非平衡過程における最大エントロピー法則

東北大学工学部　正員　新関 茂

1) まえがき

最近，構造設計問題[1]，シェルの初期不整の統計解析[2]，水文事象の頻度分布の解析[3]などに，最大エントロピー原理が応用されている．また，エントロピーの概念は非常に広範であるため，社会科学や経済学へのエントロピーの応用[4]も行なわれている．熱力学的な平衡状態は，エントロピーが最大という条件によって，特徴づけられることがGibbsによって示されている．

しかしながら，非線形非平衡状態（一般の生物や社会現象もこの状態に属する）に関しても，同様な熱力学的原理が成立するかどうかについての理論的基礎はまだ与えられていない[6]．本文は著者の提案した変分理論[5]を用いて，非線形非平衡過程に対しても，最大エントロピー原理（法則）が適用可能であることを示したものである．

2) 非線形非平衡過程における最大エントロピー法則

熱力学の基本法則（熱力学才1，才2法則）と微小な多くの粒子から構成されている物体には常に存在するゆらぎ現象を用いて，熱量の発生・移動と非弾性変形を伴う非線形非平衡系を対象として最大エントロピー法則を定式化する．単位体積当りの質量をρ，単位質量当りの内部エネルギーをe，応力テンソルをσ_{ij}，変形速度テンソルをd_{ij}，熱流束をq_i，また単位質量当りの内部熱源からの発熱量をrとすれば，局所的な形式の熱力学才1法則は

$$\rho\dot{e} = \sigma_{ij}d_{ij} + q_{i,i} + \rho r \qquad (2.1)$$

単位質量当りのエントロピー生成率を${}_i\dot{S}$とすれば

$${}_i\dot{S} \geq 0 \qquad (2.2)$$

と記される．また，熱力学のの才2法則は，絶対温度をθとして，Clausius-Duhemの不等式

$$\rho(\dot{S} - \dot{e}/\theta) + (\sigma_{ij}d_{ij})/\theta - q_i(\theta^{-1})_{,i} \geq 0 \qquad (2.3)$$

によっても表現することができる．ここに，Sは単位質量当りのエントロピーである．Sの変化率$\dot{S}$は式(2.2)の${}_i\dot{S}$とエントロピー流束${}_e\dot{S}$から構成され

$$\dot{S} = {}_i\dot{S} + {}_e\dot{S} \qquad (2.4)$$

ここで，考察の対象としている熱力学系では

$$\rho\,{}_e\dot{S} = (q/\theta)_{,i} + \rho(r/\theta) \qquad (2.5)$$

である．外的仕事率$\sigma_{ij}d_{ij}$は可逆的部分${}_EW$と非可逆的な部分${}_DW$から構成されている．すなわち

$$\sigma_{ij}d_{ij} = {}_EW + {}_DW \qquad (2.6)$$

したがって，エントロピーの釣合式は

$$\rho\theta\dot{S} = {}_DW + q_{i,i} + \rho r \qquad (2.7)$$

と記される．内部エネルギーe，絶体温度θとHelmholtzの自由エネルギーφとの間には，関係式

$$e = \varphi + \theta S \qquad (2.8)$$

が成り立つから，式(2.1)，(2.7)，(2.8)より

$$\rho\dot{\varphi} = -\rho\dot{\theta}S + {}_EW \qquad (2.9)$$

が導びかれる．不等式(2.3)に式(2.4)と(2.5)を用いれば，

$$\rho\theta\,{}_i\dot{S} \geq \rho\dot{e} - (\sigma_{ij}d_{ij} + q_{i,i} + \rho r) \qquad (2.10)$$

となる．更に，式(2.8)，(2.6) (2.9)を用いれば，上式は

$$\rho\theta\,{}_i\dot{S} \geq \theta\left[\rho\,{}_i\dot{S} - \frac{1}{\theta}\{{}_DW + (\ln\theta)_{,i}q_i\}\right] \qquad (2.11)$$

を得る．自然界に存在する連続体は，非常に多数の微小な粒子から構成されており，この多粒子性に起因するゆらぎ現象が存在することが知られている．このゆらぎは，安定状態では，極めて小さく巨視的な相関を有しないランダムで，一見，巨視的には無意味な現象であるが，臨界（相転移）点の近傍では，空間的に巨視的な規模に急激に成長する．更に，このゆらぎが成長すれば新しい秩序構造を形成するに至る（身近な例には層流から乱流への逐次相転移などがある）．発生したゆらぎが緩和する安定状態では，このゆらぎにより，全ての物理変数は，統計的な分布を示す．したがって，熱力学の主法則などの全ての法則は統計的法則である．ゆらいでいる状態は，最確値（又は平均値）から見れば，系が一種の摂動を受けている場合と同様な状態となっている．

熱力学才2法則は，式(2.2)によって示されるように，いかなる場合にも，エントロピー生成率${}_i\dot{S}$が負にならないことを主張しているから，上述したようなゆらぎが生じている場合でも，エントロピー生成率が負になることを禁じるためには，式(2.11)において，

$$\rho\,{}_i\dot{S} \geq \frac{1}{\theta}\{{}_DW + (\ln\theta)_{,i}q_i\} \qquad (2.12)$$

であれば，この条件は満足される．不等号が逆向き

の場合，すなわち

$$\rho_i\dot{S} < \frac{1}{\theta}\{{}_0W + (\ln\theta)_{,i}\, q_i\} \qquad (2.13)$$

