

# ハイテク時代でのエントロピー、 ゆらぎの諸問題 〔ソフト概念の科学〕

佐 藤 均

Zum gegenwärtigen Zustand der Erweiterungsmöglichkeit  
des sowohl Entropie als auch Schwankungs-Begriffes

von Hitoschi Satoh

(Eingegangen am 10<sup>te</sup> Mai 1988)

○エントロピーは統計確率法則故に増加することもあり減少することすらあり得よう、しかし後者は前者のケースに比べれば殆んど無視し得るものでしかないだろう。(Ludwig Boltzmann)

## 1. はじめに (序章)

疑いなくエントロピーは諸分野間の総合化に役立つ。それは柔軟な概念だからだ。

前ソクラテス学派に属するイオニアのエフェソスで活躍したヘラクレイトスほど変化性に関し真剣に取り組んだ自然哲学も少なかったであろう。それと同時に彼は文明の本質を見極め過度な物質文明が必然的に土壌等自然破壊をもたらすものであることを「万物は流れる」との表現をした為にペシミスティックな「嘆きの哲学者」とも呼ばれた。しかしそれ以上に彼の万物の根元を火にもとめる自然哲学は当時から難解なものとされその故に「暗き人」とも云われていた。ヘラクレイトスにとっては変化性の自然法則を求めることこそ最高のロゴスであり、道徳、宗教、法学と同等な価値をもつもので真善美が一体となると考えたのであろう。たしかに火から生ずる高熱によって様々な物質の化学反応は能動的に促進され、その中には当時から必須だった冶金技術も含まれていた為彼には「火の熱」こそ万物の変化をとりしきる根元と思えたのは当然であったろう。そこに我々は熱力学の始原的なものを感じるのである。他方原子論の発生は科学史の教える所によればヘラクレイトスの変化法則とパルメニデス(エレア派)の不変一者(ヘン・カイパン)の考えつまりこの両極端の説を折ちゆうする道程で出現したとされる。ヘラクレイトスはBC6にすでにエフェソス周辺の自然環境例えば表土流失、森林破壊、良港が土砂で浅くなる等々を目撃した筈だし又、プラトンもティマイオスの中で土壌が

やせおとろへて行くプロセスを記述している。それはともかくヘラクレイトスにとっては変化性の自然法則こそロゴスでありそれは魂の深みにおいてはじめて見出されるものであった。しかしそれが実現したのは産業革命後の熱機関の効率の研究 (S. カルノー) 以降になってしまった。そしてその変化性の自然法則とはエントロピー概念により記述される熱力学第二法則, 統計熱力学等と云ったものであることが判った。(R. クラウジウス, ケルヴィン卿, ボルツマン, マクスウエル, ギブス等)。変化容量を意味すること熱力学的状態関数にギリシャ語からエントロピーなる名称を与えたドイツの R. E. クラウジウスが亡くなってから今年で丁度100年目になりその重要性とむつかしさは今日のハイテク時代においても少しも変わらず残存しているのである。そして現在でもいや今だからこそ益々自然物質界の統一的説明としてエントロピー概念は不可欠なものと考えられている。

## 2. 熱エネルギーのヘゲモニとエントロピー

とりわけ S. カルノーの熱機関効率の解明以来, 熱エネルギーがその他のエネルギーに対してきわめて特殊な形態であることが認識され我々はそれをしばしば低級なエネルギーつまり乱雑性の大きなエントロピーの大きなものと考えるに致った。一方17Cの科学以来熱の本性が何かの問題は光のそれと同様にきわめて活発に討議され続けて来た。つまり熱とは物質(粒子)的なものか或いは運動によるものかに関するものである。大体イギリスの物理学者等は熱を運動の結果であるとしたが他方フランスの化学者例えばラボアジエは熱をカロリックと云う元素の一つと考えた。フランスのクラペイロンも熱素説を採用した。ラボアジエの元素表には光や熱素も入っていた。

19C後半迄には熱が分子運動論の枠内で正確にその本性が解明され一方光に対しては波動論が粒子説を押え込むに致った。さて熱はエネルギーの流れの一形態に違いないがそれが散逸性の強い, 非可逆的プロセスと切り離せないことがわかって来た。時間経過とともに現象が進行する毎にそしてエネルギー形態が転換される毎にエネルギーロスが生じ結局熱エネルギーへとすべて持って行かれてしまうので熱エネルギーはヘゲモニー的であると呼んで良いだろう。およそ抵抗や摩擦のない現象は超伝導を別にすれば, あり得ない筈である。強電でも弱電(エレクトロニクス)回路でも必ずエネルギーロスは熱にもって行かれてしまうだろう。同様に音波や電波は時間と共に減衰する。時間の流れの一方向性は絶対的でありそれがエントロピーが増す方向と一致することもほぼ100%確実なことであろう。換言すれば有用で利用可能なエネルギーこれを自由エネルギーと呼ぶがこれは化学変化をも含めてどんな現象の経過に際しても必ず減少して行くだろう。今心ない人がタバコを1本喫っただけでも有用なエネルギーは地上から消えエントロピーだけが増して行く。石油時代の我々が車や航空機を利用しただけで確実に石油と云う有用な化石燃料は減ってしまい補充することは事実上できない。もとより経済の事

柄は著者にはよくわからないが我国の経済の大成功とアメリカの低落に関しては、日本人の方がエントロピーが小さく、彼国が大きいことに依る事だけは間違いないだろう。20世紀はまもなく終わろうとしているが我々は文明のまがり角や「ゆらぎ」を感じ始めておりこの時期に省エネと正しいエントロピー的発想がかつてない程求められる時代はなかった。エネルギー/エントロピーは一つの予測理論でもあり我々は予測なしには殆んど生きられない。「エネルギーを不必要に大量消費する国家はその生存期間もアッと云う程短い」と云うのも真実に違いない。その点では物質的には貧しいがインドはその事を長い歴史をもって我々に示しているのではないだろうか。エネルギーと時間スパンの積は一定なのである。エネルギーは仕事なる量ではかれどんなエネルギーも強度因子（内包量）×容量因子（外延量）なる積で記述され得る、従って熱エネルギー $Q$ は内包量たる絶対温度に何か外延量を掛けたものと表記されるがその外延量こそエントロピー $S$ なのである（ $\Delta$ を変化量を示すとすると  $\Delta Q = T\Delta S$  が成立つ）。準静的過程（可逆プロセス）では  $\Delta S = \Delta Q/T$  でありこれこそ元来の熱力学的なエントロピーの定義でありその次元が比熱や潜熱と同一であり又例えば気体定数 $R$ のそれとも同じである。こんなに物理的に明確に定義された完全微分量たるエントロピー概念がしばしばむづかしいものの代名詞と云われる理由は一体どこにあるのだろうか。（一昔前天下の秀才と云われた東大生ですら完全に呑み込めないと伺った事がある。そんな事が本当にあり得るのだろうか？又若し本当なら何故そしてどの様にそうなるのだろうか。一つその当りを探ってみよう。）先刻の内包量例えば $T$ はすでに気体分子運動論（Boltzmann, Maxwell）の教えから判る様に必ず統計的平均値でありゆらぎの考えがとり込まれておりその為エントロピーなる量はいく分ともあいまいさを有していることが先ず考えられる。ここであいまいさと云ったのは丁度量子力学に不確定性原理が常につきまとうと云う意味でそう云ったのである。つまり両者に共通なのはゆらぎと統計確率の考えが根底にあると思われる。云う迄もなく L. Boltzmann がエントロピーの統計力学的解釈をほどこし Max Planck によって完成された  $S = k \ln W$  なる式の誕生とともにエントロピーはその解釈や定義が無限と云って良い程拡張されアンサンブル（集団）の示す統計確率概念へと変化して云った。そこで $W$ は先験的確率つまり Boltzmann の表現では Komplexion なのだが実は複雑な所はこの $W$ の中に押し込められているのである。そして物質系（粒子やスピン）のエントロピーの算出の為の $W$ の計算が予想外に困難な点を指摘しなくてはなるまい。エントロピーが統計的解釈を受けると云うことは必然的に量子力学的考えの洗礼を同時に受けざるを得なくなりその点が主として我々に困難さを感じさせるのであろう。我々にとってむづかしいのは Komplexion の内容を把握することである。 $S = k \ln W$  は M. Planck によってその最終的形式を与えられ Planck は Entropie bedingt Unordnug! と叫んだのだがこの Unordnug つまりでたらめさ、乱雑性とは客観的にどうゆう事なのかが我々に理解しづらいのではないだろうか。Unordnung とは確かに最大の盲点で仲々悟り切れないあいまいさがつきまとう様に思われる。でたらめさを定義せよと云われると大抵の人はきよと

んとしてしまうに違いない。しかし思い切って唯物論に徹するならば例えば分子内の原子の配列の乱雑性の度合とか気体が一番エントロピー的力が強く、固体特に結晶が乱雑度が低くエントロピーが小さいとでも具体例を挙げれば多くの人は一応納得するたろう。普通は巨視的状态に属する微視的状态のとり得る総数つまり量子状態の数とか原子配列の置換度とか更に縮重度 (degree of degeneration) と云った表現で Komplexion を説明し直している。

