

動的秩序の形成とエントロピーを 消滅させる熱力学的連結

東邦大学・薬学部 高山 光 男

(1982年12月24日受理)

§ 1 はじめに

自由エネルギーやエントロピーを適用することの出来る系にとって、自由エネルギー変化が正であったり、エントロピー生成が負であるような過程は、それ自身では自然に進行し得る可能性のないことが熱力学の第二法則から要請されている。例えば、吸熱的な化学反応や地面のくぼ地にあるボールが重力に逆らってそこからとび出るといった変化は、それ自身では自然に起こりそうにはない。しかし、これらの自然には起こりそうにない変化も、熱力学的連結 (Thermodynamic coupling) という操作によって進行させることの出来ることがわかっており、生体内における尿素の合成はその例である¹⁾。熱力学的連結を局所エントロピー生成の式で書くと次のような現象論的形式で表わされる²⁾。

$$\sigma [S] = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \geq 0 \quad (1)$$

ここで左辺はエントロピー生成を、右辺の J_{α} は不可逆過程 α の一般化された熱力学的流れ、そして X_{α} は一般化された熱力学的力を意味している。これを系内で進行する二つの現象に対して用いると、

$$\sigma [S] = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0 \quad (2)$$

と書くことが出来るが、このとき全体としての局所エントロピー生成 $\sigma [S]$ が正であれば

$$J_1 X_1 \leq 0, \quad J_2 X_2 \geq 0 \quad (3)$$

というように各々の項の符号は異なってもよいとされている。この熱力学的連結において、自然には進行し得ない化学反応 ($J_1 X_1 < 0$) のことを連結された反応 (Coupled reaction), 自然に進行する化学反応 ($J_2 X_2 > 0$) のことを連結する反応 (Coupling reaction) と呼ん

で区別している¹⁾。もちろん、このような連結は化学反応に限ったことではなく、一般的な物理現象にも適用される。

エントロピー生成の正值が秩序破壊を意味するのに対し、負値 ($J_\alpha X_\alpha < 0$) は秩序形成を意味すると考えられる。熱力学的連結の一般的形式を表わしている (1) 式は、秩序形成の熱力学にとって最も重要な連結の機構については何も述べておらず、秩序形成がどのようにして進行するのか不明なままである。秩序形成においてはエントロピーは消滅すると考えられるから、 $J_\alpha X_\alpha < 0$ のような形式に対してはエントロピー消滅 (Entropy vanishment) と呼ぶ方が適当であるかもしれないが、そのときに $J_\alpha X_\alpha < 0$ という形式が妥当であるのかどうかを証明しなければならない。すなわち、互いに共役な一般化流れと一般化力とが

$$\left. \begin{array}{l} J_\alpha > 0, \quad X_\alpha < 0 \\ J_\alpha < 0, \quad X_\alpha > 0 \end{array} \right\} \quad (4)$$

という組み合わせをもったときに、(1) 式のような局所エントロピー生成の形式を用いることが物理的、化学的に妥当な意味をもつのかどうかということである。我々は前にペンデント流体系にあらわれる動的秩序状態の形成について定性的な報告をしたが³⁾、再び同じ系を用いて熱力学的連結の機構を解析した結果、局所エントロピー消滅の形式は (1) 式とは異なることがわかった。この形式は、しばしば負のエントロピー⁴⁾ とか逆エントロピー⁵⁾ と呼ばれる秩序形成の源泉を明確にしたものと考えられる。また最後に、ペンデント流体系にあらわれるいくつかの動的秩序状態も報告したい。

§ 2 エントロピー消滅を起こさせる熱力学的連結の機構

ペンデント流体系にとって平衡からの距離を意味する流体の供給流速を増加させることにより、線形領域 (静的非平衡状態) から非線形領域 (動的非平衡状態) への不可逆的な転移が起こる³⁾。ヒステリシスを伴ったこの転移によって非線形領域に侵入したペンデント流体系は粘性的な熱エネルギーの散逸と流体の流れに伴うエントロピー生成により、局所エントロピー生成の式として

$$\sigma [S] = J_q X_q + J_m X_m \geq 0 \quad (5)$$

と書くことが出来るだろう。線形領域で重要な役割りを果たしていた粘性散逸項も、非線形領域では補助的な項になり、むしろ流体の流れによる第二項の方が本質的な役割りを果たすよう

