



不可逆過程における相反関係式.I.

ラルス オンサーガー
ブラウン大学化学部

ABSTRACT. 熱起電力現象、電解溶液中の輸送現象、非等方性媒質中の熱伝導のような連結した不可逆過程の例が考察される。そのような相互作用のある場合に対して、相反関係式が以前の研究者たちによって導かれた。例えば、熱起電力現象のトムソン (Thomson) 理論や液体の分岐を持つ電解質電池の起電力に対するヘルムホルツ (Helmholtz) 理論。これらの初期の導出は準熱力学的と分類される；実際、トムソン自身が彼の議論は不完全であり、彼の関係式は実験的基礎によって設立されるべきであると指摘した。そのような関係式の一般的な部類のものは、微視的可逆性の原理からの新しい理論的扱いによって導出されるだろう。(§§1-2)。化学的単分子三角反応との類推が議論される；この場合には、微視的可逆性を仮定する単純な運動学的考察が、熱力学の要請を満たすためには不十分な相反関係式を生み出す (§3)。非等方性媒質中の熱伝導に対する相反関係式はゆらぎに適用された、微視的可逆性の仮定から導出される。(§4)。相反関係式はポテンシャル、すなわち散逸関数の言葉で表現できる。レイリー卿 (Lord Rayleigh) の "エネルギー散逸最小原理" が非等方性熱伝導の場合を含むように拡張される。さらなる一般化が公表される。(§5)。定常流のための条件が定式化される；初期の準熱力学的理論との関連が議論される。(§6)。動的可逆性の原理は (外部) 磁場またはコリオリ (Coriolis) 力がある場合には適用できず、相反関係式は破れる (§7)。

Date: last revised on 8 Feb 2012. translated to Japanese by Kazumoto Iguchi. Original papers: Received December 8, 1930. Lars Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes.I.", *Physical Review* **37** (1931) pp. 405 – 426.

1. 序文

2つないしは3つの不可逆輸送過程（熱伝導、電気伝導、拡散）が同時に熱力学系に生じる時、その過程はお互いに干渉し合う。こうして、異なる金属伝導体からなる回路中の電流は一般に接合部で熱の発展または吸収を引き起こす（ペルチェ(Peltier)効果）。逆に、もし接合部が異なる温度を維持してれば、通常起電力がその回路内に現われる — 熱起電力効果：熱流はそれに沿って電流を運ぶ傾向がある。

そのような場合では、誰しも力学の平衡理論や熱力学における力と変位を関連づける相反関係式との類推によって相反関係式を自然に疑うことができる。この種の関係式は多くの著者たちによって提案されたり議論されて来た。それらの初期のものは W. トムソンのおかげである¹：それは熱起電力を扱っている。我々は簡単な形式のトムソンの相反関係式を力と速度を関連づける関係式に対する対称条件として引用する。我々は電流を J_1 、熱流を J_2 と呼ぶつもりである。電流は起電力で駆動される。これを我々は X_1 と呼ぶつもりである。対応する単位で、熱流を駆動する "力" は次のものであるだろう：

$$X_2 = -\frac{1}{T} \text{ grad } T,$$

ここで T は絶対温度（カルノー（Carnot））を表す。もし熱流と電流が完全に独立であれば、我々は以下のタイプの関係式を持つ：

$$\begin{aligned} X_1 &= R_1 J_1, \\ X_2 &= R_2 J_2, \end{aligned}$$

ここで R_1 は電気抵抗、 R_2 "熱抵抗" である。しかしながら、その2つの過程はお互いに干渉するので、我々はもっと複雑な現象論的關係式

$$\begin{aligned} X_1 &= R_{11} J_1 + R_{12} J_2, \\ X_2 &= R_{21} J_1 + R_{22} J_2, \end{aligned} \tag{1.1}$$

を使わなければならない。ここでトムソンの主張は

$$R_{12} = R_{21}. \tag{1.2}$$

トムソンはこの関係式に熱力学的理由から到達したが、彼は1つの付加的な仮定を行わなくてはならなかった。すなわち："異なる金属の回路内の温度不均衡やその中を周回する電流の熱効果によって生成される起電力は、もしその回路の一部分から他の部分への熱伝導がなかったとしたら、熱の熱力学的理論の一般原理に従うだろう法則に左右される。" トムソンはこの仮定を非常にもっともらしいと考えた。そうであったとしても、彼は注意深く彼の相反関係式 (2.1) を予想 (conjecture) であると見なし、実験によって確認されるか拒否されるかすべきものであると考えた。なぜならそれはその当時に知られた基本原理からは完全に導出されなかったからである。現在では、トムソンの関係式は一般的に認められている。な

¹W. Thomson(Lord Kelvin), Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1854, p.123; Collected Papers I, pp. 237-41.

ぜなら最良の実験の誤差限界の範囲内で確認されているからである。理論に関しては、同じ関係式はしばしば金属電子論の副産物の1つとして発見された。しかしながら、トムソンの関係式は認められた根本原理から完全に導出されたわけでもなく、また分子力学のどの一般法則がトムソンの奇妙な仮説の成功への決め手となっているのかについて知られているわけでもないのである。

以下において、不可逆過程における一般的な類の相反関係式が微視的可逆性の仮定から導出されるだろう。一般的ゆらぎの理論から拝借したある定理を除き、さらなる仮定は要しない。導出されるべき関係式の中で、多くのものは以前に提案されたものであるが、いくつかは新しいものである。これらの関係式の中で重要なグループは、変分原理でまとめられている。これはレイリー卿の“エネルギー散逸最小の原理 (principle of the least dissipation of energy)”の1つの拡張である；我々はその拡張された原理に名前が必要である。この定理に従うと、「エントロピー生成速度」はポテンシャルの役割を果たす。

トムソンの仮説は、もっと一般的な“エネルギー散逸最小原理”と同じ結果を生み出す。我々が考えて行こうとしている場合のほんの一部をカバーしているにすぎない。この関連は§6で議論されるだろう；しかしながら、ここで我々はトムソンの仮説の自然な解釈を補足しておくつもりである。なぜなら彼の定式化はいくぶんあいまいだからである：彼は今存在する温度差は熱伝導によってあるエネルギーの減少を引き起こすように束縛されていると仮定する；もしもう1つの不可逆過程（電気伝導）が同時に生じるのなら、この過程は、エントロピー生成速度をそれが熱伝導だけで生じるものより大きくするようにして、1つの付加的なエネルギー減少を引き起こさなくてはならない。

そのような結果の微視的可逆性からの導出は不可逆過程の理論になじみのある研究者にはめったに驚きを与えないだろう。多くのよく知られた例では、この原理は統計的平衡を達成する分子過程の異なる類の独立な均衡を保証する。著者は実際にトムソン¹、ヘルムホルツ²や他の人々による関係式を、§3にあるように、ある化学反応における可逆性の条件と比べることから思いついたのである。

微視的可逆性原理は熱力学の基本法則よりは少しだけ一般的なものである；我々の相反関係式への必然的な限界は§7で端的に記述されるだろう。トムソンの関係式が熱力学の必要性ではないことを示すのは簡単である。(1.2)によれば、導体の単位体積あたりのエントロピー生成率は以下のものに等しい。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}(X_1 J_1 + X_2 J_2) = \frac{1}{T}(R_{11} J_1^2 + (R_{12} + R_{21}) J_1 J_2 + R_{22} J_2^2).$$

