不可逆過程における相反関係式.II.

ラルス　オンサーガー
ブラウン大学化学部

Abstract. 熱や電気の伝導そして拡散のような輸送過程に応用できる、一般的な相反関係式が微視的可逆性の仮定から導かれる。その証明では、ゆらぎの積の平均が考慮される。エントロピーと確率との間の一般的な関係 $S = k \log W$ の帰結の１つとして、異なる（連結した）不可逆過程はエントロピー変化によって比較されなくてはならない。もし熱力学的平衡からのズレが１組の変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ によって記述され、そして変化率 $\dot{\alpha}_1, \cdots, \dot{\alpha}_n$ と "力 " $\partial S/\partial\alpha_1, \cdots, \partial S/\partial\alpha_n$ との関係が線形であれば、２次の散逸関数

$$2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \sum \rho_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j = dS/dt = \dot{S}(\alpha, \dot{\alpha}) \equiv \sum (\partial S/\partial\alpha_j)\dot{\alpha}_j$$

が存在する（$\equiv$ は定義を意味する）。微視的可逆性によって必要とされる対称性条件は変分原理

$$\dot{S}(\alpha, \dot{\alpha}) - \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \text{maximum}$$

と等価である。これは前もって与えられた $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ に対して $\dot{\alpha}_1, \cdots, \dot{\alpha}_n$ を決定する。散逸関数はエントロピーに似た統計的意義を持つ。外部磁場やまたコリオリ (Coriolis) 力は過去と未来の対称性を破る；こういった場の反転を含む場合の相反関係式が定式化される。

Date: last revised on 9 Feb 2012. translated to Japanese by Kazumoto Iguchi. Original papers: Received November 9, 1931. Lars Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversibel Processes.II.", Physical Review **38** (1931) pp. 2265 – 2279.

1. 序文

前の論文[1]では、非等方性媒質中の熱伝導に対する相反定理が、ゆらぎに応用されて、微視的可逆性の原理から証明された。以下では、我々は一般の不可逆過程、特に輸送過程：電気伝導、熱伝導、拡散に対する相反定理を証明するつもりである。

以前のように、我々はゆらぎの減衰の平均は対応する巨視的な不可逆過程と同じ法則に従うだろうと仮定する。(I) において我々は ”老齢 ”系 (aged systems)、すなわち、通常、熱力学的平衡を保証するに十分な長い時間孤立したままの系、におけるゆらぎを考えた。熱伝導を扱うに際して、我々は熱分布のゆらぎを考えるのが自然であった。そして、我々は量 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 = x_1, x_2, x_3$ 方向における全熱変位のそれぞれの振る舞いを研究した。

我々は、前もって決められた時間間隔 τ で観測された２つのゆらぎ量 α_1 と α_2 の値の平均

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \lim_{t''\to\infty} \frac{1}{t'' \to t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)dt, \tag{1.1}$$

を研究することによってゆらぎの理論に不可逆過程の法則をもたらした。微視的可逆性の条件を我々は次の形式に適用した：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\tau)}. \tag{1.2}$$

(1.1) の型の平均の計算はいくつかの段階を含む。まず第一に、ゆらぎ量 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots$ の値の分布について何かが分からなくてはならない；しかし我々はわずかに変位をともなう積平均：

$$\overline{{\alpha_1}^2},\ \overline{\alpha_1\alpha_2},\ \cdots \tag{1.3}$$

を計算するための標準的方法を採用しなくてはならない。加えて、我々は（量 $\alpha_2, \alpha_3, \cdots$ の）変化の平均を知らなくてはならない。これは量 α_1 のその通常値 $\bar{\alpha}_1$（$= 0$）からの与えられたズレを伴う。これに基づいて、ある不可逆過程の「初期条件」は、変位 $\alpha_1 = \alpha_1'$ と関連する；普通の状態への減衰の平均はそういう過程を支配する通常の巨視的法則に従うだろう。