になる。以下の議論では、エントロピー生成が流体の流れのみから成るとして (5) 式を次のように簡単しておく。

$$\sigma[S] = J_m X_m \geq 0 \quad (6)$$

系が単に非線形領域に侵入しただけでは秩序形成の起こらないことがわかっており³⁾、(5) 式における二つの項はどちらも正值をとる。我々の実験において、動的秩序状態は落下する流体の流れをさえぎる受け台の導入によって発現しており、この受け台の効果が系にエントロピー消滅をもたらすところの熱力学的連結を生じさせるのであろう。

受け台に衝突し急激に流れ方向を変えられた流体には、流体の流れ J_m (重力方向) とは逆方向のニュートン力学的な力が生じるであろう。すなわち全流量は一定のままで落下流速だけが受け台上で急激に減少するであろう。このとき生じた力を、流体の流れ J_m を原因として生じた逆方向をもつ一般化力 $\bar{X}_m$ とし、新しい現象論係数 D_{mm} を導入することによって

$$\bar{X}_m = D_{mm} J_m \quad (7)$$

という現象論方程式で記述しよう。現象論係数 D_{mm} は、方向性を逆転させるということで負の符号をもっている。(7) 式はもっと一般的に書くことができる。

$$\bar{X}_i = \sum_{j=1}^n D_{ij} J_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

この式は例えば、流体の流れ J_m から現象論係数 D_{im} を通して n 種の一般化力 $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_n$ の生じることを意味している。ここで注意しなければならないのは、(8) 式が通常の現象論方程式、

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

の変数を交換しただけの式⁶⁾、

$$X_i = \sum_{k=1}^n R_{ik} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

とは意味が違っているということである。この違いは現象論係数の性質によるもので後に明らかにになる。

(9) 式を流体の流れについて書くと、

$$J_m = L_{m1} X_1 + L_{m2} X_2 + \dots + L_{mn} X_n \quad (11)$$

となり、更に (8) 式も流体の流れのみ考慮して

$$\left. \begin{aligned} \bar{X}_1 &= D_{1m} J_m \\ \bar{X}_2 &= D_{2m} J_m \\ &\vdots \\ \bar{X}_n &= D_{nm} J_m \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

と書くことが出来る。これらの式において、記号の対応する力（例えば X_1 と $\bar{X}_1$ ）同士は加え合わせる事が出来ると仮定して、(12) 式のそれぞれの力を (11) 式のそれぞれの力に加えることによって

$$\begin{aligned} J_m &= L_{m1} (X_1 + \bar{X}_1) + \cdots + L_{mn} (X_n + \bar{X}_n) \\ &= \sum_{i=1}^n L_{mi} (X_i + \bar{X}_i) \end{aligned} \quad (13)$$

とすることが出来る。いま、流体の流れ J_m が力 X_m と $\bar{X}_m$ のみによるとして、交差係数 $L_{mi} = 0$ ($m \neq i$) とおいて (13) 式を

$$J_m = L_{mm} (X_m + \bar{X}_m) \quad (14)$$

とおけば、(6) 式から局所エントロピー生成は

$$\sigma[S] = L_{mm} (X_m + \bar{X}_m) X_m \geq 0 \quad (15)$$

と書くことが出来る。不等号は不可逆過程を、等号は平衡状態を意味している。この式において、新しく導入した一般化力 $\bar{X}_m$ は X_m とは逆の符号をもっているので、エントロピー生成を押さえる役割り、すなわちエントロピー消滅に役立っている。この表現が、それ自身では進行しないような変化を起こさせる熱力学的連結の機構を示すものであろう。

§ 3 平衡状態の性質

(15) 式を用いて平衡状態の性質を示してみよう。平衡状態ではエントロピー生成は無いから、このことを表わす二つの解がある。すなわち、

$$X_m = 0, \quad (16)$$

$$(X_m + \bar{X}_m) = 0 \quad (17)$$

の二つの場合である。これらを流れ $J_m = 0$ との組み合わせで考えるとそれぞれ次のようになる。

$$J_m = 0, \quad X_m = 0, \quad (18)$$

$$J_m = 0, \quad X_m \neq 0. \quad (19)$$

(18) の条件は、系が真の平衡状態にあることを、(19) の条件は、系が偽の平衡 (False equilibrium) 状態にあることを表わしている¹⁾。偽の平衡状態はまた、準安定状態 (Metastable state) とも呼ばれる。また、(7) 式と (9) 式、そして (17) 式とから、