つまりミクロな状態がどの程度マクロ状態を塗りつぶしているかの尺度とも考えられる。

さて本論文はその目的の一つとして前回の時間論をも補完する事を目標としている。つまり前回はエントロピーを解った自明のものとして時間や時間性を論じたのが今回は丁度その逆で運動学的時間をわかり切ったものとしてエントロピーを部分的にも解明することをねらったのである。云う迄もなくボルツマン・プランクの式  $S = k \ln W$  は又エントロピーの総和性  $\Sigma$  とアприオリ確率  $W$  の相乗性  $\Pi$  との関係を表わすもので一つの巨視系を二つ以上の部分的巨視系に分けることが可能な事である。今  $n \geq 2$  とし上式を  $\Sigma S_n = k \ln \Pi W_n$  と書き下すことを可能にしよう。  $n$  を大きくすれば当然それに対応する時間スパンは短かく、系そのものも細分化されるがこれには限りがある事である。つまりあまり短かい時間スパンでは細分化された部分系はも早マクロ系とは云えなくなりつまりエントロピーは定義出来なくなる。実際時間スペクトルの原理でエントロピーによる時間の矢が出現するのはビオスの時間においてでありそのエントロピー複雑度の対数はつまりビオス時間では約50, ヌースのそれでは数億にもなるのであった。イオス時間やプロト時間のタイムスパンではエントロピーは定義出来ないのであった。その事はとりも直さず前回の階層的時間の原理の妥当性を示すと思われる。ついでながら系のエントロピーが定義できる為の構成粒子数  $n$  に大体的見当付けが出来るであろう。つまり  $n$  が  $10^8 \sim 10^{10}$  位ではとてもだめでどうしても  $10^{19} \sim 10^{22}$  或いはそれ以上でなくてはならないしモル数に直せばミリモル以上はほしい所であろう。物質の温度の確定に対してもほぼ同様な事が云える。  $10^8 \sim 10^{10}$  位ではゆらぎや deviation が大きすぎて温度は確定できない。超微量元素分析での値の再現性が悪いとも関連ししばしばデータの処理を手こずらせると云った例は多くの人々の体験する所であろう。そこでは濃度値のばらつきが不可避である。尚  $S$  は一種の極限概念でもある。

### 3. 化学変化と拡大エントロピー

所謂物理化学ではエントロピー  $S$  自体は反って不便であり決して思惟経済にそくしないことが知られている。1882年に  $H.$  ヘルムホルツが自由エネルギー  $F$  を導入して以来エントロピーにとって代わるものとなった。化学反応の研究ではきわめてしばしば定圧定温下での実験が用いられる為であろう。そしてすべての化学平衡の諸問題では  $W.$  Gibbs の自由エネルギー ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) が  $S$  自体にとって代わった。  $\Delta G = 0$  が平衡の条件であった。  $G$  と関係する化

学ポテンシャル  $\mu(=\partial G/\partial n)$ , 更には平衡定数  $K_p$ , 反応速度定数  $k$  等も結局エントロピー概念から派生した。より便利なものと思われ、今平衡定数  $K_p$  とエントロピーの関係を求めると次の様になろう。但し  $Q_p$  を arbitrary reaction quotient とすれば  $\Delta S = -R \ln Q_p / K_p$  と求まる筈である。 $\Delta S^\circ = -R \ln K$  も成立つ。

部分モルエントロピーについては1975年に著者の考えを論じた。すべての反応の方向性は  $\Delta S > 0$  すなわち  $\Delta G < 0$  と考えられる。

Le Chatelier の法則は元来化学にも物理にも適用される考えでありその証明は結局熱力学第二法則からなされ得るものである。そこでは重要なのは外部から影響を与える  $T, P, C$  等の因子がいずれも摂動程度のわずかな量でなくては成立たないことであろう。電導誘導のレンツの法則も広義の平衡移動則に入るであろう。先刻の自由エネルギーの所で  $\Delta G = 0$  ではエントロピーが  $\Delta S = \Delta H / T$  と定義され得ることも又当然である。 $H$  はエンタルピー熱含量でこれもギリシャ語に由来している。その式はエントロピーとエンタルピーの比例性も示している。この事は実際或る一連の芳香族化合物での熱力学的実験からも実証されている。いわゆる Arrhenius plot なるものは実際実測点は直線からあまりはずれていないのである。そこでは反応速度定数  $k$  がエントロピーの代役となっている。さて話題が変わるが一般に大きな分子が崩壊するとエントロピーが増すことが知られている。それでは逆に小さな分子からより大きな分子が合成される時はどうなるのであろうか。昔から光合成による 化学反応:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 48h\nu \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + Q_0$ ,  $Q_0 = |3|[(\text{H}_2\text{O})_g - (\text{H}_2\text{O})_l]$  が好んで論じられたがここでもエントロピー  $\Delta S$  より  $\Delta G$  で考えた方がはるかに容易であろう。[ ] 内は潜熱を表わしている。むしろエントロピーで直ちに論じるとかえって混乱するであろう。恐らくその光合成の反応は系を外界迄含めて考えれば  $\Delta S > 0$  の方向に進むと考えられるが何如なものか。確かに光合成反応では秩序が生じてるのだからその系自体はエントロピーが低くなる様に思えるのではあるが、これと類似の議論は多分発生生物学にも適用されるであろう。明らかに胚の発生そのものは外見上第二法則にさからうプロセスと見做されねばならぬのであろう。生物の進化にゆらぎが重要なかわりを持つことはかなり古くから認識されて来たのでそういう点からも我々に興味深い。

特に現今生物物理学者は生物のゆらぎの自発的発生について盛んに強調している。生物は孤立系ではなく非平衡開放系だからこそエネルギーの流れが停滞しない限りつまり生じたエントロピーを排出しつづける限り  $\Delta S < 0$  のプロセスが起り得ることは特に不思議ではない。この様に生命体の生と死をエントロピー  $S$  を利用して定義付けをすることは可能にしよう。

つまりエネルギーとエントロピーの流れが停止すれば早々に熱の死滅(完全な熱平衡)へと導くのである。生命体と云ったのは単に生物のみでなく活動する組織体、例えば企業、都市、文明等をひっくるめての意味であり同様な推論をこれらに展開できる筈であるからである。地球、環境のサイエンスにおけるエントロピー論も又有意義であろう。

#### 4. 第二法則の重みとおおらかさ

小話としてこんなのがあった、：或る老練な英文学者が、シェクスピアの作品を読んだことのない若年の科学者を気の毒な人だと憐れんだ、するとその科学者はエントロピーを学んだことのないその老英文学者を同様にして憐れんだ、と云うのである。この小話しから色々な教訓を引き出すことが出来ようが私はこの熱力学第二法則なるものがきわめて重厚なものであたかも英文学におけるシェクスピアの作品が重いと同様だと云う風に取りたいと思っている。

所でその根拠は様々であるが現代科学史をひもといた時このエントロピーの法則はボルツマン以降、エーレンフェスト、スモルコフスキー、アインシュタイン、プランク、波動力学の新レーディング等々多くの優れた大先輩の頭の中に停留したに違いないと思うからでありアインシュタイン自身、第二法則こそ最も確実な法則だと大鼓判を押している程である。そこでちょっと彼のエントロピーに対する心情をのぞいて見よう。彼にとって特に気に入ったのはその理論のおおよさそれはあたかも老荘思想にも相通じる大きさでありそれは整然としたものも少々乱雑なものも、又清濁合せのむ、善人も悪人も共に受け入れるといった寛大さとも通じるものだからであろう。彼は少年時代のあまりにも厳格すぎる型にはまったドイツの学校教育に反発を感じ、同じドイツ語圏でもスイスではかなり息抜きができほっと安どしたと云う。エントロピーの発想はいわば大変おおらかな大アジア乃至東洋思想に似た所があると指摘する学者は少なくない。つまり我々はあまりにも厳密すぎる理論体系と云うものは意外にみのり少ないもので役立たないことをみとめざるを得ない。第二法則やエントロピーの理論はそうではないのである。大らかな柔軟性を持つのである。それであればこそこれは自然を統一的に綜合理解するのを助けてくれるのであって所謂西歐的なするどい分析のメスをふりまわす学問とは明らかに異質であると云わざるを得ない。それでありながら十分物事を考察する為の重要な支柱を与えてくれる。自然に対する人間の態度がどうあるべきかをも示してる様に思う。つまりエコロジーの考えと同根なのである。技術に支えられた文明の本質とは結局、局部的にエントロピーを低める努力なので、その外界周辺部へはエントロピーを排出しトータルではエントロピーを巨大なものにすることなので文明の衰退は不可避であるが我々はエコロジカル的学習により少しでも文明の衰退速度を低くすることができるのである。特に今後巨大な人口を養う為にも公害を出来る丈起さないエントロピーを低く保たせるハイテクに期待する所大である。特に人体に有害な紫外線や宇宙線を防いでくれる高空の  $O_3$  層を破かいするフロン物質への代替物の出現も不可能ではない。文明によらずとも例えばサハラ砂ばくのような土壤の砂ばく化は極めて人類にとって恐ろしい。現在は豊かな北米の土壤もいつ迄も農産物の豊庫であり続ける保障は何もなくすでに一部に表土流出現象が起りつつあると聞いている。

