


 解説

## 熱伝導系の熱力学

田崎清明

(受取日：2009年4月15日，受理日：2009年5月22日)

## Thermodynamics for Heat Conducting Systems

Hal Tasaki

(Received April 15, 2009; Accepted May 22, 2009)

We review our recent attempts to extend operational thermodynamics to nonequilibrium steady states realized in heat conducting systems. The extended Clausius relation, its "nonlinear-nonequilibrium" improvement, and accompanying microscopic expression for nonequilibrium entropy are discussed.

Keywords: nonequilibrium steady state; extended Clausius relation

## 1. はじめに

非平衡系の基礎的な物理学を発展させるために、まず熱力学を非平衡定常系に拡張しようという一連の研究がある。<sup>1-3)</sup> この解説では、ミクロな力学をベースにしたわれわれの最近の結果<sup>3,4)</sup>を中心に、理論的な現状をまとめてみたい。

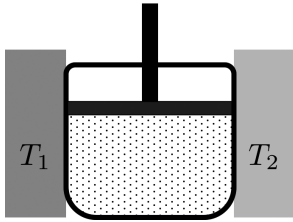
われわれの研究の動機付けを説明するため、まず平衡の物理学について簡単にみておこう。平衡状態に関しては、言うまでもなく、熱力学と統計力学という二つの完成された基礎理論が存在する。熱力学は、マクロな側の理論体系であり、マクロな系の平衡状態の性質と、外界からの操作に平衡状態がどのように応答するかについての(きわめて非自明な)規則性をまとめたものである。統計力学は、ミクロな側の理論的枠組みで、任意のマクロな系の平衡状態のマクロな性質を、系のミクロな力学に関する情報にもとづいて計算することを(原理的に)可能にしてくれる。<sup>5)</sup> どちらも、特定の系やモデルについてのみ成立する理論ではなく、マクロな物理系が平衡にあれば必ず適用できる普遍的な枠組みである。

また、ミクロな理論である統計力学がマクロな熱力学の

基礎を与えると言われることが多いが、これはおそらく色々な意味で誤った考えである。物理学が経験科学であり、また人間がマクロな存在である以上、経験に立脚してまず確立されたのは熱力学であった。統計力学は、熱力学とミクロな力学法則の双方に整合するように作られるべきであり、実際の歴史もそのように進んだ。さらに、量子論の誕生というミクロな物理学の革命さえもが熱力学との整合性を主要な軸にして展開された。歴史的に見ても、概念的に見ても、**熱力学が統計力学を基礎づけるのでありその逆ではない**のである。

平衡状態以外の状況についても、熱力学や統計力学のような普遍的な体系がありうるかというのは、自然で重要な疑問だ。しかし、単に「平衡でない」というだけではあまりに多様な状況があり、普遍的な理論が成立する見込みはないだろう。何らかの意味で「平衡に近い」ところから始める必要がある。

その1つの候補となるのが非平衡定常状態である。たとえば、熱伝導系では、マクロに見た時間変化はないが定常的に熱が流れるような状態が実現する。このような状態については、平衡状態と類似した熱力学や統計力学が作れる



**Fig.1** We consider gas or liquid confined in a container which is attached to two heat baths. We assume that the temperatures of the baths and extensive variables (such as the volume) of the system can be controlled.

かもしれない。長年の研究の結果（線形応答理論などの）重要な知見は得られたものの、今のところ、平衡系の物理に匹敵するような普遍的な知見は得られていない。

このような状況で、非平衡定常系の理解を目指すなら、まずはマクロな熱力学からはじめるべきだという考えがある。<sup>1)</sup> 平衡系において熱力学が統計力学の基礎になったのと同じように、非平衡の物理を目指す際にも、熱力学をまず確立し、それを研究の基盤とすべきだということである。これが、われわれの研究<sup>3,4)</sup>の主要な動機になっている。われわれは、たとえば、平衡熱力学の核ともいえるクラウジウス関係式 (3) が、果たして非平衡定常系に拡張しうるかという問い、それに一定の解答を与えた。このような地道な研究を積み重ねることで、将来の非平衡統計力学の基盤をつくっていくことが、われわれの遠い目標（あるいは、夢）なのである。

## 2. 基本的な設定

この解説で一貫して取り扱う状況を設定しよう。**Fig.1**のように、密閉された容器に何らかの物質を封入した系が2つの熱浴と接している。容器の中の物質は何でもよいのだが、ここでは簡単のため、一種類の純物質からなる気体や液体を考えよう。熱浴の温度は自在に調整できるものとし、それぞれ  $T_1$ ,  $T_2$  とする。また、この系には力学的な方法で外から制御できるパラメーターがある。たとえば、ピストンを動かして系の体積を變えることができるとする。

以上はマクロな見方からの設定だった。この解説では、マクロな視点とミクロな視点の両方を使い分けるので、同じ設定をミクロな視点で言い直しておこう。

容器の中の系を  $N$  個の単原子分子からなる古典力学系とみなす<sup>\*1</sup>。この系のミクロな状態は、すべての分子の位置と運動量をまとめた  $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  によって指定できる。この系のハミルトニアン（エネルギー）は、一般に