$$D_{mm}^e = -1/L_{mm} \quad (20)$$

という平衡の場合の現象論係数 D_{mm}^e と L_{mm} との関係が得られる。一方 (10) 式の現象論係数は

$$R_{mm} = L_{ii} / |L| \quad (|L| = L_{mm} L_{ii} - L_{mi} L_{im}) \quad (21)$$

によって表わされるから⁶⁾、直接係数のみを考える場合には現象論係数 L_{mm} との関係は次のようになる。

$$R_{mm} = 1/L_{mm}. \quad (22)$$

これを (20) 式と比較すれば、正負の符号のみが違うことに気付く。

$$D_{mm}^e = -R_{mm}. \quad (23)$$

これが先に述べた (8) 式と (10) 式との違いである。以上の平衡状態に関する議論において、準安定状態を表わす条件を導出できたことは興味深いことである。

一方、不可逆過程の場合の各現象論係数間の関係に注意すると、 $|X_m| > |\bar{X}_m|$ であるとして (15) 式から

$$(X_m + \bar{X}_m) > 0, \quad X_m > 0 \quad (24)$$

となり、前者の不等式と (7) 式、そして (9) 式とから非平衡の場合の現象論係数 D_{mm}^{non} と L_{mm}

高山光男

との関係が次のように得られる。

$$D_{mm}^{\text{non}} > -1/L_{mm} . \quad (25)$$

これと (20) 式とを比較することにより,

$$|D_{mm}^{\text{non}}| < |D_{mm}^e| \quad (26)$$

のような関係が得られる。

§ 4 局所エントロピー消滅の式

動的秩序状態の局所エントロピー生成を表わしている (15) 式において, 新しく導入された (7) 式で記述されるような一般化力がエントロピーを消滅させるような役割りをしていることから, (6) 式に対応する式として, 局所エントロピー消滅の式を

$$\bar{\sigma}[S] = J_m \bar{X}_m \leq 0 \quad (27)$$

で定義しよう。動的秩序状態にある系内では熱力学的連結によって, エントロピーの生成と消滅とが同時に起こっているとし, 全体としての局所エントロピー生成は

$$\sigma[S] = \sigma[S] + \bar{\sigma}[S] \geq 0 \quad (28)$$

$$= J_m (X_m + \bar{X}_m) \geq 0 \quad (29)$$

のように書くことが出来るだろう。(29) 式に対して, $J_m = L_{mm} X_m$ を用いれば

$$\sigma[S] = L_{mm} (X_m + \bar{X}_m) X_m \geq 0 \quad (30)$$

となって, これは先に求めた (15) 式に他ならない。これを一般的な形式に直せば,

$$\sigma[S] = \sum_{i=1}^n J_i (X_i + \bar{X}_i) \geq 0 \quad (31)$$

となるが, これは従来 of 形式 (1) 式とは違っている。すなわち, その中にエントロピーを消滅させるような熱力学的連結が含まれているからである。そして (31) 式には更に各々の項が正値をとるという表現

$$J_i (X_i + \bar{X}_i) \geq 0 \quad (32)$$

も加えなければならない。それ故 (2) 式と (3) の形式は次のようにしなければならない。

$$\left. \begin{aligned} \sigma[S] &= J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0 \\ J_1 X_1 &\geq 0, \quad J_2 X_2 \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

この意味は、系内で熱力学的連結のない独立なエントロピー生成過程の起こっていることを示している。また (29) 式を、(7) 式を用いて書くと

$$\sigma[S] = J_m X_m + J_m^2 D_{mm} \geq 0 \quad (34)$$

となって、エントロピー消滅が流体の流れの 2 次の項によって表わされることがわかる。

ここで、我々が動的秩序状態の形成を説明するために用いた不可逆過程のためのエネルギー保存の式³⁾

$$-\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_h = \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_h + \left(\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\right)_h > 0 \quad (35)$$

との関係を述べておくと、粘性散逸項は除いて考えているから、系を不安定化に導く変形仕事 W と秩序化に導く変形仕事 w は (28) 式と直接対応づけることができる。