一旦砂ばく化してしまったら最後元へは戻らないであろう。これはエントロピー極大化と云う悲惨さをもたらす以外の何ものでもない。ランドサット衛星の写真は南米や東南アジアの緑

の森林の年毎の減少を示してくれ我々をぞっとさせる。地球環境を悪化させる異常気象の原因が文明であると言った悪循環は何んとしてもたち切りたいものである。下手自然改造をしない方が良いだろう。美しく蛇行したカーヴ状の河川を直線的な農業用水に改悪したため周囲の乾燥化を早めてしまった例がある。本来なら無為自然が最善だがこれもエントロピー発想の真の考えと合致しよう。

## 5. エントロピー百態百様と $S = k \ln \Omega$

或る自然法則が優れて偉大なのはその表現に於いて多様性が豊富だからでもあろう。取扱う系をどうゆう観点から眺めるのかで一見大変に形の変った式にて表現できるがその大半は実は同じものであることが数学的にも証明出来るだろう。それによりエントロピーの核心に少しでも近づけるに違いない。

a) 今粒子数  $N$ , 容積  $V$ , エネルギー  $E$ , そのゆらぎを  $\Delta E$ ,  $\Omega$  を状態密度  $\ln$  を自然対数とすればボルツマンの式から  $S = S(N, V, E, \Delta E) = k \ln W(N, V, E, \Delta E) = k \ln \Omega(N, V, E) \Delta E = \ln \Omega \varepsilon + \ln \frac{\nabla E}{\varepsilon} \doteq \ln \Omega \varepsilon$  これはエネルギーのゆらぎ  $\Delta E$  のとり方いかんに拘わらずエントロピー  $S$  が事実上確定し、やや意外な感じを受けるがエントロピーがゆらぎの考えを取り込むことを表わす。ここで  $\varepsilon$  は  $E$  と  $E + \Delta E$  の間の値を取っている。

b) コロイド粒子系に対し1904~5にスモルホフスキーとアインシュタインが Brown 運動のゆらぎ<sup>B)</sup>の研究からアヴォガドロ数の概数を出したのは真におどろくべき事であったがその際両者の提示したエントロピーは恐らく次式の様であったであろう。

但し  $\alpha$  はエントロピーの確率変数である。

$$\lim_{t'' \rightarrow \infty} 1/(t'' - t') \int_{t'}^{t''} S(\alpha) dt = S(\alpha_0) \quad (\text{スモルホフスキー表現})$$

ここで  $\alpha_0$  は  $\alpha$  の平衡値

$$W(\alpha) = \exp\left\{\frac{S(\alpha) - S(\alpha_0)}{k}\right\} \quad (\text{アインシュタイン表現})$$

そこではスモルホフスキーは第二主則の適用の限界を論じコロイド分子運動の可逆性、非可逆性は単的に巨視系の初期時間に対して緩和時間  $\tau$  が長ければ非可逆、短かれば可逆になることを示した。極限概念を用いてはじめて  $S$  が定義できることを示している。

c)  $S = -(\partial F / \partial T)_\nu = -(\partial G / \partial T)_p$  これは相反定理の一種で Maxwell 特有な一番エレガントでしかも利用頻度の高い式で自由エネルギー  $F$ ,  $G$  と  $S$  との関係を示すが殆んど解説は要らないであろう。 $\partial$  は偏微分記号である。

$$c') \text{ 同様に } S = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_{T, \mu} = \left(\frac{\partial}{\partial T} kT \log \Xi\right)_{T, \mu} = k \left[ \sum_j \log(1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_j}) - \dots \right],$$

$$pV = kT \log \Xi$$

d)  $dS \geq \partial Q / T$  及び  $S = k \ln p = -k \rho \ln \rho \geq 0$  エントロピーの最初の定義式であり第二主

則の内容も示す。 $p$ は $W$ と同じで probability を又  $\rho$  は密度行列又は統計演算子である。

e)  $L$ を潜熱とした蒸気圧曲線を示す Clapeyron-Clausius の式：
$$dp/dT = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

歴史的にはクラペイロンが最初熱素説で考え後程クラウジウスが熱運動論で修正したことによって訂正されたとされる点で興味深い。

e') 上式は  $\Delta S = T dp/dT \Delta V$  とエントロピーで書直すことが可能である。

f) e) と同様に Ehrenfest は断熱定理の考えで  $C_p$  を比熱とすると

$$dp/dT = \frac{1}{VT} \frac{C_{p1} - C_{p2}}{\alpha_1 - \alpha_2}$$
 を導出した。 $\alpha$  は膨脹率である。

g) エントロピーも統計概念なので当然統計演算子  $u$  で表現され得よう。対角和を取る記号を  $tr$  で示せば  $S = -k tr U \log U = -k \sum u_{ii} \log u_{ii} > 0$  となりエントロピーの正值性をも示している。 $u_{ii}$  は確率分布を示すから  $0 < u_{ii} < 1$  でなくてはならない。d) の項目と部分的に一致している。

h) エントロピーの半古典的定義の一つとして  $S = k \ln \Delta \Omega$  但し  $\Delta \Omega$  は位相空間の体積で  $\Pi$  を積の記号とすれば  $\Delta \Omega = \Pi(\Delta p_i \Delta q_i) / (2\pi h)^f$ ,  $f$  は自由度を又  $\Delta p_i, \Delta q_i$  は運動量, 位置のゆらぎを示している。不確定性の考えが入っている。

i) 上の巨視系を部分系に分けられるので  $S = \sum S_n = k \ln \Pi \Delta \Omega_n$  としても良いであろう。これはエントロピーの総和性とアприオリ確率の相乗性を結びつけることも意味する。

j) 比熱  $C_1$  潜熱  $\ell$  が与えられた際の物質の相

転移ではエントロピーは積分値  $\int$  と総和  $\sum$  になる。カロリメトリック (熱量計的) なエントロピーと呼び  $S = \int \frac{C}{T} dT + \sum_i \frac{\ell_i}{T}$  となるがこれは直観的にも理解し易いものであろう。

k) 統計熱力学ではアンサンブルの母関数たる状態和 (つまり分配関数)  $Z$  をしばしば使うがこの  $Z$  は正準アンサンブルでの記号であるが例えば気体 1 モルのエントロピーは次式の様になる。  $N$  は従ってアヴガドロ数である。

$$\text{すなわち } S = R \left[ \ln \frac{Z}{N} + T \left( \frac{d \ln Z}{dT} \right)_p \right] \quad \text{ここで}$$

$$Z = g_0 e^{-\xi_0/kT} + g_1 e^{-\xi_1/kT} + \dots = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

$S = R \left( \ln Z + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$  と直してもよい。ここに  $\beta = 1/k$  である。従ってエントロピーを不等号を用いずにきちぎと表現すれば

$TS = U/T + k \ln \frac{Z^N}{N!}$  も成立つ。これは  $dS \geq SQ/T$  をより正確に書直したと云える。ついでに云えば状態和  $Z$  と密度行列  $\rho$  の関係は簡単で  $tr$  を対角頂の跡をとる記号とすれば  $Z = tr \rho$  である。 $\rho = e^{-\beta H} Z$  でもある。

l) 従って a)~k) のカタログの内のいくつかを使って例えば次の様な同定化のプロセスや式の変形が可能となる。ここで  $P$  は確率を示すとすると  $S = -k \sum p(E) \ln P(E) = -k \ln P(E) = -k \sum e^{-\beta E} / Z \ln e^{-\beta E} Z = k \sum e^{-\beta E} / Z \{ \ln Z - \ln e^{-\beta E} \} = k \sum e^{-\beta E} / Z \ln Z - k / Z \sum [ \ln (e^{-\beta E}) ] e^{-\beta E}$



$=k(\ln Z + \beta/Z \sum E e^{-\beta E}) = k(\ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z)$  と順次変形でき最後の式は Maxwell の関係式  $S = -(\partial F/\partial T)_\mu$  と同定できるわけである。

