys. Chem.* **B53** (1943) 235.
- 12) I. Prigogine: *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*(Dunod, Liège, 1947).
- 13) C. Eckart: *Phys. Rev.* **58** (1940) 267.
- 14) C. Eckart: *Phys. Rev.* **58** (1940) 269.

- 15) C. Eckart: *Phys. Rev.* **58** (1940) 919.
- 16) P. Glansdorff and I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (John Wiley, London, 1971).
- 17) G. Nicolis and I. Prigogine: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (John Wiley, New York, 1977).
- 18) I. Prigogine: *From Being to Becoming* (W. H. Freeman, San Francisco, 1980).
- 19) G. Nicolis and I. Prigogine: *Exploring Complexity* (R. Piper, Munchen, 1989).
- 20) 例えば、Haken による synergetics もこの流れに入れられるかもしれない。
- 21) C. Cattaneo: *Atti. sem. Mat. Fis. Univ. Modena*, **3** (1948) 83.
- 22) I. Müller: Dissertation TH Aachen (1966).
- 23) I. Müller: *Z. Physik* **198** (1967) 329.
- 24) W. Israel: *Ann. Phys.* **100** (1976) 310.
- 25) I. Müller and T. Ruggeri: *Extended Thermodynamics* (Springer, New York, 1993).
- 26) I. Müller and T. Ruggeri: *Rational Extended Thermodynamics* (Springer, New York, 1998).
- 27) D. Jou, J. Casas-Vásquez and G. Lebon: *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, Berlin, 1993, 2nd ed. 1996).
- 28) B. C. Eu: *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics* (John Wiley, New York, 1992).
- 29) また、一柳正和： 解説“拡張された不可逆過程の熱力学” 日本物理学会誌 **51** (1996) 734 も参照されたい。
- 30) H. Grad: *Principles of the Kinetic Theory of Gases, Encyclopedia of Physics XII* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1958).
- 31) D. Jou, J. Casas-Vazquez and G. Lebon: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **23** (1998) 277.
- 32) H. Struchtrup and W. Weiss: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5048.
- 33) E. Barbera, I. Müller and M. Sugiyama: *Meccanica* (in press).
- 34) T. Ruggeri: *Cont. Mech. Thermodyn.* **2** (1990).
- 35) I. Müller: "Speeds of Propagation in Classical and Relativistic Thermodynamics" (preprint).