熱力学的要請は以下のもののみである：

$$dS/dt > 0$$

等価なことだが、 J_1 と J_2 が同時にゼロになる時を除き、または、単純な代数によって：

$$R_{12} + R_{21} < 2(R_{11}R_{22})^{1/2}. \quad (1.3)$$

²H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 3, 201 (1876); Wiss. Abh. 1, 840

この条件（いくぶん異なる形で）はボルツマン (Boltzmann)³によって与えられた。

本論分では、唯一の特別な場合、すなわち非等方性媒質（結晶）中の熱伝導が適切に取り扱われるだろう（§4）。この極限は簡単化された導出を与える。にもかかわらず、これは新しい理論的取り扱いの本質的なアイデアをはっきりと暴き出す。トムソンのものを含む、他の相反関係式の導出は、後の論文のために取っておかれるだろう；ここでは我々は単に最も重要な場合のみを1つ1つ列挙するつもりである。

2. 不可逆過程の異種-相互作用の例

R_{11} などの抵抗の言葉による不可逆過程の法則の定式化 (1.1) は十分に熱力学的要請との比較に採用される；しかし、1つの規則として、それらが伝導率 L_{11}, L_{12}, \dots の言葉で表される時にはそういう法則の物理的意味を見ることは少し容易い：

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで：

$$L_{11} = R_{22}/(R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21}).$$

など。相反関係式 (1.2) は次の形式を持つ：

$$L_{12} = L_{21}. \quad (2.2)$$

今のところ我々は単に熱伝導と電気伝導の相互作用だけを述べた。混合気体や溶液では、3つ目の輸送過程、すなわち拡散が可能である。経験は任意の2つの可能な輸送過程はある程度までお互いに干渉し合うようであるということを示している。

第2種の導体中の電流は物質の輸送を生じるということがよく知られている。逆に、2つの等価で可逆な電極間の濃度勾配が起電力を生じる。“力”と速度との間の関係式は再び (2.1) の形式で表される。 J_1 は再び電流であり、 X_1 は起電力である； J_2 に対して我々は溶媒に相対的な溶質の流れをとり、 X_2 に対して溶質の熱力学的ポテンシャル μ の勾配 $-\text{grad}\mu = X_2$ をとる。係数 $L_{11} \dots L_{22}$ は、我々が詳細に議論する必要のないやり方で、与えられた濃度勾配によって引き起こされる電気抵抗、拡散係数、“移動数”や起電力と関連づけられる。通常、4番目のものはヘルムホルツ³が相反関係式

$$L_{12} = L_{21}. \quad (2.2)$$

を導出して以来言及されることがない。彼の導出はトムソンの熱電気現象の取り扱いにまったく類似のものである。そして、同じ弱点に苦しむ。しかしながら、経験は結果を確信した。

³L. Boltzmann, Wien. Ber. 96, 1253 (1887).

ネルンスト (Nernst)⁴はいくぶん特殊化された仮定から運動学的導出を与えた。そしてその定理は一般的に認められている。

伝導と拡散との間の相互作用に対して1つの相反定理はイーストマン (Eastman)⁵によって導出された；その場合は以前のものとまったく類似のものである。温度勾配によって引き起こされる拡散はソレ (Soret) 効果として知られている；逆の効果は定性的な方法で混合気体⁶に対して示されて来た。またイーストマンは電解液中の熱電気力を議論した。その現象論的關係式は以下の形式

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \quad (2.3)$$

で表現される。そして我々は $3 \cdot 2/2 = 3$ 個の相反関係式

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{13} = L_{31}, \quad L_{23} = L_{32}. \quad (2.4)$$

を疑うことができる。

同じ溶液中のいくつかの物質の拡散が同時に起こる場合は、等方性物体中の輸送過程の間の関連に対する可能性リストを完全にする。

非等方性物体中の輸送過程は異種-相互作用の2、3の興味深い例（例えば、低対称性結晶中の熱伝導）を提供する。最も一般的な三斜結晶 (triclinic crystal) の場合では、現象論的關係式は (2.3) の形式で書くことができる。我々は座標 x_1, x_2, x_3 のデカルト座標系を選ぶ；その時、 J_1, J_2, J_3 はこれらの軸に沿った熱流成分であり、“力”は $X_1 = -(1/T)\partial T/\partial x_1$ ⁷ などである。楕円体の主軸に平行に適切な参照座標系 x_1^*, x_2^*, x_3^* では：

$$L_{11}x_1^2 + (L_{12} + L_{21})x_1x_2 + \cdots + L_{33}x_3^2 = \lambda_1x_1^{*2} + \lambda_2x_2^{*2} + \lambda_3x_3^{*2} = \text{const.} \quad (2.5)$$

熱伝導方程式は次の形式を持つ

$$\begin{aligned} J_1^* &= \lambda_1X_1^* + \omega_3X_2^* - \omega_2X_3^*, \\ J_2^* &= -\omega_3X_1^* + \lambda_2X_2^* + \omega_1X_3^*, \\ J_3^* &= \omega_2X_1^* - \omega_1X_2^* + \lambda_3X_3^*. \end{aligned} \quad (2.6)$$

もし相反関係式 (2.4) が正しければ、その時：

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 0 \quad (2.7)$$

そして、結晶の伝導的性質は楕円体 (2.5) によって完全に決定される；温度勾配がその軸の一つ x_1^* に平衡であるときはいつでも、熱は厳密に同じ方向へ流れる。もし $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ はゼロで

⁴W. Nernst, Zeits. f. physik. Chem. **2**, 613 (1888).

⁵E. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1482 (1926); **50**, 283, 292 (1928).

⁶Dufour, Arch. d. sc. phys. et. nat. Genf **45**, 9 (1872); Pogg. Ann. **148**, 490 (1873).

⁷訳者注：オンサーガーは、 $\partial T/\partial x_1$ などの偏微分を $\partial T/dx_1$ と書いている。本翻訳では現代的表記に変えた。

なければ、その方向の直接の熱流がまだあるだろう。この場合には、これらの方向はもはやお互いに直交していないだろう。または、たった1つだけそういう方向があり得る。例えば、四面体または六面体の系に属する結晶に対して、内在する対称性は軸 $x_1^* = x_1; x_2^* = x_2; x_3^* = x_3$ を固定し、係数の間のある関係式を必要とするので、(2.3) と (2.6) は次の形式をとる

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda_1 X_1 + \omega_3 X_2, \\ J_2 &= -\omega_3 X_1 + \lambda_1 X_2, \\ J_3 &= \lambda_3 X_3. \end{aligned} \quad (2.8)$$

もし x_3 の回りの時計回りまたは反時計回りの回転が同等であれば、 ω_3 は対称性の理由からゼロになる。しかし、問題となる結晶学系のある種類はそういう対称性を持たない。 ω_3 がゼロでなければ、 x_1, x_2 平面内の熱流はいつも温度勾配を持つ角度：

$$\arctan(-\omega_3/\lambda_1)$$

を形成する。もし我々がそんな結晶の円盤をとり、基底 (x_1, x_2 平面) に平行に切り、中央を熱し、円筒対称性を維持するのであれば、熱はらせん状に流れるだろう。ソレ (Soret) とヴォイト (Voigt) によるこのらせん運動を検証するための試みは、非常に敏感な方法にもかかわらず、否定的結果を導いた⁸。

非常に非等方性の高い結晶中の電気伝導の場合は熱伝導とまったく類似である。そして、結晶中の熱電気現象は相反関係式に対するさまざまな可能性を提供する。我々は単にこれらの2つの場合のみを述べる必要がある；詳しい議論は一般的な問題の新しい様相を明らかにしはしないだろう。

3. 化学反応との類推

我々が (2.3) を化学的単分子三角反応に対する方程式と比較するつもりである。ある物質は異なる3つの形態 A, B, C における一様な相の中に存在できると仮定する。さらに、これらのどの1つも、次のスキーム



にしたがって自発的にそれ自体を他のどれかに直接変換できると仮定する。我々はその反応は簡単な質量作用の法則に従うと仮定するだろう。すなわち、 Δt の与えられた時間内で B に変化するだろう A 分子の割合は

$$k_{BA}\Delta t$$

⁸Ch. Soret, Arch. de Geneve **29**, no. 4 (1893); **32**, no. 12 (1894). W. Voigt, Gött, Nachr. **87**, (1903).