平均減衰は、以下の関数によって記述される：

$$\overline{\alpha_i}, (\tau, {\alpha_j}')$$

これは量 α_j の平均として定義され、あらゆる場合に使われる、（老齢系に対してでたらめに選ばれる）、この中では、τ 秒早く量 α_j は値 ${\alpha_j}'$ を「とらなくてはならないだろう」。これらの関数が ${\alpha_j}'$ の１次であるとき（これは変数 α がもっともらしく選ばれる時には普通の場合であるだろう）はいつでも、平均 (1.3) の知識は (1.1) を評価するためには十分である。

(I) の §4 において、我々は最も一般的な（三斜晶系）結晶の伝導的性質が「対称テンソル」（楕円体）によって表現されることを示すことによって、非等方性物体内の熱伝導に対する相

[1] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931). 以下では (I) と参照する。

反関係式を証明した。その特殊な場合において、平均 (1.3) を計算する必要もなければ、変位 $\alpha_1 = {\alpha_1}'$ に結ぶ付けられる状態を完全に決定する必要もなかったのである。なぜなら、必要な情報は対称性の考察から導かれるはずだからである。それでも、これらの考察は以下の前提に基づいていた：与えられたエネルギー分布に対する確率に関して、「均一な」結晶の異なる体積要素は同等であるだろう、それゆえ、結晶の非等方性はこの特殊な連結では無視されるだろう。この前提は、一般的な数学の道具の大半を不用にするのであるけれども、統計力学の基本原理を含んでいる。

我々はその証明を簡単に復習するだろう。もし J_1, J_2, J_3 がそれぞれ代表軸 x_1, x_2, x_3 に沿った熱流を記述し、T が絶対温度を表すのなら、三斜晶系結晶内の熱伝導の現象論的関係式は次の一般的形式

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \tag{1.4}$$

をとる。ここで、X_1, X_2, X_3 は熱流

$$X_1 = -(1/T)\partial T/\partial x_1;\ X_2 = -(1/T)\partial T/\partial x_2;\ X_3 = -(1/T)\partial T/\partial x_3 \tag{1.5}$$

に働く ”力 ”の成分である（カルノー (Carnot)）。相反関係式

$$L_{12} = L_{21},\ L_{23} = L_{32},\ L_{13} = L_{31}$$

を導くために、我々はエネルギー分布 $\epsilon = \epsilon(x_1, x_2, x_3)$ のゆらぎのモーメント

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \int \epsilon \cdot x_1 dV, \\ \alpha_2 &= \int \epsilon \cdot x_2 dV, \end{aligned} \tag{1.6}$$

を考えた。我々が原点に中心のある球状結晶の外部境界を選択するとき、「瞬間の」エネルギー分布に関連するすべての疑問は球対称性（上を参照）を持つ。こうして、

$$\overline{\alpha_1} = \overline{\alpha_2};\ \overline{{\alpha_1}^2} = \overline{{\alpha_2}^2};\ \overline{\alpha_1\alpha_2} = 0, \tag{1.7}$$

そして、エネルギーの変位といっしょに、同じ方向に温度勾配が関係する：

$$\begin{aligned} \overline{\partial T/\partial x_1^{\alpha_1', \alpha_2'}} &= -T\overline{X_1}(\alpha_1', \alpha_2') = CT\alpha_1', \\ \overline{\partial T/\partial x_2^{\alpha_1', \alpha_2'}} &= -T\overline{X_2}(\alpha_1', \alpha_2') = CT\alpha_2', \end{aligned} \tag{1.8}$$

ここで C は当面の目的のための単なる定数である。（変位 (α_1', α_2') と勾配 $(T\overline{X_1}, T\overline{X_2})$ との「線形」関係の過程を正当化するためには、あるかなり自明な考察が必要である。我々がそれを十分に当たり前だと思うなら、もっと特別な形式 (1.8) は球対称に従う。）