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1)$$

である。右辺第一項は運動エネルギーで、第二項のポテンシャルエネルギー  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  は、分子間の相互作用の力だけでなく、分子が容器の壁から受ける力などの一体の外力も表している。系の体積（あるいは他のパラメーター）を變化させる操作は、ポテンシャルエネルギー  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  の形を變えることで實現される（文献5の124ページなどを参照）。

分子の運動は基本的にはニュートン方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = -\text{grad}_i U(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) \quad (2)$$

（これらを  $i = 1, \dots, N$  について連立する）で決まるが、ここに熱浴の効果は含まれていない。熱浴については以下のような熱壁のルールを使って表現しよう<sup>\*2</sup>。容器の壁の1つ（ $x$  軸に垂直で、 $x$  の小さい側にあるとする）が温度  $T$  の熱浴と接している。この壁に分子が衝突したら、入射速度  $\mathbf{v}^{\text{in}}$  についての情報は完全に忘れ、 $p_T(\mathbf{v}^{\text{out}}) = A v_x^{\text{out}} \exp[-m|\mathbf{v}^{\text{out}}|^2/(2kT)]$  という確率分布に従うランダムな速度  $\mathbf{v}^{\text{out}}$  で反射されるとする<sup>\*3</sup>（ $k$  はボルツマン定数、 $A$  は規格化定数。また、 $v_x^{\text{out}} > 0$  である）。物理的に言えば、壁にあたった分子が完全に平衡化されて反射されるという理想的な状況を考えている。なお、この一回の衝突により  $\Delta q = (m|\mathbf{v}^{\text{out}}|^2/2) - (m|\mathbf{v}^{\text{in}}|^2/2)$  だけのエネルギーが熱として熱浴から系に流入したと考える。

ニュートン方程式 (2) と熱壁のルールをあわせれば、系の時間発展は完全に決まり、系と熱浴のあいだの熱のやりとりも詳しくみることができるとはいつても、分子の数が多く非自明な相互作用をしている場合に、このような時間発展方程式を解くことなど到底できない。それでも、これから見ていくように、いくつかの状況では系の熱力学的な性質についての普遍的な結果を示すことができるのである。

\*1 この解説の結果は多原子分子の系にもあてはまるが、記述を簡単にするために単原子分子を扱う。

\*2 熱壁を使わず、壁の近辺で対応する温度のランジュヴェン方程式を用いるのも標準的なやり方である。この解説での結果は、その場合にも（あるいは、他のまっとうな定義を用いても）成立する。

\*3 マックスウェル・ボルツマン分布に比べると余分な  $v_x^{\text{out}}$  がかかっているが、分子の流量を考えれば、これが平衡での分布に相当する。

### 3. 平衡系の熱力学と統計力学

本題の非平衡に入る前に、平衡の場合をみておこう。2節で定義した系で、2つの熱浴の温度が等しく $T$ である( $T_1 = T_2 = T$ )とする。

まず全てをマクロな熱力学の立場からみる。熱浴の温度と系のパラメーター(体積)を一定に保ったまま十分に長い時間が経つと、系は平衡状態に緩和する。平衡状態とは、マクロな視点から観察しうる時間的変化がいっさいなく、また、マクロな(エネルギーや物質の)流れもない状態である。平衡状態は、温度 $T$ と少数の示量変数の組を指定すれば、完全に特定できることが知られている。示量変数の組とは、体積 $V$ や物質質量 $N$ などだが、ここでは、これらをひとまとめにして $X = (V, N)$ という記号で表そう。そして、平衡状態を $(T; X)$ という記号で表す。

次に、平衡状態への操作を考える。系が平衡状態 $(T; X)$ にあるとき、熱浴の温度を $T$ から $T' = T + \Delta T$ に、示量変数の組を $X$ から $X' = X + \Delta X$ に、突然(わずかに)変化させる。これによって系と熱浴のバランスが崩れ、系の状態は変化し始める。そして、十分に長い時間が経つと、系は新たな平衡状態 $(T', X')$ へと緩和する(Fig.2)。

緩和のプロセスにおいて熱浴から系に流れ込んだ熱の総量を $\Delta Q$ とする。熱力学の出発点となるクラウジウス関係式は

$$S(T'; X') - S(T; X) = \frac{\Delta Q}{T} + O(\Delta^2) \quad (3)$$

である。ここで、 $\Delta$ は $\Delta T$ と $\Delta X$ の双方を意味する微小量とする<sup>※4</sup>。ここに現れたエントロピー $S(T; X)$ は系の平衡状態 $(T; X)$ を指定すれば(熱浴とは関係なく)値の定まる状態量であり、熱力学と統計力学において中心的な役割を果たす。

同じ系をミクロな統計力学の観点からみておこう。2節で述べたように、考えている系を多数の分子の古典力学系とみなす。温度 $T$ とハミルトニアンを一定に保ったまま十分に長い時間が経った後は、ミクロ状態 $\Gamma$ が現れる確率密度は、

$$p_{\text{eq}}(\Gamma) = \exp\left[\frac{F_{\text{eq}} - H(\Gamma)}{kT}\right] \quad (4)$$