$\beta$  は勿論  $(kT)^{-1}$  である。これと同様な同定化のプロセスつまり式の変形には次のものも考えられる。ボルツマンの式からカロリメトリックなエントロピー式を誘導してみることにしよう。 $S = k \ln W$  ( $k = R/N$ ) からスタートしよう。事前確率  $W$  は  $N!/N_1! N_2! \dots N_i!$  と書けるが対数を取れば  $\ln W = \ln N! - \sum_i \ln(N_i!)$ 。  $N$  が大だから Stirling 定理  $\ln N! \approx N \ln N - N$  を用いれば  $\ln W = N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_i (N_i \ln N_i) = N \ln N - [\sum_i (N/Z) \exp(-\epsilon_i/kT) \cdot \ln\{N/Z \cdot \exp(-\epsilon_i/kT)\}] = N \ln N - \sum_i (N/Z) \exp(-\epsilon_i/kT) \cdot \ln N + \sum_i (N/Z) \exp(-\epsilon_i/kT) \cdot \ln Z + \sum_i (N/Z) (\epsilon_i/kT) \cdot \exp(-\epsilon_i/kT) = N \ln N - N \ln N + N \ln Z + (1/kT) \sum_i N_i \epsilon_i = N \ln Z + (E/kT)$

故に  $S = k \ln W = N k \ln Z + (E/T) = R \ln Z + E/T$

一方  $S$  の温度変化  $dS/dT$  は次の様になる。

$dS/dT = R \frac{d \ln Z}{dT} - \frac{E}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dE}{dT}$  ここでいま  $E = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$  と  $\frac{dE}{dT} = C_v$  (定圧比熱) の関係を代入すれば  $dS/dT = \frac{C_v}{T}$  が求まる。従ってこれを積分すれば

$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT$  すなわちやっとなカロリメトリックな表式が得られたことになる。

$^{18}\text{Ar}$  1K モルについて作図を試みた。

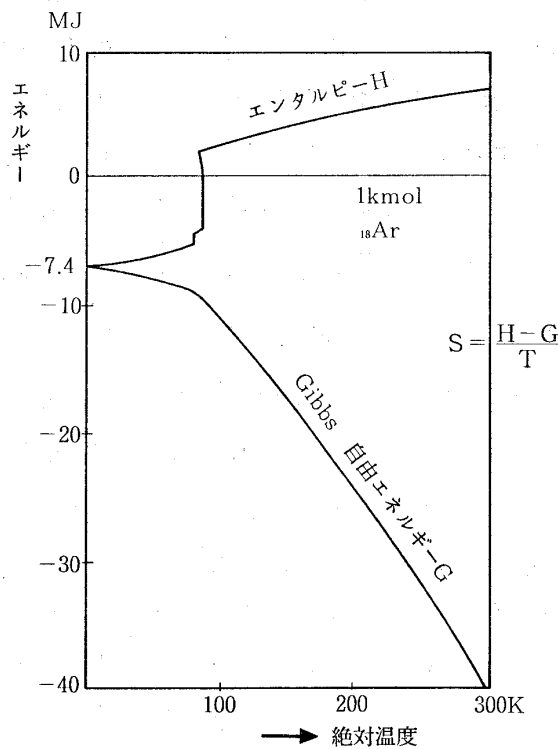


Fig. 1. Ar 1 キロモルを0°Kから300°Kにしたとき模様

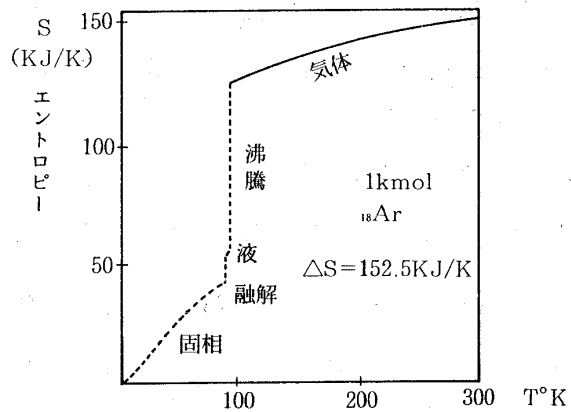


Fig. 2. 同じくカロリメトリックに求めたエントロピー

$$S = \int_0^{T_s} \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_b} \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_g}{T_b} + \int_{T_b}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} = 41.7 + 13.4 + 1.8 + 71.9 + 23.7 = 152.5 \text{ KJ/K}$$

m) Boltzmann の H 定理はポアンカレー、ロシュミット等の反論への反論として歴史上有名である。彼は衝突方程式により  $\partial H/\partial t \leq 0$  の証明に努力した。エントロピー  $S$  と  $H$  の関係は厳密には  $H = -S/k + f \ln h$ , 但し  $f$  は系の自由度  $h$  は Planck 定数である。しかし第二項はきわめて小さいので無視すれば  $H = -S/k$  になる。所が現在でも  $\partial H/\partial t \leq 0$  のごく一般的な証明は特別の仮定を設けない限り不可能と思われる (或いは至難であろう)。歴史には if は禁物だと云われている。ボルツマンは研究生活の疲労から自殺をした。しかし彼の考えには明らかに速度やエネルギーが離散値を取る可能性を暗示していたのだ。自殺さえしなかったら彼こそひょっとしたら量子仮説を出したに違いない。彼の仕事を引き継いだのが Max Planck だが  $S = k \ln W$  つまり  $S = K \log W$  の公式はプランクにより完成された。彼はボルツマン定数  $k$  の値を確定したが時は1900年で丁度この年が Planck の量子仮説が世に出たのであった。

実際 Planck の黒体輻射の式の導出の経過で彼は奇しくも電磁的エントロピーの考えを利用したのである。彼は  $h$  の代わりに  $b$  の記号を使っていたが共鳴子の電磁エントロピーを  $S = -U/av \log U/ebv$  と表記していた。これは  $S = f(U/v)$  と書ける。  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$  をもって Planck のエントロピーと呼ぶこともある。

これは  $\frac{1}{b} \log \left( 1 + \frac{bc}{U} \right) \rightarrow U = \frac{bc}{e^{b/T} - 1}$  へと彼は進んだのであった<sup>6</sup>。(それについてもオーストリア最大の物理学者と呼ばれる Boltzmann の自殺ほど傷々しいものはあるまい。)

n) ネグントロピーつまり負エントロピーを摂取しエントロピーを排出するのが生物だとの定義を与えたのは波動力学の創始者の一人 E. Schrödinger であった。彼の非相対論的波動力学の方程式の導出過程で彼の最大の苦心は固有値問題であった。確かに de Broglie の定常波にヒントを与えられたがそれと同時に常にボルツマンのエントロピー形式が頭にあったと思われる。今  $S$  を作用 (位相) 関数として  $H(q, p) = H(q, \partial S/\partial q) = E$  からスタートし波動関数  $\Psi$  との間に  $S = K \log \Psi$ , ここで  $K = h = \frac{h}{2\pi}$  なのだが彼も明らかにボルツマン形式を途中に採用していると思われる。その式は  $\Psi = \exp\left(-\frac{2\pi i}{h} S\right)$  と書直せるのである。

この様にして彼は連続性を主張する波動から離散性を示す固有値問題へ進むのに成功したのだった。(先刻の  $H(q^i \partial S/\partial q^i) = E = -\frac{\partial S}{\partial t}$  は Hamilton Jacobi の偏微分方程式である。) 所で気になるのは負のエントロピー (ネグントロピー) である。これは「負のスピントロピー」以上にわかりにくい。元来エントロピー  $S$  は正に実数であった筈ではないか (g) の項を参照の事) ネグントロピーとは単に言葉のあやに過ぎないのか。或いは物理的にはどうゆう内容なのか定かでないだろう。その事情を知る為には非平衡の統計熱力学へと進まなくてはならないのであろうか。それはさて置き1926年位に完成したと見られる量子力学には不確定原理や観測の理論と云った強力な理論を含んでいる。それによって一昔前迄人々が想定した万能のラプラスの魔だとか「マクスウェルの魔物」と云ったものが理論的に成立たないことも明らかに

されればかりでなく Boltzmann が大変苦心したH定理(エントロピー増大則に相当する)の証明を比較的容易に量子力学の摂動理論を相互作用する集団に適用することであっさり証明することすら可能となった (Pauli, Neumann)

かくして  $\Delta S > 0$  (エントロピー増大則) は混合状態 (Gemenge) を認めることで始めて、量子力学の考えから、成立つのだといった認識に我々を導き他方量子力学そのものは純粋状態を扱うものだと言ふ区別も解ったのである。一般に量子力学的観測行為はエントロピーに変化をもたらし特に測定値を知らぬ観測は  $\Delta S > 0$  となる。ノイマン流のこの観測はボルツマンが衝突問題でH定理を証明する為の要素的ランダムネスの仮定と同等なものであることが認識されるに致った。そこで前回時間論 § 5 の後半で展開した非平衡統計力学ここではノイマン・リュイヴィル方程式をベースにしたのだがその個所は大いに気になる所である。 $\dot{\rho}$  は物理的密度行列としHを今  $\Omega$  で表現すると  $\Omega = \text{tr}(\dot{\rho})^2 = \text{tr} \dot{\rho}^+ \dot{\rho}$  からスタートしよう。