　勾配 (1.8) は (1.4) に応じて熱流 J を決定し、変位 α の変化率 $\dot{\alpha}$ は全体の流れと同じである

$$\begin{aligned}\dot{\alpha}_1(\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3') &= d\alpha_1/dt = \textstyle\int J_1 dV = -CV(L_{11}\alpha_1' + L_{12}\alpha_2' + L_{13}\alpha_3'),\\ \dot{\alpha}_2(\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3') &= -CV(L_{21}\alpha_1' + L_{22}\alpha_2' + L_{23}\alpha_3').\end{aligned} \tag{1.9}$$

その時、短い時間間隔 Δt 内で

$$\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha_1') = \overline{\alpha_2}(0, \alpha_1') + \alpha_2(\alpha_1')\Delta t = 0 - L_{21}CV\alpha_1'\Delta t,$$

ここで、$\overline{\alpha_2}(0, \alpha_1')$ は対称性によってゼロになる。このことから、明らかに

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \overline{\alpha_1'\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha_1')} = -L_{21}CV\overline{\alpha_1^2}\Delta t,$$

そして、類推によって、

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\Delta t)} = -L_{12}CV\overline{\alpha_2^2}\Delta t.$$

(1.7): $\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}$ なので、微視的可逆性に対する要請：

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

は条件：

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

を課す。

　等方性または非等方性媒質中の、もっと一般的な、熱、電気、物質（拡散）の同時輸送の場合は、結局は我々は異なる方向における熱、電気、物質の変位を測定して、ゆらぎ変数の集合、$\alpha_1, \alpha_2, \cdots$ を考えることに導かれる。実際に、我々は平均 (1.3) を評価しなければならない；対称性の考察は上述のような、ほんの２、３の場合にだけ必要な情報を与えることができる。(1.3) の計算は直接に以下のエントロピー S と確率 W とのボルツマン (Boltzmann) の基礎的関係を含む：

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

この関係のとてつもなく一般的な特徴は次の理由にある：単に窮極の平衡ではない、不可逆過程の速度は、相反的法則に左右される。この法則では、「異なる過程は含まれたエントロピー変化の言葉で比較されなくてはならない。」

　もちろん、時々、別の熱力学的ポテンシャル、特に自由エネルギーのようなものを採用した方がもっと便利であるということがあるかもしれない。その主たる理由は、しばしば「力

学的」平衡（圧力、弾性）の条件が不可逆過程の法則に入り、エネルギーの言葉による記述はもっとなじみある誘導関数（熱力学ポテンシャル、起電力、電気抵抗）を含むからである。上で我々は熱に働く ”力 ”を考えた。その概念は必ずしも問題を意のままに扱うことに関して必要というわけではなかったが、”力 ”の概念がなじみのあるものを超えてどのように拡張されるのかをまさに示すためのものだった。

しかしながら、根本的には、「エントロピー」は熱力学的ポテンシャルの中では最も単純なものである。あらゆる場合に我々の目的を提供できる唯一のものでもある。熱変位 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ が考察された我々の例では、系の状態はこれらの変位によって決定されるので、

$$S = \sigma(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

温度勾配は本質的に $\partial S/\partial \alpha_1$ と同じものである、または、むしろ

$$\partial \sigma/\partial \alpha_r = \partial(1/T)/\partial x_r.$$

これを見るために、我々は基本的な熱力学関係式

$$\delta S = (1/T)(\delta E - \delta A) - (\mu/T)\delta m,$$

ここで、$E =$ エネルギー；$A =$ 仕事；$m =$ 物質量；$\mu =$ ギブズ (Gibbs) の熱力学的ポテンシャルである。体積要素に加わった熱量は $\delta Q = \delta E - \delta A$ である。さて、もし一様な温度勾配（または、r 方向に $1/T$）があるなら、距離 Δx_r 輸送された熱量 δQ は量

$$\delta S = \delta Q \cdot \Delta(1/T) = \delta Q \cdot \Delta x_r \cdot \partial(1/T)/\partial x_r = \delta \alpha_r \cdot \partial(1/T)/\partial x_r,$$