というカノニカル分布に一致することが知られている。この分布を用いれば、温度 $T$ における平衡状態のマクロな性質をすべて再現できるというのが、平衡統計力学の要である。<sup>5)</sup> 長い緩和過程の末に実現される平衡状態を、時間発展を含まない(4)で表現しようというのは、驚くべきことであり、また実用面からはきわめて便利な点でもある。

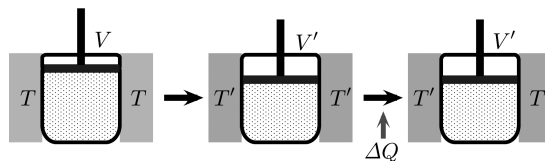


Fig.2 After an abrupt change of the temperature and the volume, the system settles to a new equilibrium. By  $\Delta Q$  we denote the total heat that flew into the system during the relaxation process.

さらに、(3)を満たすエントロピーは

$$S(T) = -k \int d\Gamma p_{\text{eq}}(\Gamma) \log p_{\text{eq}}(\Gamma) \quad (5)$$

と表現できる。全ての変数による $6N$ 重の積分を $d\Gamma = d^3r_1, \dots, d^3r_N d^3p_1, \dots, d^3p_N$ と書いた。ところで、情報理論では、任意の確率分布 $p(\Gamma)$ についてのシャノンエントロピー

$$S_{\text{Sh}}[p] = -k \int d\Gamma p(\Gamma) \log p(\Gamma) \quad (6)$$

が「確率分布 $p(\Gamma)$ に従って出現する量もっている情報の度合い」を表す基本的な量である<sup>※5</sup>。興味深いことに、ギブスによるエントロピーの表式(5)は、シャノンエントロピー(6)にそのまま平衡状態での確率分布 $p_{\text{eq}}(\Gamma)$ を代入したのになっている。

### 4. 非平衡定常状態

2節の設定で、2つの熱浴の温度 $T_1, T_2$ が異なるとしよう。それでも、熱浴の温度 $T_1, T_2$ と示量変数の組を $X$ に固定したまま十分に長い時間が経つと、もはやマクロに観測できる時間変化のない状況が訪れるだろう。ただし、このときは、高温側の熱浴から低温側の熱浴へと流れる、一定の熱流(エネルギーの流れ)が存在する。たとえ変化がなくても、これは平衡状態とは全く異なる非平衡定常状態である。

実際には、大きな熱流のある流体系では、対流による複雑なパターンが生じ、定常状態が存在しなかったり一意的でない可能性がある。ここでは、(理論的な考察の第一歩として)対流を生むような強い非平衡は考えず、非平衡定常状態は示量変数の組 $X$ と2つの温度 $T_1, T_2$ を指定すれば1つに定まると仮定しよう<sup>※6</sup>。そして、平衡状態の書き方を踏襲して、非平衡定常状態を $(T_1, T_2; X)$ のように書き表すことにする。

※4 正確に書けば、 $O(\Delta^2) = O((\Delta T)^2) + O((\Delta X)^2) + O(\Delta T \Delta X)$ となる。

※5 情報理論では、ボルツマン定数 $k$ はなく、対数の底を2にとる。

非平衡系の熱力学に進む前に、少しだけ、非平衡定常状態のミクロな表式について見ておこう。ただし、以下の内容を詳しく知らなくてもこれから先の熱力学についての議論は迫るはずなので、ここは軽く見ていただくだけで十分だろう。

非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  をミクロにみて、状態  $\Gamma$  が実現される確率密度を  $p_{ss}(\Gamma)$  と書く。非平衡の度合いが小さければ  $p_{ss}(\Gamma)$  はカノニカル分布 (4) に近いはずだ。カノニカル分布からのずれを温度差の一次の精度で取り込んだ線形応答による確率分布の表式

$$p_{ss}(\Gamma) = \exp \left[ \frac{F_{ss} - H(\Gamma)}{kT_{ref}} - \frac{1}{k} \langle \Psi \rangle_{\Gamma^*, eq}^{(eq)} + O(\epsilon^2) \right] \quad (7)$$

が古くから知られている (たとえば文献6を参照)。

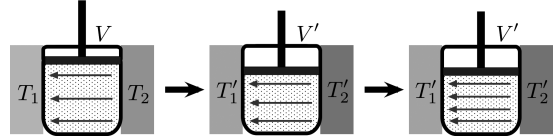
少し説明が必要だ。  $\epsilon$  は非平衡の度合いを表すパラメータで、温度差  $T_1 - T_2$  を無次元化したもの。  $T_{ref}$  は参照温度で  $T_1, T_2$  の双方に近ければ何でもよい (たとえば  $T_{ref} = (T_1 + T_2)/2$ )。また、

$$\Psi = - \int_0^T dt \sum_{j=1,2} \left( \frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{ref}} \right) J_j(t) \quad (8)$$