である。ここで、 k_{BA} は定数である。その時、量 n_A, n_B, n_C の変化速度は次の方程式で与えられる

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= -(k_{BA} + k_{CA})n_A + k_{AB}n_B + k_{AC}n_C, \\ \frac{dn_B}{dt} &= k_{BA}n_A - (k_{AB} + k_{CB})n_B + k_{BC}n_C, \\ \frac{dn_C}{dt} &= k_{CA}n_A + k_{CB}n_B - (k_{AC} + k_{BC})n_C.\end{aligned}\quad (3.2)$$

もし係数 k_{BA} などの1つまたはいくつかはゼロであれば、その場合は自明である；それゆえ、我々はそれらが ≥ 0 であると仮定するだろう。この条件はそれ自体によって有限の平衡濃度 $\bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_C$ を保証するのに十分である。これは関係式

$$\frac{d\bar{n}_A}{dt} = 0 = -(k_{BA} + k_{CA})\bar{n}_A + k_{AB}\bar{n}_B + k_{AC}\bar{n}_C, \quad (3.3)$$

と全保存量を表している次式

$$\bar{n}_A + \bar{n}_B + \bar{n}_C = n_A + n_B + n_C = n. \quad (3.4)$$

といっしょに与えられる。もし平衡比 $\bar{n}_A : \bar{n}_B : \bar{n}_C$ が知られていれば、これは6つの係数 $k_{AB}, k_{AC}, \dots, k_{CB}$ の間のうち、4つを自由にしたままで2つの独立な関係式があることを意味している。

しかしながら、ここに化学者たちは1つの非常に興味深い付加的な制約、すなわち：平衡が達成されるとき、各々の個別の反応はそれ自体で均衡しなくてはならない、を課すことに慣れている。彼らは転移 $A \rightarrow B$ は逆の転移 $B \rightarrow A$ などと同じ頻度で起こらなくてはならないと要請する。さて、もし $\bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_C$ の間の比が知られているのであれば、詳細釣合 (detailed balance) の条件は (3.3) によって表された2つの代わりに、 k たちの間の3つの関係式、すなわち

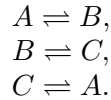
$$\begin{aligned}k_{BA}\bar{n}_A &= k_{AB}\bar{n}_B, \\ k_{CB}\bar{n}_B &= k_{BC}\bar{n}_C, \\ k_{AC}\bar{n}_C &= k_{CA}\bar{n}_A,\end{aligned}\quad (3.5)$$

を要請する。これらの相反関係式は (2.4) に類似である。(3.5) から我々は k_{AB} などの間のちょうど1つの関係式、すなわち

$$k_{AC}k_{CB}k_{BA} = k_{AB}k_{BC}k_{CA}$$

を得ることができる。この関係式は熱力学的要請を満足するためには必ずしも必要ではない；それらは平衡が存在するやいなや達成され、平衡の存在は $k_{AB} \dots k_{CB}$ の正の値の集合によって保証されるからである。方程式の言葉では：(3.5) は (3.3) には含まれない。

(3.5) が満たされなかったと仮定しよう。どのように平衡が保持されるだろうか？



のスキームに従ってお互いに直接均衡する、ある数の転移の他に、我々は周期



の回りで生じる付加的な転移を持つべきである。

さて全体的にまたは単に部分的にかどうかという、(3.6) のような機構によって維持される平衡のアイデアは、分子力学が通常の動力的保存系と多くの共通点が多い我々の見解と調和しない。簡単に認識されたり解決されるある特別な場合⁹を除き、なじみのある保存系の動力的法則はいつも可逆である。これは以下を意味する：もしいまあるすべての粒子の速度が同時に逆転されたとすると、粒子たちは配置の完全な進行を逆にするようにそれらの以前の経路を遡って行くだろう。我々は原子の世界を支配する動力的法則はいつも可逆であると考える。我々が原子について持つ情報はこの我々の所信に対する重要な支持を提供する。そして我々は、もしあったとしても、深刻な反例の徴候を持っていない。もし孤立した分子系の動力的法則が可逆であれば、運動論は長い目で見るとどの種の運動もその逆の運動と同じ頻度で生じなくてはならないということを要求する。なぜなら、その2種類の運動の合同はそれらを先験的に等価にするからである。これは、もし我々が熱力学的平衡を確かめるように長く待てば、最後には、どの種の運動もその逆運動とちょうど同程度に起こるということである。この「動力的可逆性の原理 (principle of dynamical reversibility)」の1つの帰結は、1つの分子が1秒あたりある回数だけ配位 A から配位 B に変化する時、「直接の」逆転移 $B \rightarrow A$ は (3.5) によって表されるように、同じだけの頻度で生じなければならないという条件である。

相反関係式 (3.5) と (2.4) の間の十分な類似を見るために、我々は化学反応 (3.1) によって含まれる自由エネルギー変化の対する表式を見いださなくてはならない。理想質量作用の公式 (3.2) に従って分子 A, B, C が理想溶液を形成すると仮定すると、我々は "定圧での自由エネルギー" Z の n_A, n_B, n_C 依存性を次の形に表現できる

$$Z = Z_{min} + RT(n_A \log(n_A/\bar{n}_A) + n_B \log(n_B/\bar{n}_B) + n_C \log(n_C/\bar{n}_C)). \quad (3.7)$$

こうして

$$\delta Z_{(P,T,n)} = RT(\log(n_A/\bar{n}_A)\delta n_A + \log(n_B/\bar{n}_B)\delta n_B + \log(n_C/\bar{n}_C)\delta n_C).$$

⁹コリオリ力 (Coriolis force)、外部磁場 (と永久磁石)、§7 を見よ。

我々は記法

$$x_A = n_A - \bar{n}_A \text{ etc.} \quad (3.8)$$

を導入する。そして次のように書く

$$\delta Z = -X_A \delta x_A - X_B \delta x_B - X_C \delta x_C.$$

"力" X と変位 x との間の比例関係を得るために、我々は系がほとんど平衡にある場合、すなわち

$$x_A \ll \bar{n}_A \text{ etc}$$

の考察に我々自身を制限しなくてはならない。その時、我々は次を得る

$$\begin{aligned} X_A &= -RT \log(n_A/\bar{n}_A) \sim -\frac{RT}{\bar{n}_A} x_A, \\ X_B &\sim -\frac{RT}{\bar{n}_B} x_B, \\ X_C &\sim -\frac{RT}{\bar{n}_C} x_C. \end{aligned} \quad (3.9)$$