のエントロピーを変化させる。ここで、$\delta \alpha_r$ は熱の変位（単位は cm×cal）を測る。

同様にして、（x 方向における）物質の変位 α が考えられると、

$$\partial \sigma/\partial \alpha = -\partial(\mu/T)/\partial x_r,$$

そしてもし α が電気変位であれば、

$$\partial \sigma/\partial \alpha = X/T,$$

ここで、X は電場強度である。

輸送過程の経験法則に従えば、物質や熱や電気の流れ J は対応する固有のポテンシャルの勾配に比例する。すなわち、熱伝導では

$$J \sim -\mathrm{grad}\ T,$$

電気伝導（オーム (Ohm) の法則）や等温拡散（フィック (Fick) の法則の別の形式）ではそ

れぞれ

$$J \sim X;\ J \sim -\mathrm{grad}\ \mu$$

である。以下では、我々はこれらの経験的な関係式を一般的な形式

$$d\alpha_r/dt = \dot{\alpha}_r \sim \partial S/\partial \alpha_r \tag{1.10}$$

に書く。ここで、変位率 $\dot{\alpha}$ は、体積因子を除き、本質的に流れ J と（定義により）同じものである。異なる輸送過程がお互いに干渉し合う時にはいつでも、その単純な比例関係は線形関係式

$$\dot{\alpha}_r = G_{r1}\partial\sigma/\partial\alpha_1 + \cdots + G_{rn}\partial\sigma/\partial\alpha_n, \quad (r = 1, \cdots, n), \tag{1.11}$$

によって置き換えられる。ここで、再び $S = \sigma(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)$ である。線形形式 (1.11) が当たり前だと思うので、まだ我々はもっとなじみある経験則を使うつもりである。それは、単純かつ等しく親しまれた、非常に視野の広い運動学的考察から理解され、期待されるものである。例のいくつかは (I) の §§1–2 において１つ１つ列挙されたので、ここでは繰り返さない。

我々の対象は、微視的可逆性のための条件 (1.2) が一般的な相反関係式

$$G_{rs} = G_{sr}, \tag{1.12}$$

を導くことを示すことである。

2. ゆらぎの一般論

分子力学理論は熱力学第２法則の統計的解釈を必要とすることがL. ボルツマン (Boltzmann) によって示された。熱力学的平衡は、素過程の統計的平衡として説明された。そしてボルツマンは、ある熱力学状態のエントロピー S と ”熱力学的確率 ”W との直接の関係を与えた：

$$S = k \log W + \mathrm{const.} \tag{2.1}$$

ここで、k は分子あたりの気体定数（1.371×10^{-16} erg/degree）である。熱力学的平衡と関係した静止状態は因子 k の小ささによって説明される。(2.1) によれば、そのような平衡に普通に導く環境の下で、エントロピー変化 ΔS（必ず負）を含むズレに対する確率

$$e^{\Delta S/k}$$

は、ΔS が（大きくとも）k の程度の大きさである時だけ認められる。この制限によって許される「ゆらぎ」は非常に好ましい場合、たとえば、臨界点近傍での液体の白濁化現象

(opalescence)[2]や液体中の小粒子のブラウン運動[3]または繊細な弾性バネの鏡のブラウン運動[4]においてのみ観測される。

ボルツマンの原理 (2.1) の前提と帰結は A. アインシュタイン[5]によって実際上我々の目的にとって十分であるような程度にまで議論された。エネルギーと外部パラメータ（体積など）の言葉で特徴づけられる熱力学的平衡状態は、分子の観点からは不完全にしか特徴づけることが出来ない；量 W は与えられた熱力学的状態を実現することに対する異なる可能性の数（または範囲 (extent)）を測る、ということが本質的である。W を計算するためには系の完全な（分子）理論が必要である：もし分子が古典力学に従うと仮定すれば、W は位相空間における範囲 (extension) に等しい。その一方、量子論の基礎に従うと W は前もって決められたエネルギーに対応する定常状態の数に等しい。しかしながら、アインシュタインが指摘したように、(2.1) に応じたゆらぎの計算は「素過程を支配することのできる法則に関してあらゆる特別な仮定に独立である。」（もちろん、我々はこれらの法則がある種の統計的平衡を許さなくてはならないと仮定しなければならない。）