は「エントロピー生成の非平衡部分」とでも呼ぶべき量である。ここで、  $J_j(t)$  は時刻  $t$  に熱浴  $j$  から系に流れ込む熱流、  $T$  は系の緩和時間に比べて十分に長い時間、そして、  $\langle \Psi \rangle_{\Gamma^*, eq}^{(eq)}$  は熱浴の温度がともに  $T_{ref}$  であるような平衡系で、時刻0での系の状態を  $\Gamma^* = (r_1, \dots, r_N; -p_1, \dots, -p_N)$  とし、時刻  $T$  まで自由に時間発展させた際の期待値を表す。

要点を述べれば、非平衡定常状態の確率分布がカノニカル分布からどのようにずれるかを、平衡状態での (長時間の時間発展を含む) 期待値で (近似的に) 表現したのである。「平衡の量だけを使って非平衡の分布を表現した」という意味では、表式 (7) の意義は大きい。しかし、期待値  $\langle \Psi \rangle_{\Gamma^*, eq}^{(eq)}$  を評価するには、系の時間発展をあらわに扱う必要があり、その計算は一般には困難をきわめる。平衡統計力学が時間発展をまったく扱う必要のない体系だったのと

\*6 ただし、ここで2つの熱浴が系にどのように接しているかは決まっているものとする。平衡系の問題では、熱浴がどのように系に接触しているよう (緩和過程には影響するが) 最終的に実現される平衡状態には全く影響しなかった。これに対して、熱伝導系の場合、定常状態は明らかに熱浴の接触のさせ方に依存する。つまり、非平衡定常状態は、平衡状態に比べると圧倒的に低い普遍性しかもたないものである。



**Fig.3** An operation to a nonequilibrium steady state. We again change the temperatures and the volume.

は対極的である。

線形応答の表式 (7) に「非線形非平衡」の補正を取り入れ、温度差について二次までの精度で正確な確率分布の表式 (小松・中川表現)

$$p_{ss}(\Gamma) = \exp \left[ \frac{F_{ss} - H(\Gamma)}{kT_{ref}} - \frac{\langle \Psi \rangle_{\Gamma^*, ss} - \langle \Psi \rangle_{ss, \Gamma}}{2k} + O(\epsilon^3) \right] \quad (9)$$

も知られている。6,7) ここで、  $\langle \Psi \rangle_{\Gamma^*, ss}$  は先ほどと同様の期待値だが、今度は非平衡定常系で評価する (添え字は  $\Gamma^*$  から出発して最終的には定常状態 (ss) に落ち着くことを意味する)。逆に、  $\langle \Psi \rangle_{ss, \Gamma}$  は非平衡定常状態から出発し、最終的に (たまたま) 状態  $\Gamma$  に落ち着くような歴史についての期待値を意味する。

### 5. 非平衡定常状態への操作と過剰熱

本題の非平衡定常系の熱力学に入ろう。平衡の場合と同様、非平衡定常状態に操作を行なう。系が非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  にあるとき、2つの熱浴の温度をそれぞれ  $T_1$  から  $T'_1 = T_1 + \Delta T_1$  に、  $T_2$  から  $T'_2 = T_2 + \Delta T_2$  に、示量変数の組を  $X$  から  $X' = X + \Delta X$  に、突然 (わずかに) 変化させる。これによって系と熱浴のバランスが崩れ、系の状態は変化し始める。そして、十分に長い時間が経つと、系は新たな非平衡定常状態  $(T'_1, T'_2; X')$  へと緩和するはずだ。こうして、非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  を別の非平衡定常状態  $(T'_1, T'_2; X')$  に移す操作が得られた (Fig.3)。

以上の操作において、クラウジウス関係式 (3) に相当する関係が成り立つだろうか? 振り返ってみると、平衡系のクラウジウス関係式 (3) の「心」は、系と熱浴をあわせた全系のエントロピーは不変という点にあった。熱浴の立場にたってみると、系から  $-\Delta Q$  の熱が流入し、エントロピーは  $-\Delta Q/T$  だけ変化する。系のエントロピーはこれをちょうど打ち消すように変化していたといえる。

非平衡定常系では話はまったく異なってくる。定常的な熱流があると、2つの熱浴の全エントロピーは一定の割合で増加し続けるのだ\*7。何の操作をしなくても、全系のエントロピーがどんどん増えていくのだから、操作前後の系

のエントロピーを比較するクラウジウス関係式が成り立つ余地などあり得ないように見える。

大野とパニコニは、非平衡定常系における熱力学的構造の可能性を吟味し、熱浴に移動した膨大な熱から定常的に流れる自明な熱を差し引くことで、操作の影響を端的に反映する過剰熱を定義した。非平衡定常系では、クラウジウス関係式における熱を過剰熱でおきかえた拡張クラウジウス関係式が成り立つ可能性がある（簡単なモデルにおいてはランダウアー<sup>8)</sup>が同様の提案をした）。