の場合には，必ずしも $i\dot{S}$ は非負であるとは必らず，$i\dot{S}<0$ となる場合も許容していることになる．また，式(2.2)の熱力学オ2法則を否定し，エントロピー生成 $i\dot{S}$ は常に負でなければならないという条件の下に，同様の考察を行なえば，必然的結果として，不等式(2.13)が導びかれることに注意する．　次に，

$$i\dot{S}_p \equiv i\dot{S} \qquad (2.14)$$

$$\rho i\dot{S}_a \equiv \frac{1}{\theta}[{}_0\dot{W} + (\ln\theta)_{,i}\, q_i] \qquad (2.15)$$

と置き換えれば，不等式(2.12)は次のように書き換えられる．

$$i\dot{S}_p \geqq i\dot{S}_a \qquad (2.16)$$

または　$[i\dot{S}_p]_{Min.} = [i\dot{S}_a]_{Max.}$　(2.17)

ここで，iS_a を active entropy production，iS_p を Passive entropy production と呼ぶことにする．active entroy production は エントロピー生成を引き起こす要因を また passive entropy production は active entropy production の作用の結果として生じたエントロピー生成を意味する．entropy production をこのように，active と passive entropy production に区別した理由は，すでに沢田及び著者らが指適しているように，Prigogine のエントロピー生成率最小の原理と最大塑性仕事の原理（塑性仕事率を ρW とすれば，$\rho W/\theta$ はエントロピー生成率である）の関係のようなパラドックスが生じて混乱するのを防止するためである　今の場合，Prigogine の原理のエントロピー生成率は $i\dot{S}$ で最大塑性仕事率は $\theta i\dot{S}_a$ に対応すると考えれば，式(2.17)により，上記のようなパラドックスは容易に解決される．　式(2.17)に式(2.14)と(2.15)を代入すれば明らかなように，式(2.17)はエントロピー生成率の釣合式である．したがって，式(2.5)と(2.17)を式(2.4)に代入すれば，エントロピーの釣合式(2.7)となる．　式(2.17)は $i\dot{S}_a$ と $i\dot{S}_p$ が同時に最も確からしい状態（又は平均的状態）にある場合に，最も実現確率が高いものと考えられる．

次に，式(2.16)の両を時間々隔 $[t_0, t]$ で積分すれば，

$$iS_p \geqq iS_a + C \qquad (2.18)$$

ここに，$C = iS_p(t_0) - iS_a(t_0)$　(2.19)

であり，積分定数である．iS_p と iS_a が共に最も確からしい状態にある時刻を t_0 に選べば　$C=0$ とすることができ，式(2.18)は次のように書き換えられる．

$$iS_p \geqq iS_a \qquad (2.20)$$

または，$[iS_p]_{Min.} = [iS_a]_{Max.}$　(2.21)

上式(2.21)は最も確からしい状態では active entropy production は許容し得る状態の内で最大，同様に passive entropy production は最小で，両者一致することを意味している．　p_r を確率事象の出現確率，k を Boltzmann 定数とすれば，統計力学におけるエントロピーは通常

$$S' = -k\sum_{r=1}^{n} p_r \ln p_r \qquad (2.22)$$

$$\text{ただし}\quad \sum_{r=1}^{n} p_r = 1 \qquad (2.23)$$

と記される．Boltzmann が熱力学オ2法則の統計力学的議論に用いた関数 H と式(2.22)の S' は

$$S' = -kH \qquad (2.24)$$

の関係にあるので，S' はエントロピー生成と対応していなければならない．次に，S' が active entropy production iS_a と passive entropy production iS_p のいずれに対応すべきかについて考察する．

式(2.22)の S' を S_0' の近傍で展開すれば

$$S' = S_0' + \delta S' + \frac{1}{2}\delta^2 S' \qquad (2.25)$$

$$\text{ただし}\quad S_0' = -k\sum_{r=1}^{n} p_{0r} \ln p_{0r} \qquad (2.26)$$

$$\delta S' = -k\sum_{r=1}^{n} (\ln p_r + 1)\,\delta p_r \qquad (2.27)$$

$$\delta^2 S' = -k\sum_{r=1}^{n} (\delta p_r)^2/p_r \qquad (2.28)$$

S' が S_0' の近傍で極値をとるならば，$\delta S' = 0$ であるから，式(2.24)と(2.27)より

$$S' - S_0' = -\frac{1}{2}k\sum_{r=1}^{n}(\delta p_r)^2/p_r < 0 \qquad (2.29)$$

であるから，S' は極大であり，式(2.22)の S' active entropy production に対応しなければならないことになる．すなわち，$S' = iS_a$ である．したがって，式(2.22)で表現されたエントロピーを最大化することにより，非線形非平衡現象の解析を行うための理論的基礎が与えられたことになる。これ以上の詳細な議論及び応用については別の機会にゆずることにする。

参考文献

(1) 小山健；土木学会論文報告集 第337号，1983 pp.1−7　(2) 村田賾 他：日本建築学会論文報告集，第330号，1983，pp.39−47
(3) 寒川典昭 他：土木学会論文報告集，第335，1983，pp.89−95　(4) Rifkin, J.；エントロピー法則，講談社，1982　(5) Niiseki, S.：Finite Element Flow Analysis，University of Tokyo Press，1982 pp.237−244　(6) 森肇：統計力学の進歩（鈴木編）pp.91−132 裳華房，1981