我々は老齢系 – すなわち熱力学的平衡を保証するに十分な長さの時間孤立したままであったという系 – について、ある「一般的な仮定」を行わなければならないだろう。我々は、そういう系は時間の進行の中で孤立条件と両立する「すべての」（熱力学的）状態 $\Gamma^1, \Gamma^2, \cdots, \Gamma^l$ を通過するだろうと期待するので、エネルギー、外部パラメータ（体積など）や不滅の素粒子（原子、分子）の数はあらかじめ決まっている[6]。長い時間 t の時間進行の中で系は全時間間隔 t_r の間状態 Γ^r で過ごすだろう；我々は $t_1, t_2, \cdots, t_r$ は領域 $W_1, W_2, \cdots, W_r$ に比例すると期待するだろう。この主張は、$W_1, W_2, \cdots, W_r$ が未知と考えられる時ですら、系の初期状態に独立に、$t_1/t, t_2/t, \cdots$ が系の性質（と孤立条件）によって十分に決定されるだろうという１つの仮定を含んでいる。この仮定を認めるとしても、我々は系の詳細な理論を参考にすることなく、$W_1, W_2, \cdots, W_r$ を比率 $t_1/t, t_2/t, \cdots$ と定義しても良いのである。（基本となる描像に基づき、あらゆる W は、与えられた熱力学的状態に含まれる "微視的 "状態の数に等しい、いまだに大きな自然数である。しかしながら、ここでは我々は $W_1, W_2, \cdots$ の比だけに関心がある。）ボルツマンの原理のこの応用に含まれているいくつかの仮定は以下の公式にまとめられる：

$$S_r = k \log(t_r/t) + \mathrm{const}, \tag{2.2}$$

ここで、S_r は状態 Γ^r のエントロピーである；我々は t_r/t をこの状態に対する「確率」として参照する。

熱力学的状態 $\Gamma^r = \Gamma(\alpha_1^r, \cdots, \alpha_n^r)$ は、通常の手段によって測定し得るような変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ に対して与えられた値 $\alpha_1^r, \cdots, \alpha_n^r$ によって定義される。統計的観点から我々はこの特徴づけ

[2]M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik [4], **25**, 205 (1909). ゆらぎの一般的な議論を伴った理論は、A. アインシュタイン (Einstein), Ann. d. Physik [4], **33**, 1275 (1910) によって与えられた。

[3]A. Einstein, Ann. d. Physik [4], **17**, 549 (1905). M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik [4], **21**, 756 (1906)

[4]P. Zeeman and O. Houdyk, Proc. Acad. Amsterdam **28**, 52 (1925). W. Gerlach, Naturwiss. **15**, 15 (1927). G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, Phys. Rev. **34**, 145 (1929).

[5]アインシュタイン、文献２。

[6]含まれた基本的疑問の議論において、W. ショットキー (Schottky) は "抵抗集団 (resistent groups) "という言葉を導入する。 Ann. d. Physik [4], **68**, 481 (1922).