過剰熱の定義を詳しくみよう。非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  において、熱浴  $j = 1, 2$  から系に流れ込む定常的な熱流（単位時間あたりに熱として移動するエネルギー）を  $J_j^s(T_1, T_2; X)$  とする。ただし、定常状態では系のエネルギーは一定だから  $J_1^s(T_1, T_2; X) + J_2^s(T_1, T_2; X) = 0$  である。

時刻  $t = 0$  で急激な操作を行ない、パラメータを  $T'_1, T'_2, X'$  に変化させる。時刻  $t$  に熱浴  $j$  から系に流れている熱流を  $J_j(t)$  としよう。操作の前には系は定常状態に達していたから、 $t \leq 0$  では  $\langle J_j(t) \rangle = J_j^s(T_1, T_2; X)$  である。また、操作の後に十分に時間が経てば系は新しい定常状態に達するから、 $T$  が十分に大きいときには  $\langle J_j(t) \rangle = J_j^s(T'_1, T'_2; X')$  である。

$t \geq 0$  では、Fig.4のように、熱流の期待値  $\langle J_j(t) \rangle$  は初期値  $J_j^s(T_1, T_2; X)$  から定常値  $J_j^s(T'_1, T'_2; X')$  にむけて緩和していこう。この緩和の途中で「余分に」流れた熱、つまり、

$$\Delta Q_j^{\text{ex}} = \int_0^{\infty} dt \{ \langle J_j(t) \rangle - J_j^s(T'_1, T'_2; X') \} \quad (10)$$

を、この操作に伴う過剰熱と定義する。図からも明らかのように、定常的に莫大な熱が流れていようと、このように定義した過剰熱は（時間に比例しない）有限の値をとる。

## 6. 拡張クラウジウス関係式と対称化エントロピー

しかし、マクロなレベルでの理論的考察だけでは、過剰熱を用いた熱力学の拡張が可能かどうかはわからない。最良の方法は精密な実験をおこなうことだろうが、次善の策

\*7  $T_1 > T_2$  とし、定常状態で系を流れる熱流を  $J^s > 0$  とする。熱浴1からは単位時間あたりに  $J^s$  の熱が奪われ、熱浴2には単位時間あたり  $J^s$  の熱が流入する。よって、熱浴1のエントロピーは単位時間あたりに  $J^s/T_1$  だけ減少し、熱浴2のエントロピーは単位時間あたりに  $J^s/T_2$  だけ増加する。両者をあわせると、単位時間あたりに2つの熱浴のエントロピーの合計が  $(J^s/T_2) - (J^s/T_1) > 0$  だけ増加することがわかる。

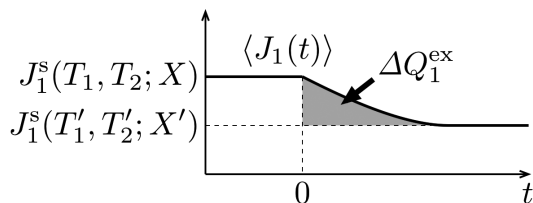


Fig.4 Suppose the the heat flux varies as the graph after a sudden change of the parameters at  $t = 0$ . The gray area denotes the intrinsic heat transfer caused by the change, which is the excess heat (10). The excess heat remains finite though the total heat (i.e., the total area defined by the graph) diverges in time.

として、ミクロな力学を利用して熱力学関係式の成立を問うことができる。

われわれは、2節に示したミクロな力学的な定式化にもとづき、一般的な系において、非平衡定常状態間の操作について、以下の拡張クラウジウス関係式が成り立つことを示した。<sup>3)</sup>

非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  に対応して非平衡エントロピー  $S(T_1, T_2; X)$  が決まる。期待されるように  $S(T, T; X) = S(T; X)$  が成り立つ。つまり2つの熱浴の温度が等しいとき、この量は平衡状態でのエントロピーと一致する。そして、非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  を非平衡定常状態  $(T'_1, T'_2; X')$  へと移す（前述のような）操作において、

$$\begin{aligned} & S(T'_1, T'_2; X') - S(T_1, T_2; X) \\ &= \frac{\Delta Q_1^{\text{ex}}}{T_1} + \frac{\Delta Q_2^{\text{ex}}}{T_2} + O(\varepsilon^2 \Delta) + O(\Delta^2) \end{aligned} \quad (11)$$

という拡張クラウジウス関係式が成り立つのである。

(11) は平衡のクラウジウス関係式 (3) と対応した、自然な関係に見える。まず、左辺に現れる量は、(熱浴の情報を入らない) 系の状態のみで決まる熱力学的なエントロピーの差である。また、右辺にあるのは、移動した熱 (の実質的な部分である過剰熱) を温度で割ったものである。ただし、ここでは熱浴の温度が異なるので、それぞれの過剰熱をそれぞれの熱浴の温度で割っている点が平衡とはちがう。