(3.4) と (3.8) を観察して、方程式 (3.2) は次の形

$$\dot{x}_A = \frac{dx_A}{dt} = -(k_{BA} + k_{CA})x_A + k_{AB}x_B + k_{AC}x_C,$$

に書くことができる。あるいは、(3.9) の助けで、最終的に

$$\begin{aligned} \dot{x}_A &= (k_{BA} + k_{CA}) \frac{\bar{n}_A}{RT} X_A - \frac{k_{AB}\bar{n}_B}{RT} X_B - \frac{k_{AC}\bar{n}_C}{RT} X_C, \\ \dot{x}_B &= -\frac{k_{BA}\bar{n}_A}{RT} X_A + (k_{AB} + k_{CB}) \frac{\bar{n}_B}{RT} X_B - \frac{k_{BC}\bar{n}_C}{RT} X_C, \\ \dot{x}_C &= -\frac{k_{CA}\bar{n}_A}{RT} X_A - \frac{k_{CB}\bar{n}_B}{RT} X_B + (k_{AC} + k_{BC}) \frac{\bar{n}_C}{RT} X_C. \end{aligned} \quad (3.10)$$

(3.10) と (2.3) を比較して、(3.5) と (2.4) との間の完璧な類推が明白である¹⁰。

¹⁰厳密に言えば、 x_A, x_B, x_C が制約：

$$\begin{aligned} x_A + x_B + x_C &= 0 \\ \dot{x}_A + \dot{x}_B + \dot{x}_C &= 0 \end{aligned}$$

に左右されるためにその2つの場合の間には差があるとだれしも反対するかもしれない。(3.3) と (3.8) のため；それゆえ、(3.10) は実際に2つの独立変数だけを含んでいる。しかしながら、これは(3.10) は3つの代わりに2つの変数 J_1, J_2 に対して書かれた(2.3)の型の方程式集合に類似である。この主張は、方程式(3.7)などにおける、変数 x の1つ、例えば、 x_C を消去することによって導かれるのである。全体の煩雑さは自明であり、我々はここではその計算の詳細に進むという煩雑さはなしで済みます。

この比較は、(2.4) の型の相反関係式は微視的可逆性の原理から導出されることをほのめかしている。上の (3.5) の導出では、我々は特別な描像から出発した；しかし我々は少なくともこの描像がそれ自体では相反関係式 (3.5) を生み出すには不十分であることが分かったということが本当のところである。考察を非常に簡単にする様相は、仮定された素転移の機構であった。これは可逆あるいは "詳細釣り合い" の条件を各々の種類の転移に別々に適用することを許すものである。我々はすでに金属の電子論から (1.2) の導出における本質的要素を認識できる (それは (2.4) の単にもう 1 つの形式である)。それらの導出では、輸送過程速度は、速度がマックスウェル (Maxwell) 則に従って分布している粒子たちの間の衝突によって制限されていると仮定した。さて、衝突とは、基本的には 1 つの速度の組 (v'_1, v'_2) によって特長づけられる状態からもう 1 つの状態 (v''_1, v''_2) へと導く、一種の転移である。微視的可逆性の要請は、系が熱力学的平衡に達した時には、転移：

$$(v'_1, v'_2) \rightarrow (v''_1, v''_2) \text{ と } (-v''_1, -v''_2) \rightarrow (-v'_1, -v'_2)$$

が同じ頻度で起こらなくてはならないという条件を通じて入るのである。

(2.4) のような相反関係式の一般的な導出に対して、我々はどんな特殊な種類の機構へであったとしても、何も参照したくない。我々は、1 つの不可逆過程を多くの独立な素転移の正味の結果として表現するどんな機構も期待された関係式を生み出す余地があるということをすでに理解した；しかし、我々は、そのような機構が理由なく仮定されることがないという多くの事例を扱わなければならない。その理由のため、我々は不可逆過程によって含まれた累積された変化のみを考えたい。同時に、我々は微視的可逆性の基本的仮定を適用したい。たった 1 つの可能なやり方がある：我々は、普通に熱力学的平衡を保証するに十分に長い時間孤立していた 1 つの系における「ゆらぎ」を考えなくてはならない。

4. 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

我々は単純なしっかりした事例においてどのように微視的可逆性の原理が輸送過程における相反関係式を要求するかを示すつもりである。ゆらぎを考えることから、我々は、素転移に関する陽わな仮定を行うことなく、異なる方向における転移の平均の結果として、定常な熱力学的平衡を取り扱うことができる。もちろん、我々はゆらぎを熱力学と不可逆過程の巨視的法則とをもっともらしい一般的仮定によって結びつけなくてはならない。含まれた原理は新しくはない；それらは統計力学の古典的定理である。始めるにあたって、熱力学的観点を統計力学的 (statistical) 観点と対比しよう。

運動論は唯一第二法則の統計力学的解釈を許す；動力学の可逆な基本的法則は絶対的に不可逆である過程と相容れない。例えば、我々は容器内の気体の一様分布は単に安定な平衡状態であるという見方をとる。なぜなら他のどの分布もあまりに見込みがないからである。我々は、ある気体が外部の助け無しでいくつかのまれな偶然によって利用できる体積の半分に収縮することができるという可能性を認識する (そんな出来事を観測することはまったく期待しないけれども)；確率は極度に小さい、すなわち： 2^{-N} である、ここで N はいま存在する全分子数である。そのような標準からの大きな偏差は極度にまれであるが、小さな偏差はずっと頻繁に起こる、そして容器のどちらかの半分における平均の分子数からの共通の偏差は $(N)^{\frac{1}{2}}$ の大きさの程度である。

熱伝導理論との関連では、我々は熱平衡からのゆらぎの偏差を研究するのが自然であるだろう。例えば、我々はエネルギーの重心の位置における偏差に従うことができる¹¹。熱力学によれば、この点は熱力学的平衡が達成されると静止しているだろう。統計力学によれば、我々はわずかに非対称なエネルギー分布の継続を期待するかもしれない。その時、分布の重心の運動は正当な研究対象である。

通常の熱伝導の巨視的法則は、熱流を任意の与えられた時刻における温度勾配に関係づける。それゆえ、どの一瞬のエネルギー分布も続いて起こるすべての分布を決定する。運動論の観点から、この先験的な決定は絶対的のものとして解釈されることはない；例えば、我々は巨視的法則によって要請されるような窮極の運動のない、完全に様な分布を見いだすとは期待しない。これらの法則は運動論においてまだかなり定まった意味を持つだろう。我々は同じエネルギー分布を何度も独立に再現すると仮定する。それから、続いて起こる分布はすべての場合において必ずしも厳密に同じとは限らないだろう。また変化率は必ずしも厳密に個々の場合における巨視的法則に一致するとは限らないだろう；しかし、大きな場合の数に対して平均の割合はきちんとした法則に従うだろう。そしてこれらの法則は熱伝導に対する巨視的法則と厳密に一致するだろう。

そしてまた我々は非対称なエネルギー分布は、それがゆらぎから偶然に生じようと適当な外部の加熱や冷却のために意図的に起されようと、厳密に同じであるだろうと期待する。一度与えられたエネルギー分布が実現すると、その歴史は問題ではなくなるが、我々が上で指摘したように、任意の与えられた時刻で存在する分布は続いて起こる変化率に対する平均の期待値を決定する。全ての瞬間において、この熱輸送率に対する平均の期待値は熱伝導に対する通常の巨視的法則によってつかの間の分布に関係がある。