における範囲 $\Delta\alpha_1, \cdots, \Delta\alpha_n$ を許さなくてはならない（範囲ゼロの領域に対する確率はゼロに等しい）。我々は分布関数

$$f(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)$$

を導入しなければならない。そして、状態 Γ^r に対する確率は領域

$$\begin{gathered}\alpha_1^{(r)} < \alpha_1 < \alpha_1^{(r)} + \Delta\alpha_1 \\ \cdots\cdots\cdots \\ \alpha_n^{(r)} < \alpha_n < \alpha_n^{(r)} + \Delta\alpha_n.\end{gathered}$$

にわたる $f(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)$ の積分に等しくなる。その時、(2.2) は形式

$$S_r = k \log f(\alpha_1^{(r)}, \cdots, \alpha_n^{(r)}) + k \log f(\Delta\alpha_1, \cdots, \Delta\alpha_n) + \text{const.} \tag{2.3}$$

をとる。

領域 $\Delta\alpha$ の適切な選択に対する唯一の我々の方向は、それらが状態 Γ^r における量 α の共通のゆらぎと同じ大きさの程度にとるべきであるということである。この規定は、すべての重要な場合を取り扱う；なぜなら、エントロピーの熱力学的測定は平衡状態に対してのみ可能だからである[7]。もっと正確な $\Delta\alpha_1, \cdots, \Delta\alpha_n$ の特徴づけは必要ではない。なぜなら、各々の $\Delta\alpha$ を例えば２倍にすることが (2.3) の右辺を量 $nk \log 2$ だけ変化させるだろう。ただし、$k = 1.371 \times 10^{-16}$ erg/degree であり、この大きさのエントロピー変化はどんな測定に影響を与えるにも小さすぎるのである。実際、もっともらしい変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ が選ばれるところでは、積 $\Delta\alpha_1\Delta\alpha_2 \cdots \Delta\alpha_n$ の大きさの程度は、$k \log(\Delta\alpha_1' \cdots \Delta\alpha_n' / \Delta\alpha_1'' \cdots \Delta\alpha_n'')$ の２つの熱力学的状態の間のエントロピー差への寄与が $k \log(f(\alpha_1', \cdots, \alpha_n')/f(\alpha_1'', \cdots, \alpha_n''))$ と比較して完全に無視できるほど十分に小さいのである；その因子 $f(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)$ は異なる熱力学的状態におけるとてつもない確率差を引き起こし、測定できるエントロピー差の原因となる。こうして、我々が S_r が測定可能なエントロピーであるという場合に制限する限り、我々は (2.3) の右辺の項 $k \log(\Delta\alpha_1 \cdots \Delta\alpha_n)$ の変動を無視することができ、次のように書くことができる。

$$S_r = k \log f(\alpha_1^{(r)}, \cdots, \alpha_n^{(r)}) + \text{const.} \tag{2.4}$$

これまで我々は変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ は熱力学的（現象論的）観点から系の状態を「完全に」意のままに決定できると仮定した。アインシュタイン (Einstein)[8]によって指摘されたように、関係式 (2.4) はこの定義が不完全であるというような場合においても正しいのである。我々は、与えられた特徴を満足するすべての状態の間で最大のエントロピーを持つ状態を選ぶという約束を単に採用しなくてならない。再びまたこの定理は異なる大きさの程度にある異なる状態に対する確率に依存するので、与えられた $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ の値の組は、選ばれた状態によって

[7]熱力学の慣習に従って、我々は平衡状態によってある仕方で近似される状態を考えることができる。ショットキー (Schottky)、文献６参照。

[8]アインシュタイン (Einstein)、文献２。

いっしょに取られた他のすべての状態よりずっと頻繁に実現されるだろう。我々はこれらの結果を後の応用のためにまとめるつもりである。変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ の与えられた値 $\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n$ によって許される最大のエントロピーを我々は

$$\sigma_{1\cdots n}(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$$

によって表記する。対応する熱力学的状態を我々は

$$\Gamma'_{1\cdots n} = \Gamma_{1\cdots n}(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$$

で表記する。その時、

$$\sigma_{1\cdots n}(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n) = k \log f(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n) + \mathrm{const.} \tag{2.5}$$

は、「$\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ が与えられた $\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n$ の組であることを見いだすための確率を与える。実際上、$\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ がこの値の集合を仮定する時はいつでも、系は状態 $\Gamma_{1\cdots n}(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$ にあるだろう。」

