

論文の内容の要旨

論文題目 非平衡定常状態に拡張された熱力学の ダイナミクスからの構成

波多野恭弘

本論文は非平衡定常状態の熱力学を、具体的な動力学モデルについて構成した研究についてまとめられたものである。「定常状態」の言葉通り、例えば時間的に巨視的変数が振動するような状態(が安定であるような系)はとりあつかっていない。

平衡熱力学は19世紀末に完成された理論であるから、当然物理学者の次に考えることは非平衡への拡張である。すなわち非平衡熱力学も実に100年以上の歴史を持っているとあってよいだろう。比較的初期の成果である線形領域での非平衡熱力学のアプローチはまず空間的に広がったマクロな系を考え、局所的に熱力学的諸量が定義されるとする。(様々な熱力学関数や温度、圧力などの示強変数など)。これはもちろん本論文でもとる立場でもあるが、違いは定義される熱力学的な量が依存する変数のとり方にある。すなわち古典的な線形非平衡熱力学では新たな変数などは加わったりせず、局所的な熱力学関数は平衡での熱力学関数と同じ関数形をもっているということである。これを言い替えば、局所熱力学関数の定義される状態空間が平衡熱力学と何ら変わってはいないとすることができよう。

だが考えてみれば局所系でみたときも、系に流れがある時とそうでない時では明らかにマクロな性質も違っているのに、熱力学関数が同じであるというのはおかしな話であり、局所的な熱力学関数も非平衡においては平衡の時の値から(他の全ての値が同じであっても)ずれるのではないだろうか？

このような問題意識から熱力学関数の変数を非平衡の量を含むように増やす、言い替えるならば熱力学的状態空間を拡張する試みが1970年代後半から少しずつなされ始めた。だが、このアプローチの直面している問題点は

- まず理論の出発点となる状態空間の設定の仕方が不明。すなわち、何を新たな変数としてとってよいかの指針がない。
- 拡張された状態空間において非平衡熱力学関数は存在するのか。
- 状態空間をうまく設定し、非平衡熱力学関数が存在したとして、それらと熱や仕事などの操作論的な量を結びつけられるのか。

の3点であろう。先行研究に対するこのような意識を持ちつつ、1998年に提唱されたのがOono-Paniconiの定常状態熱力学である。以下箇条書きの形式でエッセンスをまとめる。

- slow process : 外からの操作を無限にゆっくり行なうならば、その過程の一瞬一瞬において系は定常状態にあるとみなせる、すなわち状態空間の中を動く。このような系をその状態空間の中での連続した軌跡で動かすような操作を slow process と呼ぶ。
- excess heat(余分な熱) : slow process ではかかる時間が無限大であるから、その過程における全発熱も当然無限大となる。よって系の状態の変化に対応する熱だけを取りだすためには無限大の全発熱から定常的に発生する熱を取り除かなくてはならない。その無限大となる原因となる定常的に発生する熱を「維持発熱」(house-keeping heat) とよぶことにする。 (Q_{hk}) と書く)。系が外からの操作によって状態空間の中を動く時は、それに伴って維持発熱以外の熱が発生するはずである。その熱のことを「余分な熱」(excess heat) とよぶ。 (Q_{ex}) と書く)。すなわち全発熱を Q_{tot} と書くと $Q_{ex} = Q_{tot} - Q_{hk}$ である。(符号は熱浴にながれる向きを正にとる)。 Q_{hk} が測定可能な量ならば、 Q_{tot} も(原理的に)測定可能なので Q_{ex} も測定可能である。よって、操作論的に非平衡熱力学を構築しようという観点からは Q_{hk} が測定可能な量であることは重要である。
- 定常状態熱力学第2法則: 状態空間の任意点をとったとき、 $Q_{ex} = 0$ となる slow process では到達できない点任意の近傍に存在する。(一般化された Carathéodory の原理)。もしくは、仕事を余分な熱に変える過程は不可逆である。

この枠組はこれまでの非平衡熱力学とは操作論的な量と系の状態量を対応付けようという点でユニークなものだが、問題点は以下の通りである。

1. 維持発熱はそもそも存在するのか?
2. 存在するとしたら具体的な系における維持発熱の定義はどのようにすればよいのか。そしてそこからエントロピーが定義されるかどうか。
3. どのようなマクロ変数を選べば状態空間を正しく設定できるのか?

の3点である。本論文ではこれらの問題意識をもって具体的な系について非平衡熱力学の構築を試みた。

まず非平衡定常状態を示す簡単な動力学モデルとして非保存力の入った Langevin dynamics をとりあげた。この系について具体的に維持発熱 Q_{hk} を定義し、そこから決まる余分な熱 Q_{ex} について系の Shannon entropy の差 ΔS との間に第二法則に対応する不等式が成立し、slow process ではそれらが等号で結ばれる事を示した。また、維持発熱は操作論的な量であるので、系の状態量が操作論的な量から求まるという事であり、当初の目論見が達成できた事になる。

またもう一つの具体例として一次元格子系での熱伝導をとりあげた。まず一次元系における固有の問題として流体力学モードによる輸送係数の発散という問題があるが、まずこの問題について考えた。ここで全運動量が保存する系では伝導率はかならず発散するという作業仮説を立て、それに唯一反すると知られていた diatomic Toda lattice についてより系統的なシミュレーションを行ない、熱伝導率が実は発散する事を示した。またその際の指数も他の発散するモデルと同じ普遍的なものであった。

熱伝導系においても Langevin 動力学におけるのと同様、不等式および等式が熱とエントロピー(仕事と自由エネルギー)の間に成立することをみた。また熱流以外の自由度が平衡にあるとみなせる時は自由エネルギーの具体的な表式も求まり、そこから Gibbs relation も求まる。これらの結果を計算機実験で直接検証する事が当面の課題である。