我々は自明ではない最も簡単な場合、すなわち：3-, 4-, 6- 回対称軸 (x_3) を持つ結晶

$$x_1 + ix_2 \rightarrow (x_1 + ix_2)e^{2\pi im/n} \quad (n = 3, 4, 6) \quad (4.1)$$

$$(m = 1, 2, \dots)$$

そして、 $x_3(x_3 \rightarrow -x_3)$ に垂直な対称面と対称中心 ($x_1, x_2, x_3 \rightarrow -x_1, -x_2, -x_3$) を除いて他の対称要素は必要としない場合を考えるだろう。熱伝導に対する方程式は (2.8) の形式をとるか、または、

$$\begin{aligned} -TJ_1 &= \lambda_1 \partial T / \partial x_1 + \omega_3 \partial T / \partial x_2, \\ -TJ_2 &= -\omega_3 \partial T / \partial x_1 + \lambda_1 \partial T / \partial x_2, \\ -TJ_3 &= \lambda_3 \partial T / \partial x_3 \end{aligned} \quad (4.2)$$

時計回りと反時計回りの回転は等価ではないのと、 $\omega_3 \gtrless 0$ であるので、そして我々が §2 で言及した熱らせん運動が結晶の対称性によって許される。しかしながら、もし我々が微視的可逆性に頼ることができるのなら、どの方向における運動状態も反対方向の運動状態と等価である。そして、その理由のために ω_3 はゼロとなる。議論と主張は確かに不完全である。我々は、もしその場合が非常に対称的でも、結果が全く簡単であるのでもなければ、そんなに簡単な方法で理由づけることはできないだろう。しかしながら、もっと詳細な解析を始めよう。

¹¹座標 $\xi_1 = \alpha_1/E, \xi_2 = \alpha_2/E, \alpha_1, \alpha_2$ は (4.3) で定義されている。もちろん我々は全エネルギー E について何らかの取り決めをしなくてはならない。

我々は孤立結晶のエネルギー分布のゆらぎを研究しよう。(4.1)と(4.2)によって表された回転対称性の利便性を十分にとるために、我々は x_3 軸に回点对称な外観の結晶の形を与える。我々の参照系の原点は、結晶の重心にあるとする；軸の向きはすでに対称性によって決められている。我々は与えられた熱分布の非対称性を以下のモーメントによって測る

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \int \epsilon \cdot x_1 dV, \\ \alpha_2 &= \int \epsilon \cdot x_2 dV,\end{aligned}\tag{4.3}$$

ここで $\epsilon = \epsilon(x_1, x_2, x_3)$ は局所的エネルギー密度である¹²。そして積分は結晶の全体積 V に渡って展開される。変位 α_1 と α_2 はゆらぎのためにほとんどの時間ゼロとは異なるだろう；それらの平均はゼロだろう

$$\overline{\alpha_1} = \overline{\alpha_2} = 0.$$

対称性の理由のため、 α_1 と α_2 の 2 乗平均は等しくなければならない。そして、 x_1 と x_2 の方向の変位は独立であるだろう

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}; \quad \overline{\alpha_1 \alpha_2} = 0.\tag{4.4}$$

同じエネルギー変位 (α_1, α_2) はエネルギーと、それに応じた温度分布の異なる分布によって生成されることができる。しかしながら、ある平均の温度勾配は、 x_1 方向における各々の α_1 の値

$$\overline{\partial T / \partial x_1^{\alpha_1}} = -T \overline{X_1}(\alpha_1)$$

に対応するだろう。平均は、すべての場合に渡って α_1 が同じ値をとるところで行われるだろう。そして、それぞれの場合で結晶の全体積要素に渡って行われるだろう。この平均の勾配は α_1 に比例するだろう：

$$\overline{\partial T / \partial x_1^{\alpha_1}} = -T \overline{X_1}(\alpha_1) = TC \alpha_1.$$

同様にして

$$\overline{\partial T / \partial x_2^{\alpha_2}} = -T \overline{X_2}(\alpha_2) = TC \alpha_2.$$

そしてもし我々が任意の方向における変位 (α_1, α_2) を考えるのなら：

$$\begin{aligned}-T \overline{X_1}(\alpha_1, \alpha_2) &= TC \alpha_1, \\ -T \overline{X_2}(\alpha_1, \alpha_2) &= TC \alpha_2.\end{aligned}\tag{4.5}$$

因子 C はゆらぎの一般論の基礎に基づいて計算することができる¹³。この特殊な場合では、

¹²厳密に言えば、結晶がどの方向にも熱膨張しない時にだけ熱はエネルギーと同一視される。一般に、熱は変形や膨張より少ない仕事のエネルギーとして定義される。これは結果を変えることなく議論をわずかに複雑にする；対称性条件(4.4)と(4.5)は正しいまま残る。

¹³A. Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1275 (1910).

我々は、 x_1, x_2 平面内の反対方向の回転が等価ではないという事実にも関わらず、 α_1 が x_2 方向に温度勾配を引き起こさない。そしてその逆もあり得るということを喜んで知るつもりである。その理由は、分布に関する問題では、結晶の非等方性はとにかく問題にならず、そして結晶の外部境界だけが重要である。なぜなら、均一な結晶の体積要素は、位置や相互の関連に無関係に等価であるからである。非等方性は我々がエネルギー「交換率」を考えるやいなや重要になる。

温度勾配は、(4.2) に従って平均熱輸送率を決定する

$$\begin{aligned}\bar{J}_1(\alpha_1, \alpha_2) &= \lambda_1 \bar{X}_1(\alpha_1, \alpha_2) + \omega_3 \bar{X}_2(\alpha_1, \alpha_2) = -\lambda_1 C \alpha_1 - \omega_3 C \alpha_2, \\ \bar{J}_2(\alpha_1, \alpha_2) &= -\omega_3 \bar{X}_1(\alpha_1, \alpha_2) + \lambda_1 \bar{X}_2(\alpha_1, \alpha_2) = \omega_3 C \alpha_1 - \lambda_1 C \alpha_2.\end{aligned}\quad (4.6)$$

最後にもし V が体積なら、 $V \bar{J}_1$ は x_1 方向における熱輸送の全割合である：

$$\overline{d\alpha_1/dt} = V \bar{J}_1$$

そして我々は

$$\begin{aligned}\overline{d\alpha_1/dt} &= -\lambda_1 V C \alpha_1 - \omega_3 V C \alpha_2, \\ \overline{d\alpha_2/dt} &= \omega_3 V C \alpha_1 - \lambda_1 V C \alpha_2,\end{aligned}\quad (4.7)$$

を得る。さて我々は長い時間我々の結晶を観察するとしよう。 x_1 方向におけるエネルギー変位が $\alpha_1 = \alpha'_1$ であるときはいつでも、我々は x_2 方向における変位 α_2 は Δt 秒後に書き出す。たくさんのそのような観測の平均は

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1)$$

によって記述するつもりである。対称性のため、

$$\bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = 0.$$

なぜなら、この平均は輸送率に依存するのではなく、異なるエネルギー分布 (α_1, α_2 の同時の値) の相対的確率にだけ依存するからである。それゆえ、 $\alpha_1 = \alpha'_1$ の分布に続く Δt の時間内における α_2 の平均の変化は

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) - \bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1).$$

もし Δt が十分に小さければ、我々はこの変化を (4.7) から計算できる：

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) = \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) - \bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = \overline{d\alpha_2/dt}^{\alpha'_1} \cdot \Delta t = \omega_3 \Gamma C \alpha'_1 \Delta t. \quad (4.8)$$

さて、我々は平均の積

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'' - t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)dt$$

を計算できる。明らかに

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \overline{\alpha'_1 \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1)} = \omega_3 VC \overline{\alpha_1^2} \Delta t. \quad (4.9a)$$