我々は、以下の証明のために必要とされる、ある平均をただちに計算するつもりである。我々は変数 α_p に対する分布関数を $f_p(\alpha_p)$ によって表す。(2.5) によると、我々は次式を得る：

$$k \log f_p(\alpha_p) = \sigma_p(\alpha_p) + \mathrm{const.}, \tag{2.6}$$

ここで、$\sigma_p(\alpha'_p)$ は状態 $\Gamma_p(\alpha'_p)$ によって実現される、$\alpha_p = \alpha'_p$ の時に可能なかぎり最大のエントロピーである。関数 f_p は条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_p(\alpha_p) d\alpha_p = 1.$$

といっしょに (2.6) によって決定される。我々は (2.6) の微分から次式を得る

$$k df_p/d\alpha_p = f_p(\alpha_p) d\sigma_p/d\alpha_p,$$

ここで微分商が存在すると仮定している。我々はまた、平衡状態 Γ^0 に対応して、エントロピー $\sigma_p(\alpha_p)$ は α_p の有限値 α_p^0 に対して最大を達成するということと、$(\alpha_p - \alpha_p^0) f_p(\alpha_p)$ は $|\alpha_p - \alpha_p^0|$ の大きな値に対してゼロに近づくということを仮定するつもりである[9]。その時、次の平均

$$\overline{(\alpha_p - \alpha_p^0) d\sigma_p/d\alpha_p} = \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha_p - \alpha_p^0)(d\sigma_p/d\alpha_p) f_p(\alpha_p) d\alpha_p$$

[9]そうでなければ、この関数は無限個の極大を持たねばならない。述べられたすべての条件は、α_p がもっともらしい熱力学変数であるときにはいつも満足されるのである。

$$= k\int_{-\infty}^{\infty}(\alpha_p-\alpha_p^0)(df_p/d\alpha_p)d\alpha_p.$$

を計算することは簡単である。部分積分により、

$$k\left[(\alpha_p-\alpha_p^0)f_p(\alpha_p)\right]_{-\infty}^{\infty}-k\int_{-\infty}^{\infty}f_p(\alpha_p)d\alpha_p$$

である。第１項はゼロであり、第２項は $-k$ に等しいから；こうして

$$\overline{(\alpha_p-\alpha_p^0)d\sigma_p/d\alpha_p}=-k \tag{2.7}$$

を得る。同様なやり方で、我々は同じ仮定の下で

$$\begin{aligned}&\overline{(\alpha_p-\alpha_p^0)d\sigma_{1\cdots n}/d\alpha_p}\\ &=\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}(\alpha_p-\alpha_p^0)(d\sigma/d\alpha_p)f_{1\cdots n}(\alpha_p)d\alpha_1\cdots d\alpha_n=-k,\end{aligned} \tag{2.8a}$$

と

$$\overline{(\alpha_q-\alpha_q^0)d\sigma_{1\cdots n}/d\alpha_p}=0\quad(p\neq q). \tag{2.8b}$$

を見いだす。以下で我々は単純な公式 (2.7) を直接応用することが便利であるということを見いだすつもりである。しかしながら、積 $(\alpha_p-\alpha_p^0)(\alpha_q-\alpha_q^0)$ の平均との関連を見るのが望ましいように見える。我々は、エントロピー $\sigma_{1\cdots n}$ は多重級数によって表現されると仮定しなければならない。そして、縮約されたテイラー (Taylor) 展開

$$\sigma_{1\cdots n}(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)=S_0+\frac{1}{2}\sum_{p,q=1}^{n}\eta_{p,q}(\alpha_p-\alpha_p^0)(\alpha_q-\alpha_q^0), \tag{2.9}$$

ただし、

$$\eta_{pq}=\eta_{qp}=\left[\partial^2\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_p\partial\alpha_q\right]_{\alpha_1=\alpha_1^0;\cdots;\alpha_n=\alpha_n^0}, \tag{2.10}$$