又前回の通り  $\Phi$  を even と odd のパートに分けられるが、 $\Phi = \dot{\Phi} + \dot{\Phi}' = \Lambda^* L \Lambda$  が成立った。ここで  $L$  はリュイヴィル演算子を、又  $\Lambda$  はスターユニタリ変換の記号であった。

$\Lambda^* \Lambda = \Lambda \Lambda^+ = 1$ 。  $\Omega$  の時間的变化は

$$\partial \Omega / \partial t = \text{Tr}(-i\Phi \dot{\rho})^+ \dot{\rho} + \text{Tr} \dot{\rho}^+ (-i\Phi \dot{\rho}) = -\text{Tr} \dot{\rho}^+ (i\Phi + i\Phi') \dot{\rho}$$

更に  $(i\Phi) = (i\Phi)^*$  が成立つエルミト部分  $(i\dot{\Phi})$  は正值性でありどんな  $f$  値に対しても  $\text{Tr} f^+ (i\dot{\Phi}) f \geq 0$  である。このことから我々は  $\partial \Omega / \partial t = -2\text{Tr} \dot{\rho}^+ (i\dot{\Phi}) \dot{\rho} \leq 0$  の最終結果を得る。

この不等式は一つの一般化されたH定理であらゆる散逸系に対し妥当する、つまり  $\Omega$  が明白に相関をとり込んでる所がボルツマンのHと異なる新しい所である。スタートとすべき式

$$i\partial \rho / \partial t = L \rho, \quad L = \frac{1}{\hbar} [H, \cdot] \quad \text{は} \quad \partial \dot{\rho} / \partial t = -i\Phi \dot{\rho} \quad \text{で置きかえるのが許される。} \quad \dot{\rho} \text{ は前述の如く}$$

因果的表現での密度行列で同時に遅延解に対応するのだがその記号  $r$  は省略した。

o) 前項目で Schrödinger のネグエントロピーの不可解さにつき言及したがこれも非平衡統計力学の登壇ではじめてその意味がはっきりするだろう、と云うのはその考えによれば定常状態では  $dS = d_i S + d_e S = 0$  と、エントロピーの流れ  $e$  とエントロピー生成  $i$  に分けられるからである。 $d_i S$  は正でなくてはならないので  $d_e S$  は負となる。これは系内に負のエントロピーの流れがあることを意味する。 $d_e S$  とはより正確には  $d_e S / dt$  のことである。

## 6. 分子問題とエントロピー

とりわけ物性や分子のサイエンスでは二つ以上の系のエントロピーの大小に関してはきわめて明確に区別することが可能である。そしてエントロピー的力は殆んど常にエネルギー的力と拮抗するものとして併存するであろう。伸長したバネが縮む現象や原子イオンが結晶をつくったり原子から共有結合で分子が出来るのはポテンシャルエネルギー的な力であり、他方引っぱったゴム糸が縮む現象や気体の圧力はエントロピー的力と考えられとりわけゴム分子の問題は

科学的教育観点からも興味が持たれて来た。そもそもエントロピー的力は分子中の様々な原子の運動の結果生ずるのである。引き伸ばしたゴムのX線回折写真は結晶を示すつまりエントロピーが小さいことを意味する。縮んだゴムのX線パターンは非晶質を呈するから当然エントロピーは大きい。この事情は熱力学の式ではどの様に表わされるのだろうか。エントロピー $S$ はひもの長さ $\ell$ の関数になる。そこで $n$ を弾性率と  $\Delta U = T\Delta S + kdl$  及び自由エネルギー $F$ の $\ell$ による変化は  $\partial F/\partial \ell = n = \partial U/\partial \ell - T\partial s/\partial \ell$  となろう。毛髪が加熱されると縮むのも同様にエントロピーで説明できるだろう。更に別の例になるが直線状のリガンド分子  $A-C-C-A$  にコア $M$ が近づくと分子が折れ曲り五員環のキレート錯体が生じるがこの五員環の安定性の説明にもエントロピー又は自由エネルギーでもって有効であるに違いない。つまり五員環に対し  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  は最小値になる。水素結合による分子内キレートも同様な説明がっこう。

## 7. 様々な場の及ぼす影響と低エントロピー化

一般に物質系のエントロピーに及ぼす重力場、電場磁場等の影響は温度 $T$ と共に重要であると考えられる。場の存在は多少共物質系の秩序性を増す故にエントロピーを低くさせるに違いない。磁性体の磁化等豊富な物性論の諸現象を考えるにつけ我々にその事を教えてくれる。強磁性体ではエントロピーは磁場の強さ $H$ と絶対温度の関数であろう、すなわち  $S = S(H/T)$  である<sup>1)</sup>。更に印象深いのは最近の極低温物理であろう。液体ヘリウムそれ自身の性質も超流動、超熱伝導といったマクロな量子現象を見せてくれるのである。つまりここではエントロピーも極小になる為様々な面白い量子的現象が見られ、又この事は極低温を利用した最近ブームの金属やセラミックスの超電導の現象として我々にいわば物性への開眼をする促すものとなりつつある。確率冷却ビーム、超電導、シンクロトロン放射光 (SOR)、レーザー、超高速なエレクトロニクス素材中性子源等々いわゆるハイテクはいずれも何らかの意味において省エネと低エントロピー化を人智の極限迄追求したものと云えるだろう。すなわちノイズの少ない情報量のなるべく多い素材、公害の排出のなるべく少ないもの、更には益々の軽薄短小化つまり経済性への徹底追求をめざしている。最近やたらと技術のえらさを思い知らされる。技術の一人歩きはこわいけれども50億以上の人口をまがりなりにも養う為にはやはり不可欠であろう。二、三最近の嬉しいニュースもある。例えばオゾン層の破かいをもたらすフロン113への代替物(それは四フッ化エタンとされるが)が登場しそうだとの事である。又名古屋地方ではスターリングエンジンや東邦ガスKKが行っている熱電気併給システムいわゆる「コジエネ」が一部具体化されつつありこれは省エネを見事に具体化した例である。又多くの化学工場では廢熱回収再利用が進歩して来ている。我国の光通信の技術は今や世界から注目されているがこれも低エントロピー化と情報化低ノイズ化を極限迄押し進めたものだ。又 Bi-Ca-CuO といった安価な材料から高温超電性のセラミックがしかも空気、水、CO<sub>2</sub> に対し安定なものも得ら

れたとのニュースもある。Cu を含まないペロブスカイト構造も超電導を示すものがある。しかしその理論的背景は今だに至難であり、スピン波（マグノン）と云った準粒子（励起素子）を理論家は盛んに用いている。（確かに超電導はマクロな量子現象の代表なのだ。又液体ヘリウム c) もそれ自体量子液体で超流動現象もマクロな量子現象協同現象と考えなくてはならない。）

それでも基礎理論は依然として不十分だ。ランダウ、ギンツブルク等の考えでは準粒子フォノンが電子対を形成させその個数が秩序パラメーターを与えるとしていたがこれだと金属に対してしか超電導を説明することは出来ぬであろう。それ以外の準粒子マグノンが必要だろう。恒量の進化もエントはピー減少プロセスと思われる。

## 8. 再度文明の意味を問う

エントロピー的発想の原理からほぼ我々は文明の定義が出来た。文明特にハイテク文明はエントロピーの最小化をねらう為に不安定である。丁度倒立した鋭角三角錐の様なもので不安定な釣合い状態にある。それは一たん大事故や故障が発生したときのこれ迄かつてないやかいさを考えると理解できる。一回の停電断水で大都市は大混乱になろう。所謂第二法則は自然の変化が不安定なものから安定へ向うことも教示している。世人も一般にはエントロピーが大きいより小さい方が好ましい位の認識はあるがここで大事なのは上述の安定性をも考慮して *optimam* なエントロピーの小ささを絶えず追求することではなかろうか。場合によっては社会にゆとりや多様性を設けることにより最適値迄反ってわずかにエントロピーを増すことが必要であるかも知れない、それによって安定性が若干なりとも回復出来る筈だ。要するにこのせわしい高度文明社会において人間は過度の労働により所謂あわれな「Maxwell の魔物」になってしまわないことが重要なのである。

## 9. エントロピー排出形態の *variety*

超マクロの宇宙から量子電気力学の適用される粒子やスピン系に致る迄エントロピー排出にも多様な形態がなくてはならない。生物は水、炭酸ガス、赤外線等の形でエントロピーを捨てるし又巨大な熱機関でも地球は海洋等の水の大循環や大気のそれが考えられる。産業活動では廢熱廢水の形で捨てるであろう。Big Bang で始まったとされる大宇宙の進化ではフォトンやとりわけニュートリノがエントロピーを持ち去った。去年盛んに話題になった超新星の爆縮と爆発の際の中性微子が10ヶ程神岡で検出されその質量の上限が約  $3eV$  との報告もあった。その爆縮は大きな吸熱反応で恐らく  ${}_{56}Fe \rightarrow {}_{14}He + p + n + \nu$  のメカニズムでニュートリノが全エネルギーの99%以上もち去る。宇宙の進化がエントロピーが増大方向に進むか或いはその逆なのかは仲々速断できないであろう。重力場が介在するので秩序の発生をうながすので