同様にして、または、結晶の回転対称性 (4.1) を直接考慮して我々は次式を得る：

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\Delta t)} = -\omega_3 VC \overline{\alpha_1^2} \Delta t = -\omega_3 VC \overline{\alpha_2^2} \Delta t. \quad (4.9b)$$

ここで

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}.$$

微視的可逆性の原理は、まず x_1 方向におけるエネルギー変位 $\alpha_1 = \alpha'_1$ が起きて τ 秒後に x_2 方向における変位 $\alpha_2 = \alpha'_2$ が続くという場合は、まず $\alpha_2 = \alpha'_2$ が起きて τ 秒後に $\alpha_1 = \alpha'_1$ が続くという場合と同じ程度に生じなくてはならないことを要求する。結論として

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\tau)}, \quad (4.10)$$

ここで、 τ はどんな値、例えば $\tau = \Delta t$ もとることができる。(4.9a, b) を比べて、我々は

$$\omega_3 = 0, \quad (4.11)$$

これは、不可逆過程における相反関係式の最も簡単な例である、ヴォイト (Voigt) の実験結果¹⁴と一致する。

ここで、我々は、セクション3で我々が行った、 A と B の2つの(種類の)配位の間転移が、与えられた時間 τ で $A \rightarrow B$ と $B \rightarrow A$ の方向で等しく起こるべきであるという主張よりちょっとばかり微視的可逆性原理を逸脱した。上で我々は異なるエネルギー分布の間の転移を議論した。我々は、エネルギーは素粒子の配置に依存するばかりではなく、それらの速度にもまた依存すると期待しなくてはならない；我々はそれがどのようにかは厳密には知らない。しかしながら、微視的可逆性を仮定することで、エネルギーはどの種の運動もその逆と同じエネルギーをもつという仕方で速度に依存しなくてはならない；さもなくば、普通のエネルギーとは異なるが類似の保存の性質を持つ、“逆の”エネルギーが存在するだろう。そして、我々はエネルギーを系の状態の一意の関数として知ることができないだろう。もし我々が空間内のエネルギー分布のことを言うことができるようにエネルギーが局在化することができるのであれば、エネルギー分布は直接の運動とその逆運動の対応する位相に対して同じでなければならぬか、または、類似の不一致が生じるだろう。仮説によって、あらゆ

¹⁴P. and T. Ehrenfest, *Enz. d. math. Wiss.* IV. 32 を見よ。

る想定される種類の直接運動と逆運動は組みとして等しい頻度で起こるので、もし A と B が 2 つのエネルギー分布であれば、転移 $A \rightarrow B$ と $B \rightarrow A$ は (与えられた長さの時間 τ 内に) 等しい頻度で生じなければならない。

満足すべき解答の本質はロシュミット (Loschmidt) とボルツマン (Boltzmann) の有名な論争¹⁴ から知られているのだけでも、我々は導出の前提に関する別の疑問について注釈しよう。我々は、微視的可逆性を仮定した。そして同時に我々はゆらぎ減衰の平均は通常の熱伝導法則に従うだろうと仮定した。我々が 1 次元における熱伝導という最も簡単な場合を考えたと、すでに明白な矛盾が生じている。 α を熱の変位としよう。その時：

$$\dot{\alpha} = d\bar{\alpha}/dt = -K\alpha, \quad (4.12)$$

微視的可逆性は次式を要請する

$$\bar{\alpha}(\tau, \alpha') = \bar{\alpha}(-\tau, \alpha'). \quad (4.13)$$

明らかに

$$\dot{\bar{\alpha}}(\tau, \alpha') = -\dot{\bar{\alpha}}(-\tau, \alpha'),$$

と：

$$\dot{\bar{\alpha}}(0, \alpha') = -\dot{\bar{\alpha}}(0, \alpha') = 0.$$

通常の熱伝導法則によれば、 $\bar{\alpha}$ は正の τ (もし $\alpha' > 0$ なら) に対して減少し、 $\tau = 0$ に対して $\dot{\bar{\alpha}} = 0$ 。それから、(4.13) によれば、 $\bar{\alpha}$ は負の τ (平均のゆらぎ成長) に対して増加する。そして、 $\tau = 0$ に対して $\dot{\bar{\alpha}} = 0$ 。我々が (4.12) を $\tau > 0$ のみに対し、そして $\tau \leq 0$ に対してではないゆらぎに適用するという幾分ハツとする何かが見られるかもしれない。しかしこれでは、論理的矛盾はない — 我々は $\dot{\bar{\alpha}}$ 派 $\tau = 0$ に対して不連続を持つとあからさまにかつ親切に述べた — しかしそのような言明は我々の自然における連続性の期待を台無しにするものである。しかしながら、(4.12) は、熱流の加速に対して必要な時間を無視して単に伝導過程の近似的な記述にすぎないと我々が認識する時に、その反論は取り除かれるのである。この時間 τ_0 はたぶんかなり小さい。例えば、気体では、それは 1 分子が 2 つの衝突の間に使われた平均時間と同じ大きさの程度であるべきである。実際目的のため、その時間差は研究される見込みのある熱伝導の全ての場合で無視され得るものである。この近似はいつも (4.12) や (4.7) や (4.2) のような法則の定式化に含まれている。これらの方程式の微分形式 (例えば、(4.8)) ですら正当化される；なぜなら、我々は通常時間 Δt を以下のように選ぶからである：

$$1 \gg K\Delta t \gg K\tau_0.$$

それから、 $t = \tau_0$ に従って、これは実際的には $t = 0$ と同じことであるが、我々は時間間隔 $\Delta t \gg \tau_0$ を持つ。この中では、((4.12) によって) α とそれゆえ $d\alpha/dt$ はかなり一定である。そしてまた、我々はある物体中の温度の均等化に対して必要とされる時間は 1 次元 l の平方に比例する、すなわち：

$$K \sim 1/l^2.$$

気体では、 $K\tau_0$ は l^2/λ^2 のオーダーであるべきである。ここで、 λ は平均自由行程である。
 (4.11) に導く以前の考察は任意の対称性の結晶におけるもっと一般の熱伝導の場合に容易く拡張される。現象論的方程式は形式

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3, \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、

$$TX_1 = -\partial T/\partial x_1; \quad TX_2 = -\partial T/\partial x_2; \quad TX_3 = -\partial T/\partial x_3. \quad (4.14)$$

我々は相反関係式

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{13} = L_{31}, \quad L_{23} = L_{32}. \quad (2.4)$$

を導くつもりである。我々は球状結晶という外形を選択する。結晶の非等方性は熱分布には何もしないので、(4.5) と (4.6) を導く議論はの場合にも等しく応用できる。そして、我々は

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_1^2} &= \overline{\alpha_2^2} = \overline{\alpha_3^2}; \quad \overline{\alpha_1\alpha_2} = \overline{\alpha_2\alpha_3} = \overline{\alpha_3\alpha_1} = 0, \\ -\overline{X_1}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_1, \\ -\overline{X_2}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_2, \\ -\overline{X_3}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_3. \end{aligned} \quad (4.15)$$

(4.6) と (4.7) の代わりに、我々は

$$\begin{aligned} \overline{J_1}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= -L_{11}C\alpha_1 - L_{12}C\alpha_2 - L_{13}C\alpha_3, \text{ etc.} \\ \overline{d\alpha_1/dt} &= -L_{11}V\alpha_1 - L_{12}V\alpha_2 - L_{13}V\alpha_3, \text{ etc.} \end{aligned}$$