ここでも  $\Delta$  はパラメータの変化をまとめて表す記号である。右辺に  $O(\Delta^2)$  という量があるのはパラメータを急に变化させたことによるもので、平衡の場合の (3) と同じ。非平衡の関係式になって新たに付け加わったのは  $O(\varepsilon^2 \Delta)$  という誤差の項だ。ここでも  $\varepsilon$  は非平衡の度合いを表すパラメータで、 $|T_2 - T_1|, |T'_2 - T'_1|$  のうちの大きいほうを無次元化したものである。  $O(\varepsilon^2 \Delta)$  という項があるため、残

念ながら、非平衡定常状態についての拡張クラウジウス関係式 (11) は、非平衡の度合いが小さいときにだけ意味をもつことになる。

$O(\varepsilon^2\Delta)$  の誤差があるのは、われわれの導出の技術やエントロピーの定義の問題ではない。いくつかの具体例を調べた結果、どのようにエントロピーを定義しても、拡張クラウジウス関係式 (11) にはこのような誤差項がつくことが分かっている<sup>\*8</sup>。非平衡の世界は平衡ほど単純ではないのだ。

平衡状態のエントロピーが (5) のように確率分布を使って簡単に表現できたことに対応して、非平衡エントロピーも確率分布で表すことができる。 $p_{ss}(\Gamma)$  をミクロに見た非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  における確率分布 (ミクロな状態  $\Gamma$  が出現する確率密度) とする。拡張クラウジウス関係式 (11) に登場するエントロピーは、

$$S(T_1, T_2; X) = -\frac{k}{2} \int d\Gamma \{p_{ss}(\Gamma^*) + p_{ss}(\Gamma)\} \log p_{ss}(\Gamma) \quad (12)$$

と表現できる。<sup>3,4)</sup> ここで、ミクロな状態  $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  に対応して、運動量を全て反転した「時間反転状態」を  $\Gamma^* = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; -\mathbf{p}_1, \dots, -\mathbf{p}_N)$  とした。エントロピーの表式 (12) は、平衡状態の統計力学や情報理論で重要な役割を果たしたシャノンエントロピー (6) とよく似てはいるが、時間反転した確率分布ともとの分布との対称化をおこなっているところが本質的に異なる。このように、エントロピーの表式に、時間反転や対称化が現れるのは、非平衡系の何らかの本質を反映していると期待される。ただ、その本質が何であるかを明確に言うことは、今の段階では、できない。

### 7. 拡張クラウジウス関係式の積分形とエントロピーの操作的な決定

平衡系のクラウジウス関係式 (3) はパラメーター  $T, X$  をゆっくりと変化させた際の積分形にして用いることが多い。拡張クラウジウス関係式 (11) についても同様の積分形を考えよう。

パラメーターは時間  $t$  ( $0 \leq t \leq T$ ) に依存するとして  $T_1(t)$ ,  $T_2(t)$ ,  $X(t)$  と書く。操作にかかる時間  $T$  が十分に長く、パラメーターの時間変化が十分にゆっくりなら、パラメーターを

(無限小だけ) 突然変えた操作についての関係式 (11) を次々と足し合わせることで、

$$S(T'_1, T'_2; X') - S(T_1, T_2; X) = -\langle \Theta^{\text{ex}} \rangle + O(\varepsilon^2\Delta) \quad (13)$$

が得られる。ここで、初期のパラメーターを  $T_1 = T_1(0)$ ,  $T_2 = T_2(0)$ ,  $X = X(0)$  とし、最終的なパラメーターを  $T'_1 = T_1(T)$ ,  $T'_2 = T_2(T)$ ,  $X' = X(T)$  と書いた。ここで、 $\Delta$  はパラメーターの最大の変化 (単調に変化するなら、たとえば  $|T'_1 - T_1|$ ) を特徴付ける量である。そして、 $\langle \Theta^{\text{ex}} \rangle$  は  $-(\Delta Q^{\text{ex}}_1 / T_1 + \Delta Q^{\text{ex}}_2 / T_2)$  を次々と足し合わせた量で、2つの熱浴における過剰エントロピー生成を表す。具体的には、

$$\Theta^{\text{ex}} = -\int_0^T dt \sum_{j=1,2} \frac{J_j(t) - J_j^s(T_1(t), T_2(t); X(t))}{T_j(T)} \quad (14)$$

であり、時刻  $t$  において実際に流れていた熱流  $J_j(t)$  と、その時刻でのパラメーターの値から期待される定常熱流  $J_j^s(T_1(t), T_2(t); X(t))$  の差から決まる過剰エントロピー生成率を積分したものである。単純な量ではないが、原理的には、2つの熱浴と系のあいだの熱流を精密に測定すれば決定できる量である。

次に、平衡系から出発し、一方の熱浴の温度だけを変えて非平衡定常状態に移す操作を考えよう。つまり、最初は  $T_1(0) = T_2(0) = T_1$  とし、 $T_1(t) = T_1$  と  $X(t) = X$  は一定に保ち、 $T_2(t)$  だけをゆっくりと変化させ最終的に  $T_2(T) = T_2$  にする。出発点は平衡状態  $(T_1; X)$  であり、最終的に得られるのは非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  である。この場合には、非平衡の度合いは  $\varepsilon \propto |T_1 - T_2|$  であり、パラメーターの変化の幅も  $\Delta \propto |T_1 - T_2|$  だから、積分形の拡張クラウジウス関係式 (13) は、

$$S(T_1, T_2; X) = S(T_1; X) - \langle \Theta^{\text{ex}} \rangle + O(\varepsilon^3) \quad (15)$$