後者の可能性が強いと思われるがどんなものだろうか。ごく初期の火の玉の密度のゆらぎが生長して原始銀河が出来たこと丈は確かだ。Big Bang の当初はエントロピー最大からごくわずかはずれてスタートしたのであろう。しかし当面より心配なのはランドサット衛星写真の分析からもわかる様に南米アマゾンや東南アジアの緑の森林が減少しつつあることであり同時に化石燃料消費が今のままで進むと21世紀中葉には  $\text{CO}_2$  が 600ppm を超すであろう。  $\text{NO}_x$  もふえつづけよう。

## 10. Le Chatelier の法則の一般的証明の可能性

従来少なくとも四半世紀前には化学平衡でのルシャトリエ、ブラウンの平衡移動則は、これに反する事例がないとの理由で証明無しで受け入れざるを得なかった。その移動則は恐らく系の慣性と云うか保守性安定性の傾向の為と思われる。溶液の沸点上昇や凝固点降下、緩衝溶液等への理由はいずれも平衡移動則で矛盾なく説明できたからであった。この証明も非平衡の熱力学すなわち散逸関数  $\Phi = Tds/dt = dQ'/dt$  を基礎にしなくてはならないだろう。

すなわち定常状態では拡大 Le Chatelier の法則は流れ  $J_m$  とそれに共役な力  $X_m$  の積としてつまり  $\Phi = J_m X_m = L_{mn}(\delta X)^2 = J_m \delta X_m > 0$  でなくてはならない。(ここに  $L$  は輸送係数)

その為には流れ  $J_m$  と摂動  $\delta X_m$  の力が同符号でなくてはならないだろう。  $\Phi = \sum J_i X_i \geq 0$  となりこれは第二主則をも表わしている。

エントロピーの釣合いの式は  $\Phi$  を使えば  $\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla j_s + \Phi/T$  でありこれは以前の  $d_e S = d_e S + d_i S$  に対応している。  $j_s$  はエントロピー flux を表わすし  $Q'$  は非補償熱である<sup>1)</sup>。この考えは物理的平衡にも拡張できる。ともかく Onsager の仮定  $J_i = \sum_k L_{ik} X_k$  の線型関係 (これは  $\tau$  を緩和時間,  $\alpha_i$  を確率変数として  $\langle \alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t) \rangle / \tau = \sum_k L_{ik} X_k = J_i$ ) の助けにより一般化 Le Chatelier の法則の証明の基礎を得たことになる。上の式の一番左の表現を時間相関と称しこの事は又コロイド溶液を使って Perrin や T. Svedberg により実験的にも確認された。

## 11. 可逆, 非可逆その定義の多様性

かつて哲学者の H. ベルクソンは自然法則の中でエントロピーの考えは最も形而上学的であると主張し、他方アインシュタインは反ってその故にその法則のスケールの大きさに驚嘆したと云う。H. ポアンカレは第二法則を「カルノーの原理」とか、エントロピー増大則の代わりに「エネルギー減衰法則」と呼んだ事がある。

さて可逆性, 非可逆性は一見自明に思われるのだが実は仲々そうとは云い切れない。多数の

天才的な先駆者達はその定義に苦勞したのであった。その問題は第二法則の表現と一体となって様々な表現が取られたのである。R. クラウジウスやケルヴィンのそれはあまりにも有名でどの本にも書いてあるがそれ以外に Max Planck はエネルギー形態転換について「摩擦により仕事が熱に変わる事柄は、どんなにしても之を完全に逆行せしめることは不可能である」と述べたし更に彼は Joule-Meyer の実験装置を念頭において第二主則を「或る荷重を持ち上げそれに相当する丈の熱を外部の熱溜からとってその温度を下げると云う作用のみをする周期的作動機関を作ることは不可能である」と表現した。ここでは割愛するが Planck の可逆, 非可逆の定義についての就職論文があるがこれは大変難解なものだ(註A)。又1913年頃に M. V. スモルホフスキーは第二主則を第二種の永久機関の作成不能性を頭において「ただ一つの熱源から熱を得てそれをすべて仕事に変える機関は作れない」と表現した。純粋に保存力のみ関与するプロセスは可逆的であるがこれは云わば理想的且極限的考えであろう。我々は例えば Planck の重厚且冗長とも思えた定義に代ってもっと思惟経済的定義がほしいわけである。

その一つは例えば次の様になろう。つまり不可逆性とは時間反転の不可能性と云うよりはむしろこの事も含めてより一般的な概念である。そこで定義は「今系の状態が A から A' へと変わりその外界の状態が B から B' へと変わるとする。若し A' → A, 且 B' → B へと戻すことができれば可逆でありさもなければ非可逆である」となるべきであろう。逆にエントロピーとは非可逆性の進行程度の尺度を客観的に評価するものとも定義できるであろう。

## 12. 基準量としてのエントロピー

エネルギー, エンタルピー H の尺度の基準はどこにとってもかまわない事が知られている, つまり原点の任意性である。それ自身が外延量 (extensive) である状態関数たるエントロピーもその点では同じであろう。(その事情はエネルギー保存則が時間のずらしの操作で不変であることと関係がある。)従って化学平衡論でしばしば登場する自由エネルギー G, 化学ポテンシャル  $\mu$ , セルの起電力等々はいずれもこの考えに右にならえしているわけである。かの Boltzmann 原理たる  $S(\alpha') = k \log \Omega(\alpha')$  ここで  $\Omega(\alpha')$  は位相空間領域の体積で  $\alpha$  は熱力学の変数<sup>D)</sup>であるがこれは先述の § 5 の k) や a), b) の表現の基礎になっている。この様にエントロピーの考えの枠の元で我々は殆んど限りなく同定化のプロセスを展開するチャンスがあるのでありそう云う意味でエントロピーが真に creative な概念であると云えるのではないだろうか。非平衡統計力学の系でエントロピーが基準量であることを示す表現はどうすればよいのか。それにも色々の表示があり得よう。例えば  $x$  を平均値からのずれとして確率  $W(x)$  とエントロピー  $S(x)$  の間にはアインシュタインの関係  $W(x) = A \exp S(x)$  且  $S(x) = S_0 - \frac{1}{x^2} \cdot \frac{x^2}{2}$  とするの也不错だが更に因果的密度行列  $\hat{\rho}$  を含んだ式はどの様になるだろうか? 今  $\nu$  を許された量子状態の数とすれば  $S - S_0 = -\frac{k}{2} [\nu \text{Tr} \hat{\rho}^2]$ , (ここで  $\nu^{-1} = \Omega = \text{Tr} \hat{\rho}^{\dagger} \hat{\rho}$ )

と表わすことが出来るのではないだろうか。

$S = S_{equil} - \frac{k}{2} [\nu Tr \rho^2]$  と直せるだろう。一方ボルツマンの  $H$  の方はこれと同様

$$H - H_{equil} = \frac{1}{2} \log \left[ \frac{Tr \rho^2}{(Tr \rho^2)_{equil}} \right] \text{ と表示されよう。}$$