(4.8) の類似物は

$$\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1) = \overline{d\alpha_2/dt^{\alpha'_1}} \cdot \Delta t = -L_{21}VC\alpha'_1\Delta t$$

となり、そして (4.9) の代わりに我々は

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \overline{\alpha'_1\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1)} = -L_{21}VC\overline{\alpha_1^2}\Delta t. \quad (4.16a)$$

を持つ。同様にして、

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\Delta t)} = -L_{12}VC\overline{\alpha_1^2}\Delta t. \quad (4.16b)$$

微視的可逆性原理 (4.10) は次のものを要請する

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\Delta t)}.$$

(4.16a, b) と (4.15) を比較して、(4.11) の一般化

$$L_{12} = L_{21}$$

を得る。(2.4) の他の2つの補訂式も同じようにして得られることは明白である。

5. エネルギー散逸最小の原理

力学や熱力学の相反関係式のような関係式 (2.4) はポテンシャルの言葉で表現できる。そして変分原理の定式化を可能にする。準備の1つとして、我々は (2.3) と (4.14) を "力" X を "速度" J によって表現することで書き直す：

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} &= X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2 + R_{13}J_3, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_2} &= X_2 = R_{21}J_1 + R_{22}J_2 + R_{23}J_3, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_3} &= X_3 = R_{31}J_1 + R_{32}J_2 + R_{33}J_3, \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで、 $R_{11} \cdots R_{33}$ は (2.3) の $L_{11} \cdots L_{33}$ とよく知られた次式

$$\sum_{m=1}^3 L_{im}R_{mk} = \sum_{m=1}^3 R_{im}L_{mk} = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & (i = k) \\ 0 & (i \neq k) \end{cases}$$

そして、相反関係式 (2.4) は次のものに等価である：

$$R_{12} = R_{21}; R_{13} = R_{31}; R_{23} = R_{32}. \quad (5.2)$$

ここで、もし我々が以下のように書くなら：

$$2\phi(J, J) \equiv \frac{1}{T} \sum_{i,k} R_{i,k} J_i J_k, \quad (5.3)$$

関係式 (5.1) は次のように書かれる：

$$\frac{1}{T} X_k = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial \phi(J, J)}{\partial J_k}. \quad (5.4)$$

そしてまた我々は次のものを観察する：

$$2T\phi(J, J) \equiv \sum_{k=1}^3 T J_k \partial\phi/\partial J_k = J_1 X_1 + J_2 X_2 + J_3 X_3. \quad (5.5)$$

関数 $\phi(J, J)$ を我々は「散逸関数」と呼ぶだろう。それはレイリー卿¹⁵によって導入された関数の一般化であり、摩擦力の相互-相互作用に適用できる；それは力に対する「ポテンシャル」の部分の役割を果たす。実際にレイリー卿は関数 $F(J, J) = T\phi(J, J)$ を使い、そして、 F を散逸関数と呼んだ；我々の目的に対して、我々は関数 ϕ がもっと一般的に有効であるということを見いだすだろう。我々がただちに見るように、 $2\phi(J, J)$ は（単位の大きさの）体積要素を横切る熱流によるエントロピー生成速度に等しい。だから、 $2T\phi = 2F$ は自由エネルギーの“散逸”速度に等しいのである。

局所的な熱の累積率は、エントロピーの局所密度を s と書いて、

$$Tds/dt = -\text{div}\mathbf{J} = -\partial J_1/\partial x_1 - \partial J_2/\partial x_2 - \partial J_3/\partial x_3, \quad (5.6)$$

に等しい。そしてエントロピーの全増加率は

$$dS/dt = \int (ds/dt) dV = \int \left(-\frac{1}{T} \text{div}\mathbf{J} \right) dV$$

に等しい。グリーンの定理によって：

$$\begin{aligned} \int \int \int (-\text{div}\mathbf{J}) \frac{1}{T} dV + \int \int \frac{J_n}{T} d\Omega &= \int \int \int \left(\mathbf{J}, \text{grad} \frac{1}{T} \right) dV \\ &= \int \int \int \left(J_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{T} \right) + J_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{1}{T} \right) + J_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{1}{T} \right) \right) dV, \end{aligned}$$

ここで、左辺の二重積分は問題となる物体の境界 Ω に渡って行われる。そして、 J_n は境界での熱流の垂直成分である。もし我々が周辺に与えられたエントロピーを

$$\dot{S}^*(J_n) \equiv \int \int (J_n/T) d\Omega \quad (5.7)$$

と書き、そして系の適切なエントロピー変化を

$$\dot{S}(J) \equiv \int \int \int \left(-\frac{1}{T} \text{div}\mathbf{J} \right) dV \quad (5.8)$$

¹⁵Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. London **4**, 357,[363], (1873). Theory of Sound. (London, MacMillan Co., 1st ed. 1877), Vol. I, p. 78; (2nd ed. 1894), Vol. I, p. 102.

と書けば、我々は (4.14) を観察して) 以下を得る :

$$\begin{aligned}\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) &\equiv \int \left(\mathbf{J}, \text{grad} \frac{1}{T} \right) dV \equiv \int \sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) dV \\ &\equiv \int \frac{1}{T} \sum_k J_k X_k dV.\end{aligned}\quad (5.9)$$

さて、(5.4) と (5.5) によって、

$$\int \sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) dV = \int \sum_k J_k \frac{\partial \phi(J, J)}{\partial J_k} dV = \int 2\phi(J, J) dV.$$

これを (5.9) に代入して、我々は次を見いだす

$$2\Phi(J, J) \equiv 2 \int \phi(J, J) dV = \dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n).\quad (5.10)$$

さて、我々は関係式 (5.4) が「変分原理」

$$\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J) = \text{maximum}\quad (5.11)$$

と等価であるということを示すつもりである。ここで、温度分布 $T(x_1, x_2, x_3)$ はあらかじめ決められ、流れ $J(x_1, x_2, x_3)$ は変化し、関数 \dot{S}, \dot{S}^* と Φ はそれぞれ (5.7)、(5.8) と (5.10) によって定義されている (\equiv は $=$ ではなく: "J に等価である" と読む)。 (5.9) を観察して、我々は

$$\begin{aligned}\delta[\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J) - \Phi(J, J)] \\ &= \delta \int \left[\sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) - \phi(J, J) \right] dV \\ &= \int \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial J_k} \phi(J, J) \right] \delta J_k dV\end{aligned}$$

を持つ。それゆえ、(5.4) は明らかに

$$\delta[\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J)] = 0$$

と等価である。ここで、 \dot{S} と \dot{S}^* は J の線形汎関数であり、 Φ は 2 次汎関数であるので、括弧内の表式は単に 1 つの極値だけを持つことができる。この極値は、 $\Phi(J, J)$ が正の有界でなくてはならない (さもなくば、(5.10) は熱力学の第 2 法則に一致しないだろう) から、最大値である。