と書ける。一方の熱浴の温度を変化させるプロセスでの熱流についての情報から (平衡系のエントロピー  $S(T_1; X)$  は知っているとして) 非平衡系のエントロピー (12) を温度差の二次の精度で決定できることを意味している。熱測定で決まる量を使って非平衡系の確率分布を特徴付ける量が決定できることには意味がある。

非平衡エントロピーを温度差について (一次ではなく) 二次までの精度で決定できることは、われわれの理論がいわゆる「非線形非平衡」の領域に踏み込んでいることを示唆する。ただし、何をもって「線形非平衡」と「非線形非平衡」を区別するかはデリケートな問題なので、この点を少し詳しくみておこう。

\*8 ただし、過剰熱や過剰エントロピー生成など、直接の熱測定で (原理的には) 決定可能な量の期待値だけを用いるという条件を付けた上で。そのような制約を外した関係式の例が (17) である。

非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X)$  における系の全エネルギー (ハミルトニアン) の期待値を  $U(T_1, T_2; X)$  とし, 平衡系の場合と同様,

$$S(T_1, T_2; X) = \frac{U(T_1, T_2; X) - F(T_1, T_2; X)}{T_{\text{ref}}} \quad (16)$$

のように書く (これによって自由エネルギー  $F(T_1, T_2; X)$  を定義する)。  $T_{\text{ref}}$  は (7), (9) にも登場した (ある程度自由を選べる) 参照温度で, たとえば  $T_{\text{ref}} = (T_1 + T_2)/2$  としておく。今,  $S(T_1, T_2; X)$  が  $\varepsilon^2$  の精度で決定されていたとする。そのため, もちろん,  $U(T_1, T_2; X)$  も  $F(T_1, T_2; X)$  も  $\varepsilon^2$  の精度で決まらなくてはならない。このうち, エネルギー  $U(T_1, T_2; X)$  をこの精度で決めるには, 定常状態の確率分布  $p_{\text{ss}}(\Gamma)$  を  $\varepsilon^2$  の精度で知る必要がある。つまり, ここには「非線形非平衡」の情報が必要になる。ところが, 自由エネルギー  $F(T_1, T_2; X)$  を  $\varepsilon^2$  の精度で決めるには, 確率分布  $p_{\text{ss}}(\Gamma)$  を  $\varepsilon$  の一次の精度で知っていれば十分なのである。<sup>4)</sup>

そういう意味で「エントロピー  $S(T_1, T_2; X)$  を温度差について二次の精度で決めた」といっても, これは「半分くらいしか非線形」ではない。実際, この議論の要となる拡張クラウジウス関係式 (11) を示すためには, 本質的には, 確率分布の線形応答での表現 (7) があれば十分であることがわかっている。<sup>4)</sup> そういう意味で, ここまでの理論は, 線形応答理論の1つの新しい展開とみることができるといえる。<sup>9)</sup>

## 8. 「非線形非平衡」の熱力学関係式

非平衡定常状態の確率分布については, 上にあげた (9) のように, 線形応答理論 (7) を越えた「非線形非平衡」の領域の関係式がいくつか知られている。それらを利用すれば, 拡張クラウジウス関係式 (11) をさらに改良した「非線形非平衡」の領域の熱力学関係式を導くことができる。ここでは, その代表例をみよう。

非平衡定常状態  $S(T_1, T_2; X)$  から出発し, 温度  $T_1, T_2$  は固定したまま, 示量変数の組を  $X$  から  $X' = X + \Delta X$  までゆっくりと変化させる操作を考える。このとき, (積分形の) 拡張クラウジウス関係式 (13) の精度を  $\varepsilon$  について一次だけ改良した

$$S(T_1, T_2; X') - S(T_1, T_2; X) = -\langle \Theta^{\text{ex}} \rangle + \frac{1}{2kT_{\text{ref}}} \langle W; \Psi \rangle + O(\varepsilon^3 \Delta X) \quad (17)$$

という関係が成り立つ。<sup>4)</sup> ここで  $W = \int_0^T dt \dot{X}(t) \{dH(X)/dX\}$

は示量変数を動かす際に必要な仕事であり,  $\Psi$  は (8) で  $T_j$  を  $T_j(t)$  に置き換えた「エントロピー生成の非平衡部分」である。 $\langle W; \Psi \rangle = \langle W \Psi \rangle - \langle W \rangle \langle \Psi \rangle$  は  $W$  と  $\Psi$  のゆらぎの相関を表す。