加えて  $d\Omega/dt \leq 0$  であり、 $\log \Omega$  でもっと非平衡のエントロピーの微視的モデルを考えることができる。  $\Omega = Tr(\rho^2)$  の関数を出発点として考察した。かようにして現在我々はエントロピーの詳細な定義が出来る様になったので当初のベルクソンの言うように単に形而上的であるとは思わないのである。とりわけゆらぎは自然にごく一般に存在しこの理論によって非可逆過程の多くの有意義な結果を導く。今マクロな変数の集合  $A_j$  を考えるとこれらは平均値  $A_j^\circ$  のまわりにゆらぐ。  $A_j$  が多くのミクロ的変数に依存するならばそれらは粒子速度についての確率変数と見做せる<sup>2)</sup>。確率変数  $\alpha_j = A_j - A_j^\circ$  に確率論の中心極限定理を用いることができこれは Gaus 分布をもつことが予想される。  $\Delta S$  はエントロピーの平衡値からの偏差とすれば  $W(\alpha_1, \alpha_n) = \exp(\Delta S/k) = \exp\left\{-\frac{1}{2k} \sum g_{ik} \alpha_i \alpha_k\right\}$  と表わせる。  $\alpha_i$  に共役な力  $X_i$  は  $X_i = ds/d\alpha_i = -\sum_j g_{ij} \alpha_j$ 、更に  $\alpha_i = \sum_j L_{ij} X_j$  を仮定すればエントロピー生成速度  $\dot{s} = \sigma = \sum_j \frac{\partial s}{\partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j$ 、  $\dot{\alpha}_i = \sum_j x_{ij} \dot{\alpha}_j$ 、  $\dot{\alpha}_i = \sum_j L_{ij} X_j X_j$  を得る。散逸関数  $\Phi$  は  $\sum_j J_j X_j$  でありこれは負にはならない。さて液体の粘性や反応速度論は以前から活性化のプロセスで共にエントロピー生成の大事な例とされて来た。特に後者すなわち化学反応では衝突理論が重要であったがそれは系を非平衡と考えなくてはならず、非平衡状態から平衡状態へ近づくプロセスとしてエントロピー生成が理解できるのであり一回の衝突で活性化が実現されるとする強衝突の仮定は正しくなく、弱衝突の仮定をとらなくてはならない<sup>28)</sup>。つまり原子、分子の衝突による  $E_{vib}$  振動エネルギーの移動は左程効率の良いものでない事が振動 relaxation の事実から明らかであり、  $E_{vib}$  は衝突によって徐々に振動レベルを段階的に移動されると考えなくてはならないからでありその点で強衝突論は事実と反するからであろう。終りに原子、分子問題に関しもう少し掘り下げて見たい。エントロピーがそもそも系の複雑度(の対数)を反映しておりミクロ的に見ても分子には併進、振動、回転、電子エネルギーが考えられそれ等を夫々  $E_{trans}$ ,  $E_{vib}$ ,  $E_{rot}$ ,  $E_{el}$  とすればエネルギーの加成性から  $E = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot} + E_{el}$  となり他方正準アンサンブルでの状態和の相乗性からトータルの状態和  $Z$  は  $Z = Z_{trans} Z_{vib} \cdot Z_{rot} Z_{el}$  と表示される。  $E$  では  $E_{trans}$  が又  $Z$  では  $Z_{trans}$  が夫々その寄与が他の項に比べて大きいので  $E_{vib} + E_{rot} + E_{el} = E_{rest}$ 、及び  $Z_{vib} \cdot Z_{rot} Z_{el} = Z_{rest}$  と簡略化すれば多原子分子当体 1 モルに対するエントロピーは自由エネルギーが  $F = -RT \left( \ln \frac{Z_{tr}}{N_0} + 1 \right) - RT \ln Z_{rest}$  となるので

$$S = R \left\{ \ln \frac{Z_{tr}}{N_0} + T \left( \frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T} \right)_v + 1 \right\} + R \left\{ \ln Z_{rest} + T \left( \frac{\partial \ln Z_{rest}}{\partial T} \right)_v \right\} \text{ を見出すことができる。}$$

(tr は trans である)



又分子量Mの単原子分子1モルに対しては有名な Sacke-Tetrode の併進に関する式  $S_{tr}$  が存在する。  $S_{tr} = Nk \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} k_{5/2} + \frac{5}{2} \right\}$  或いは  $S_{tr} = R \left\{ \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M - \ln p - 1.164 \right\}$  となる<sup>30)</sup>。更に非直線状分子に対しては  $I_1, I_2, I_3$  と三種の慣性能率があるのでエントロピーの表式は例えば  $I_{1,2,3}$  を  $10^{-40} \text{ gcm}^2$  の unit とすればその回転に対する  $S_{rot}$  は  $S_{rot} = R \left( \frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln I_1 I_2 I_3 - \ln \sigma - 3.47 \right)$  に又直線状剛体分子のそれは  $I$  を慣性能率とすれば  $S_{rot} = R (\ln T + \ln I - \ln \sigma - 2.7)$  となる。一般的な非直線多原子分子の回転エントロピーは簡潔に  $S_{rot} = R \left[ \ln Z_{rot} + \frac{3}{2} \right]$ , 但し  $Z_{rot}$  は状態和で  $Z_{rot} = \sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \rho h^3$  である。

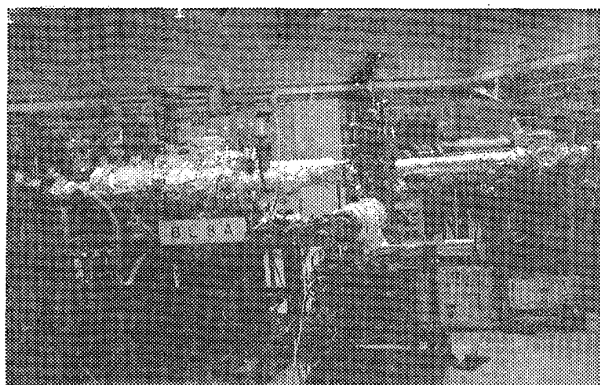
### 13. 混合問題

気体, 溶液, 合金系等混合問題はエントロピー増大を伴うと云う点から興味深いものがあるがここでは理想(稀薄)溶液と高分子溶液を比べて見よう。前者は van't Hoff の浸透圧や Raoult の法則に良く従うことが知られているが後者では著しくそれからずれる。両者共に混合エントロピーは式の上では勿論同等である。つまり今溶媒のモル数を  $v_1$ , 溶質のそれを  $v_2$ , そして体積分率を夫々  $\Psi_1, \Psi_2$  とすれば  $(S - S_{equil})_{mix} = -R(v_1 \ln \Psi_1 + v_2 \ln \Psi_2)$  又は  $\Delta S_{mix} = -R(v_1 \ln \Psi_1 + v_2 \ln \Psi_2) > 0$  となる。

高分子溶液の方が理想溶液よりはるかに分子運動の乱雑性つまり微視的状态の数が多い為にエントロピーも当然大きい。

### 14. 二三の物性問題

疑いもなく複雑多岐なハイテク物性も恐らくエントロピー概念が統一的な理解に役立つと信じられる。中性子源, レザーによるアイソトープの分離可能性, それ自身 cooper 対のトンネル効果であるジョセフソン素子やそれから作られる SQUID (超電導量子干渉計), 一方極低温を実現させる一つとしてポメラランチク冷凍機量子液体であるヘリウム, 断熱消磁法<sup>F)</sup> 等々例を挙げればきりが無い。特に He の超流動の様なマクロの量子現象は興味深い。昨年は高温セラミクス系の超電導の大ブームでありこれはいわば我々にとって物性論開眼元年とも呼べるものであった。その成分に何故 CuO が不可欠なものかも(恐らく中性子回折装置によって) CuO イオンのみがスピンの自転方向がごく短い周期でシンクロナイズされ変動し CuO 平面全体で一種のマクロ的な協同現象を呈する為と見られる。(マグノン, スピン密度波の形成) 又超 LSI を製造する為の SOR 等も最近しばしば耳にする様になった。これは「光の工場」とも呼ばれている。又コヒーレントなレーザー光線それ自体も興味深く印象的なのはその



SOR  
(岡崎, 分子科学研究所)



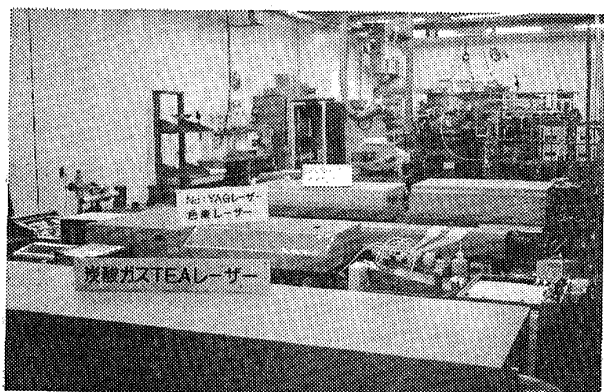
ピコ秒時間分解スペクトル装置波長変調器  
ピコ秒時間分割発光測定装置



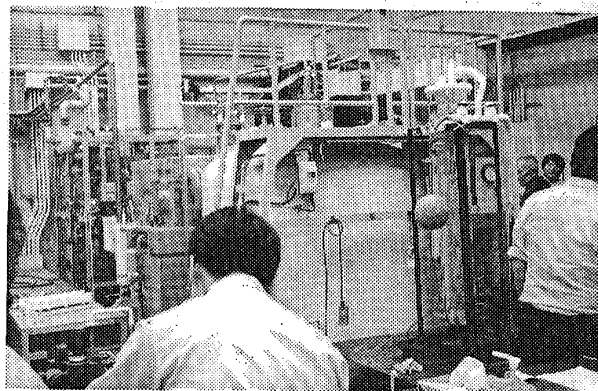
6 億eV シンクロトロン  
(同 上)



SOR



YAG エキシマー Laser(奥)  
Dye Laser



液化 He製造 (低温現象)

スペクトルを構成する周波数成分 $\vec{\omega}$ の間で相互に位相がそろいとエネルギーは時間的に集中し光パルスを与え、又様々な波動ベクトル $\vec{k}$ 成分間で位相がそろいとエネルギーが空間的に集中し極細のビームが出来る点であろう。他方原子核にすら統計モデルの扱いが可能であることは注目すべきであろう。