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\right)_h > 0 \rightarrow \sigma[S] + \bar{\sigma}[S] > 0. \quad (36)$$

この対応づけは今までの議論から妥当なものである。前報³⁾で述べた二つの条件

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_h = 0, \quad \left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)_h = 0, \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\right)_h = 0 \quad (38)$$

は本論文の平衡状態の議論からそれぞれ、真の安定平衡条件と準安定平衡条件を表わしていることがわかる。それ故、動的秩序状態では

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} - \frac{\partial w}{\partial t}\right)_h > 0 \quad (39)$$

でなければならない。

§ 5 ペンデント流体系にあらわれるいくつかの動的秩序状態

ペンデント流体系には、すでに報告した³⁾ 周期的な凹凸をもった形の他に、周期的な縞模様

高山光男

をもった二つの形があらわれる。これらの形を写真1と写真2に示す。実験装置は前回のものと同じものを用いているので簡単に確認することができるだろう。写真1の形は流体の流れて

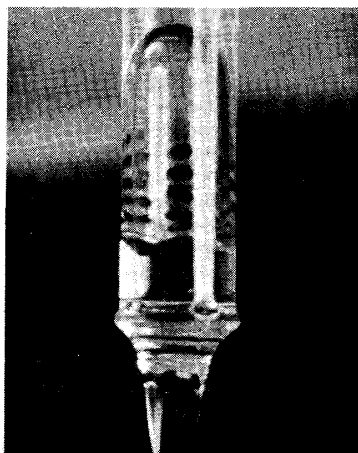


写真1：ガラス管中に浮かぶ大きな気泡
表面に生じた周期的な縞模様



写真2：ガラス管下端にぶら下がる気泡
表面に生じた周期的な縞模様

いるガラス管内にある大きな気泡の表面に生じた縞模様をあらわしている。気泡は流体力学的な力と浮力とがつり合って一定の位置に静止している。一方、写真2の形は、写真1の大きな気泡をゆっくり降下させることによりガラス管下端にぶら下がったペンデントバブルである。内部は空洞で、流体は気泡表面内を流れている。どちらの形も自然に周期的な縞模様をあらわす。この模様は液体膜の厚さが周期的に変化することによって生じていると考えられる。これらの形は受け台のような外部からの制御なしに生じるもので、流体系自身が(8)式で記述されるような熱力学的連結機構を含んでいるものと考えられる。

§ 6 おわりに

動的秩序の形成では研究すべき二つの問題がある。一つは熱力学的分岐を不安定に導くゆらぎの発生とその成長であり、もう一つは秩序形成を直接説明し得るような推進力に関するものである。ここでは、すでに熱力学的に不安定な流れ状態にある系を扱った。我々は、流れ系を秩序形成に導くような一般化力 $\bar{X}_m$ を導入してエントロピー消滅の式を定義したが、ここでも一般化力 $\bar{X}_m$ はニュートン力学的な力に限らず、温度差、圧力差、密度差などであってもよい。また、局所エントロピー生成の一般的形式

$$\sigma[S] = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \geq 0$$

において、各々の項が正値をとらなければならないと結論された。このことは例えば、力の作

用している方向と逆方向の変化が自然に起こることはないという一般的事実から、直感的にも明らかである。世界におけるあらゆる変化が、詳細に云えば因果的であろう。(9)式は最も正統な因果形式と考えられ、それ故(33)式で表わされるような変化は、エントロピーを消滅させるような変化に対して、いつでも優先して起こらなければならない。(34)式のエントロピー消滅の項が優先的な流れ(変化)から成っているのは、決してあらゆる変化にとってエントロピー消滅過程が優先しているのではないことを表わしているのである。

参 考 文 献

- 1) I. Prigogine and R. Defay: Chemical Thermodynamics, (translated by Everett), (Longmans, 1954) 40–43.
- 2) P. Glansdorff and I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, (Wiley-Interscience, 1971) 18.
- 3) 高山：物性研究, 39 (1982) No. 3.
- 4) E. シュレーディンガー, 岡他訳：生命とは何か (岩波書店, 1951) 123.
- 5) ロジェ・カイヨワ, 塚崎訳：反対称 (思索社, 1977) 95.
- 6) A. カチャルスキー / ピーター・F・カラン, 青野他訳：生物物理学における非平衡の熱力学 (みすず書房, 1975) 88～89.