(17) の導出には確率分布の (非線形非平衡) の表現 (9) が必要になる。また, (17) には (過剰) 熱流の期待値から決まる量だけでなく, 仕事と熱流の (ゆらぎ) の相関が含まれている。これは, 平衡系の熱力学関係式とは大きく異なる点だ。ゆらぎの相関は原理的には実験的に測定可能な量だが, 通常の期待値に比べれば, その測定は圧倒的に困難だろう。だが, このような複雑化は避けようのないことに見える。

これに関連して, 非平衡定常状態  $(T_1, T_2; X')$  と  $(T_1, T_2; X)$  での非平衡エントロピーの差を  $\varepsilon$  について二次の精度で評価することを考えると興味深い。2つを直接比較するかわりに,

$$\begin{aligned} S(T_1, T_2; X') - S(T_1, T_2; X) &= \{S(T_1, T_2; X') - S(T_1, T_1; X')\} \\ &\quad + \{S(T_1, T_1; X') - S(T_1, T_1; X)\} \\ &\quad + \{S(T_1, T_1; X) - S(T_1, T_2; X)\} \quad (18) \end{aligned}$$

のように3つに分けて評価してもよい。ここで, 右辺の1つ目と3つ目は拡張クラウジウス関係式 (15) で評価できるし, 右辺の2つ目は平衡のクラウジウス関係式で評価できる。つまり, エントロピーの差  $S(T_1, T_2; X') - S(T_1, T_2; X)$  は (過剰) 熱流の期待値だけを使って,  $\varepsilon$  の二次までの精度で決定できるのだ。

ところが, 2つの状態  $(T_1, T_2; X')$  と  $(T_1, T_2; X)$  を直接に結ぶ操作を通して両者の差を (同じく  $\varepsilon$  について二次の精度で) 求めようとすると, (17) のようにゆらぎの相関をあらわに含んだ「非線形非平衡」の関係式を用いる必要がある。これは, 平衡系の熱力学では決してみられない「ゆがみ」が非平衡の熱力学には必然的に回ることの意味している。

## 9. まとめと展望

熱伝導系における非平衡定常状態のあいだの操作に関して, (11), (17) のような拡張クラウジウス関係式が成立することをみた。熱浴でのエントロピーが時々刻々と増え続けていく熱伝導状態において, 系の (非平衡) エントロピーの差のみを扱う関係式が成立するという事実は, それだけでも十分に意外であり興味深いと考えている。

しかし, もっとも自然にみえる拡張クラウジウス関係式 (11) には  $O(\varepsilon^2 \Delta)$  という誤差がついている。また, 「非線形非平衡」の熱力学関係式 (17) には, 仕事とゆらぎの相関という熱力学では馴染みの薄い量が顔をだした。非平衡エン

<sup>9)</sup> この点については, われわれの過去のいくつかの文献で混乱があった。

トロピーを温度差の二次の精度で決定することを考えても、操作の道筋に応じて、素直な拡張クラウジウス関係式 (11) で十分だったり、ゆらぎの相関を含む関係式 (17) が必要だったりするという「ゆがみ」が見られる。

このような複雑化や「ゆがみ」はどこまで非平衡定常系の本質を反映しているのだろうか？また、われわれの得た対称化エントロピーの表式 (12) は、非平衡系におけるマクロとミクロの論理的関連について何か深い情報を与えてくれるのだろうか？そして、われわれは何らかの意味で普遍的で実用的な非平衡定常系の理論を見いだすことができるのだろうか？これらの問いに答えるには、理論の側では、可能な熱力学関係式をさらに吟味し、また、それらとミクロな確率分布との関連を探求する地道な努力を続けるしかないだろう。同時に、実験の側でも、適切な非平衡定常系を設定することで、(11), (17) のような熱力学関係式を探索する流れが生まれてくることを期待したい。現実の系での実験を通して非平衡定常系ならではの「ゆがみ」を目にするのはきわめて興味深いに違いない。

### 文 献

- 1) Y. Oono and M. Paniconi, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130**, 29 (1998).
- 2) S. Sasa and H. Tasaki, *J. Stat. Phys.* **125**, 125 (2006).
- 3) T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 230602 (2008).
- 4) T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, and H. Tasaki, in preparation.
- 5) 田崎晴明, 統計力学I, 培風館 (2008).
- 6) T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, and H. Tasaki, *J. Stat. Phys.* **134**, 401 (2009).
- 7) T. S. Komatsu and N. Nakagawa, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 030601 (2008).
- 8) R. Landauer, *Phys. Rev. A* **18**, 255 (1978).

### 要 旨

熱伝導系で実現される非平衡定常状態への熱力学の拡張についてのわれわれの近年の研究について概説する。とくに、拡張クラウジウス関係式、その「非線形非平衡」の改良版、そして、対応する非平衡エントロピーの表式などについて議論する。



田崎晴明 Hal Tasaki  
 学習院大学理学部, Dept. of Physics,  
 Gakushuin Univ., TEL. 03-3986-0221,  
 FAX 03-5992-1029, e-mail: hal.tasaki@  
 gakushuin.ac.jp  
 研究テーマ：非平衡定常系の熱力学と統計力学、強磁性の起源、平衡統計力学の基礎  
 趣味：読書と音楽鑑賞