## 15. 量子気体(フェルミオン, ボゾン)

液体 He の内  ${}^4\text{He}$  はボゾンに又  ${}^3\text{He}$  はフェルミオンに属し前者は有名な Bose-Einstein 凝縮を生ずる。ここでは量子気体として、ボゾンのフォトンとフェルミオンの電子気体のエントロピー、ゆらぎを取上げよう。ボルツマンの式  $S = k \ln W$  で複雑な部分は  $W$  でありこれは微視的状态の数であったが統計力学の数える所によればフェルミオンでは  $W_D = \prod_i \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)}$  一方ボゾンのそれは  $W_D = \prod_i \frac{(N_i + G_i - 1)!}{N_i!(G_i - 1)!}$  でこれらに Stirling の公式が適用できる。

$$\ln W_D = \sum_i \{ \pm G_i \ln G_i \mp (G_i \mp N_i) \ln (G_i \mp N_i) - N_i \ln N_i \} \delta \ln$$

$$W_D = \sum_i \{ \ln (G_i \mp N_i) - \ln N_i \} \delta N_i$$

$N_i/G_i$  は cell  $i$  に含まれる量子状態の一つを占める平均粒子数をあらわしそれを量子状態  $r$  について  $n_r$  であらわすと結局量子気体のエントロピーは  $S/k = \mp \sum_r (1 \mp n_r) \ln (1 \mp n_r) - \sum_r n_r \ln n_r$  とあらわせる、とされフェルミオン, ボゾンの各 cell への分布  $N_i$  が平衡分布  $N_i^\circ$  から  $\Delta N_i$  だけずれるならば2次の項までの範囲なら系のエントロピーは、今  $S_{equil}$  を  $S$  の平衡値とすれば  $S = S_{equil} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{G_i (\Delta N_i)^2}{N_i^\circ (G_i \mp N_i^\circ)}$  と表わせるだろう。

更にフォノン気体は  $E \propto T^4$  の公式から比熱  $C_v$  が与えられれば  $S = \int_0^T C_v / T dT = \frac{4}{3} \frac{E}{T}$  又自由エネルギーは  $F = E - TS = -\frac{1}{3} E$  となる。

以前に  $H$  定理の証明のむつかしさについて言及したがフェルミオン (電子ガス) の衝突問題によりこれを少々扱って見たい。時間  $\Delta t$  での  $f_{coll}$  の変化は  $(\Delta f)_{coll} = \sum_{p'} \omega(p', p) [f(p') - f(p)] \Delta t$  となりこれを用いて  $-(\partial H / \partial t)_{coll} \geq 0$  を証明したいのである。衝突によるエントロピーの時間変化率は  $-(\partial H / \partial t)_{coll} = (\partial S / \partial t)_{coll}$  となりこれが

$$\frac{k}{2} \sum_{p, p'} \omega(p', p) \ln \frac{f(p') [1 - f(p)]}{f(p) [1 - f(p')]} [f(p') - f(p)]$$

(電子が運動量  $p$  から  $p'$  の状態へ移る単位時間の衝突回数が  $\omega(p', p) f(p) [1 - f(p')]$ , エネルギー保存則から  $p' = p$  又微視的可逆性は  $\omega(p', p) = \omega(p, p')$  である)。(  $\partial S / \partial t$  )<sub>coll</sub> の正值性は  $(x - y)(\ln x - \ln y)$  の公式を利用すれば証明できる筈だ。

## 結 語

非平衡熱力学迄含めたエントロピー概念は自然界や物質の複雑さを相当な程度迄説明を可能にしてくれる。この概念の延長上に最近しばしば登場する又理論としては数学的困難さの為に未完結ではあるが非線形のフラクタル理論とかカオス概念, 化学的乱流そして特に dissipative structure (散逸構造), 秩序の自発的発生等々の魅力あふれる諸概念が登上して来たのではないだろうか。かくしてエントロピー概念の拡張可能性は新しい時代に尚高まりつつあると云える。「エントロピー」の命名者でもあるドイツ人 R. クラウジウス没後本年は奇しくも丁度 100 年に当りその事をも念頭に入れてささやかな論文をしたためた次第である。

(註A) Definition: “Ein Prozess, der auf Keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann, heisst “irreversibel” alle andere Prozessen “reversibel.” Damit ein Prozess irreversibel ist, genügt es also nicht, dass er sich nicht von selbst umkehrt—das ist auch bei vielen mechanischen Prozessen der Fall, die nicht irreversibel sind entweder sämtliche oben angeführten Prozesse wirklich irreversibel, oder es ist keine einzige von ihnen—, sondern es wird erfordert, dass es selbst mit Anwendung sämtlicher in der Natur vorhandenen Reagenzien kein Mittel gibt, um, wenn der Prozess abgelaufen ist, allenthalben genau den Anfangszustand wieder herzustellen, d. h. die gesamte Natur in der Zustand zurückzubringen, der sie am Anfang des Prozesses besass.” (これは Max Planck の可逆性, 非可逆性の定義であるが今日から見れば必ずしも思惟経済的でないばかりか非平衡熱力学の考えが入っていない所が十分満足とはいえないとする見解もある。)

(註B) 一次元の重い粒子の Brown 運動はゆらぎ力  $F(t)$  を含む確率分方程式 (Langevin) により記述され得る。これは時間反転で明白に非可逆的である。(  $t \rightarrow -t$  )  $ma = m\dot{v} = \xi v + F(t)$   
時間相関は  $\langle F(t)F(t') \rangle = 2\xi kT\delta(t-t')$

これからかの有名な Einstein の式  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2(kT/\xi)\Delta t$  が出てくる。

(註C) 液体 He II では化学ポテンシャル  $\mu$  の不変性から F ロンドンの式  $\Delta p = S\Delta T$  が導かれる。超流動 He の流体力学方程式のいくらかを挙げれば  $\partial p/\partial t + \text{div} i = 0$ ,  $j = p_s v_s + p_n v_n$  が連続て式を又  $\partial S/\partial t + \text{div} p v_n = 0$  がエントロピー保存の式を又超流動分(s)の運動方程式が  $\partial v_s/\partial t + V\left(\mu + \frac{v_s^2}{2}\right) = 0$  等であらう。

He 液体の方が固体よりエントロピーが低いことは注目に値しよう。 $^3\text{He}(\text{solid})$  では  $S = kN \log 2$  であるのに対し liquid では  $S \approx (k_B N \log 2) \times kT/E_F$  となる。このマクロな量子現象はその他の物性論でよく生ずる共鳴状態の集団運動と相通じ全体のエネルギーが節約される。

(註D) 確率変数  $\alpha$  は具体的にはエネルギー  $u$ , 温度  $T$ , 密度  $\rho$ , 体積  $v$  でありそれらの平衡値を  $\alpha_0$  等とすればエントロピー  $S$  は  $du = Tds - pd(1/\rho)$  を考慮すれば

$S - S_0 = u - u_0/T - p^2/p_0^2 T_0 (\rho - \rho_0) - Cv^2/2T_0^2 (T - T_0)^2 + \dots$  の様に表現できるであらう。

(註E) 非補償熱  $d'Q^*$  の定義式

$dU = Tds - \{pdV - \mu dN - d'Q^*\}$  なる熱力学基本式で  $TdS = d'Q + d'Q^*$  と釣合いの式(等式)で表現されるものに当る。 $d'Q^*$  がないと当然不等式  $TdS \geq d'Q$  又は  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

が成立つてあろう。(第二主則の式)

(註F) 断熱消磁法で常磁性塩酸ガドリウムでのエントロピーは  $S = R \ln(2J+1) = R \ln 8$ , 同様に鉄塩では  $R \ln 6$  等になろう。これは核スピンのエントロピーに当る。

(註G) 熱輻射エネルギー密度  $u(\nu, T)$  は Planck によれば  $u(\nu, T) = \frac{\varepsilon_0}{e\varepsilon_0/kT - 1}$ ,  $\varepsilon_0 = h\nu$   
 $h\nu/kT$  が大の所で量子効果が利く

(註H) 断熱消磁では例えは次の式が成立つてあろう。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial B} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_B = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$$

$B$ は磁化,  $S$ はエントロピー,  $H$ は磁場とする, 又

$$C_B \text{ を熱容量, } \mu \text{ を透磁率とすれば } \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{TB}{4\pi\mu^2 C_B}$$

## 文 献

- 18) 迄本学紀要22.1987年の文献と共通
- 19) 自然界の運動法則に基づく時空時間性の諸問題。
- 20) 物理学事典, ソ連科学アカデミア版 小野 周その他編訳
- 21) Fysik (Kvantfysik) 3. A&W stockholm
- 22) ランダウの素顔 リワノワ著 (東京図書)
- 23) 物理化学 (基礎編) 仁田 勇 創元社
- 24) Parity 1986~87年度 (丸善)
- 25) 話題源 化学 (1987) 東京法令出版
- 26) 統計力学 サイエンス・ライブラリ 広池和夫
- 27) Introduction to physics 大槻義彦 開成出版
- 28) エントロピー 妹尾 学 共立出版
- 29) エントロピー JDファースト 1969年 好学社
- 30) 化学のいろいろな横顔, 仁田勇先生遺稿 (1985逆) 関西学院大学理学部内「晶革会」発刊