もし境界が孤立しているのなら、制限

$$J_n = 0 \quad (5.12)$$

が入る。そして、 \dot{S}^* がゼロとなるので、

$$\dot{S}(J) - \Phi(J, J) = \text{maximum}. \quad (5.13)$$

こうして、熱流のベクトル場 J は、散逸関数より小さい、エントロピーの増加率が最大であるという条件によって記述されることになる。

応用においては、定式化 (5.11) と (5.13) との差は自明である。根本的な観点から、(5.13) は非常に簡潔であるといういくつかの利点を持つ。なぜなら、それは孤立系にも応用でき、こうして、より直接的にゆらぎの理論と関連するからである。上で我々は非等方的熱伝導に対して証明した。あらゆる輸送過程（電気と熱の伝導や拡散）に応用するより一般の定理は同様にして証明することができる。その時は、ただ1つ、ボルツマンのエントロピー S と確率 W との間の古典的な関係式

$$S = k \log W + \text{const.}$$

を含む、ゆらぎの一般理論を十分に使う必要性がある。この一般的な発展は次の論文まで延期されるだろう。

6. 定常流と準熱力学

非等方的な物体を通る熱の定常流のための条件の簡単な議論は、(5.11) の興味深い簡単な帰結をもたらし、そして不可逆過程における以前の相反関係式の準熱力学的証明との関連に光を当てるだろう。

熱の定常流のための条件は、いま考慮している物体の内部に対して

$$\text{div} \mathbf{J} = \partial J_1 / \partial x_1 + \partial J_2 / \partial x_2 + \partial J_3 / \partial x_3 = 0, \quad (6.1)$$

である。内部には熱が蓄積しないので、 $\dot{S}(J) = 0$ である。こうして、(5.11) は以下のようになる：

$$\dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J) = \text{maximum}. \quad (6.2)$$

境界での温度があらかじめ決められている時、(6.1) と (6.2) は内部の温度と同様に流れの場 J を決定する。（ $\Phi(J, J)$ の起こりうる温度依存性は変分： $\delta\phi(J, J) = \sum (\partial\phi/\partial J_k) \delta J_k$ が実行される時には無視されるべきである。）この場合 ($\dot{S}(J) = 0$ である) では、(5.10) は

$$\dot{S}^*(J_n) = 2\Phi(J, J) \quad (6.3)$$

になる。そして我々は

$$2(\dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J)) = \dot{S}^*(J_n)$$

を持つ。それゆえ、我々は (6.2) を制限 (6.1) と (6.3) を持つ別の形式

$$\dot{S}^*(J_n) = \text{maximum.} \quad (6.4)$$

に述べることができる。

さて、ある内部面での変動熱流 J' に対して次の種類：

$$J'_n = 0$$

の制限を導入して、結晶中の亀裂 (crack) のような、熱伝導を邪魔する効果を考えてみよう。最初の熱流の場合 J は、同時にまた J' に課された制限の下で $\dot{S}^*(J_n)$ を最大にするので、我々は次の関係を持たなくてはならない

$$\dot{S}^*(J_n) \geq \dot{S}^*(J'_n) \quad (6.5)$$

「制限は単にエントロピー生成速度を、減少させるかまたは変化させないかである。」

(6.5) の種類の「仮定」は、不可逆過程における相反関係に対する初期の著者たちによって提案されたすべての準熱力学的証明の中に含まれている。そういうもののいい例はトムソンの場合 (1.1) である。そこでは、 J_1 は電流であり、 J_2 は (同じ方向の) 熱流である。我々は一定温度勾配を $-TX_2$ ととる間、 X_1 は変化できる。制限： $J_1 = 0$ は電気回路を切ることによって課することができる。エントロピー生成速度は

$$\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) = (V/T)(X_1 J_1 + X_2 J_2)$$

に等しい ((5.9) 参照)、(1.1) の助けで、我々はこの関係式を以下の形に変換する：

$$T(\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n)) = (V/R_{22})[X_2^2 + (R_{12} - R_{21})X_2 J_1 + (R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21})J_1^2].$$

ここで、もし我々が制限

$$J_1 = 0$$

が、与えられた X_2 ((6.2) 参照) に対して $\dot{S} + \dot{S}^*$ を最小にするのであれば、我々は

$$R_{12} - R_{21} = 0 \quad (1.2)$$

を見いだす。

結論として、“エネルギー散逸最小原理”と命名した場合を記述しよう。境界 Ω のすべての断面を横切る熱流 J_n があらかじめ決められ、そして、制限

$$\int J_n d\Omega = 0$$

が満たされている。その時、(6.2)における $\dot{S}^*(J_n)$ はあらかじめ決められている。そして、定常流に対する条件は次のものに還元される

$$\Phi(J, J) = \text{minimum} \quad (6.6)$$

これは次の制限に左右されている：

$$J_n \text{ あらかじめ決まっている} \quad (6.7)$$

$$\text{div } \mathbf{J} = 0. \quad (6.8)$$

これらの条件は J を決定し、温度はもし1点で知られたら、あらゆる場所で決定されるのである。

7. 反転不能な系 (NON-REVERSIBLE SYSTEMS)

(力学的な)力は座標だけに依存する限り、あるいは、もし力が速度にも依存するのであればこれらの偶関数である限り、動力学系は時間反転可能である。我々はこの条件を満たさない「保存」系を知っている。(i) 磁場中を運動する荷電粒子は電荷と速度の積に比例する力によって曲げられる。(ii) 回転する参照座標系に相対的に、自由粒子は、遠心力の他に、あたかも質量と速度の積に比例する垂直な力(コリオリ力)に左右されるかのように運動する。

磁力とコリオリ力が巨視的な運動の時間反転可能性を破る時、我々は微視的運動も同じようなものだろうと期待しなくてはならない。相反関係式(2.4)とそれらの等価な、エネルギー散逸最小原理(5.11)は、微視的可逆性の仮定から証明された。我々はこれらの関係式は磁力またはコリオリ力が働いているか、両方が働くという場合には破れるだろうと期待しなくてはならない。熱伝導へのコリオリ力の影響は推定上小さく、簡単に研究できるものではない；しかし、磁場は金属中で熱流と温度勾配との関係を変化させることが知られている。最も簡単な場合である、等方性物体では、温度勾配は磁場がない限り熱流と同じ方向をとる。しかしながら、もし垂直磁場がかかると、温度勾配は流れと場とに垂直な第3の方向への成分を持つだろう。温度勾配の方向は、熱流に関して磁場に平行な軸の回りに回転する。この現象はリジ-レデュッチ効果(Righi-Leduc effect)として知られている。もし金属円板が磁場に垂直に置かれていて、中心が熱せられ、周辺が冷やされているとすれば、熱はらせん状に外側へ流れるだろう。熱流の方程式は(2.8)の形式をとるか、または、むしろ

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda X_1 + \omega X_2, \\ J_2 &= -\omega X_1 + \lambda X_2, \\ J_3 &= \lambda X_3, \end{aligned} \tag{7.1}$$

である。ここで、 ω は (弱い場に対して) 磁場の強度に比例する; 場は x_3 方向に平行であると考えられている。エネルギー散逸最小原理はもはや成り立たない; その円板中の動径方向の亀裂は与えられた温度勾配に対する動径方向の熱輸送率を「増加する」だろう。

リジ-レデュッチ効果よりももっと知られた例はおそらくホール効果 (Hall effect) である。一定電流が金属導体中を流れる時、垂直磁場はその両方に垂直な方向に起電力を生み出す。もし J_1, J_2, J_3 が電流成分を表し、 X_1, X_2, X_3 が電場成分を表すのであれば、(7.1) は等方的な場合を表している。

磁場がある場合では、微視的可逆性の原理は変形された形式で応用される: 全運動は動力学系を構成する全粒子の速度と一っしょに磁場を逆転することによって逆転することができる。方程式 (7.1) はこの制限に一致する。

コリオリ力の類似した効果は流体力学において知られている。エネルギー散逸最小原理は、運動が回転する参照座標系に参照されない限り、非常に粘性の高い流体の運動に適用する (ストークス (Stokes) の極限の場合)。