が、どの平均 (2.8a, b) への寄与もあらゆるところでともかく認められる、変数 $\alpha_1,\cdots,\alpha_n$ の全領域において満足すると仮定しなければならない。（$f\sim\exp(\sigma/k)$ であるので、$f_{1\cdots n}$ の最大は非常に鋭い。）その時、我々は次式：

$$\partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_p=\sum_{p=1}^{n}\eta_{p,q}(\alpha_q-\alpha_q^0), \tag{2.11}$$

を (2.8a, b) に代入することができる。そして、我々は線形方程式系

$$\sum_{r=1}^{n} \eta_{p,r} \overline{(\alpha_r - \alpha_r^0)(\alpha_q - \alpha_q^0)} = -k\delta_{pq} = \begin{cases} -k & (p = q) \\ 0 & (p \neq q) \end{cases} \tag{2.12}$$

を得る。これによって、ゆらぎの自乗平均や積平均が計算できるのである。

3. ゆらぎの減衰

我々は、孤立系に現われる不可逆過程の進行は、熱伝導の法則のような、定まった法則に従って熱力学的な初期状態によって完全に決定されるということを観察することに慣れている。熱力学の第 2 法則の統計的解釈に基づいて、どんな過程も熱力学的な初期状態によって前もって完全に決定されるということはありえない；なぜなら、そんな状態はそれ自体で（分子の観点から；§2 参照）不完全に定義されるからである。しかしながら、我々は先験的な決定を通常のゆらぎの大きさの程度の範囲内で、現実的な確かさで理解することはできる。それによって、ずっと大きなズレはめったに起こらないだろう。統計的観点から、我々は数多くの類似の場合（この関連においては同じ「熱力学的な」初期状態から出発する不可逆過程の場合を意味する）にわたる平均に対して正しい経験法則から、まだ不可逆過程の予測を理解することができる。

厳密に言えば、この規則は相対的に粗い ”巨視的な ”観察から導かれた法則のより洗練された ”微視的な ”（分子的）解釈を一意に特徴づけはしないのである。我々が、$\overline{\alpha} = (\alpha' + \alpha'')/2$ の形の平均を取るか、$\overline{\alpha} = [\alpha'^5 + \alpha''^5]^{1/5}$ の平均をとるかで大きな差が出るのである。しかしながら、すべての重要な確固とした場合では、この問いに対する自然な答えは明らかである。例えば、もし α が全熱変位（これ自体、変化が局所的条件に依存する多くの局所的変位の和である）であれば、疑いなく線形平均 $\overline{\alpha} = (\alpha' + \alpha'')/2$ が正しいのである。

さて、我々はゆらぎの「平均減衰 (average regression)」を予測する問題を解くことができる：ある孤立系で出発し、非常に長い時間に対して変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ のゆらぎを見ると仮定しよう。$\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ の値が偶然にも（同時に）$\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n$ であるということが生じた時にはいつでも、我々はその値を記録する。その時、これらの変数（とおそらく他の量 $\alpha_{n+1}, \cdots, \alpha_{n+p}$）は「$\tau$ 秒後」を仮定する。そのような記録の平均を我々は

$$\overline{\alpha_1}(\tau, \alpha'_1, \cdots, \alpha'_n),\ \cdots, \overline{\alpha_{n+p}}(\tau, \alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$$

と表記する。我々は、$\alpha_1 = \alpha'_1; \cdots; \alpha_n = \alpha'_n$ であるほとんどすべての時に、系は（現象論的な）状態 $\Gamma'_{1\cdots n} = \Gamma(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$ の中にあり、そして関数

$$\overline{\alpha_1}(\tau, \Gamma'_{1\cdots n}),\ \cdots, \overline{\alpha_{n+p}}(\tau, \Gamma'_{1\cdots n})$$

によって記述される、その状態に続く不可逆過程の平均の行程を、我々は巨視的な実験から知るのであるということを知っている。これらの関数は、その状態 $\Gamma'_{1\cdots n}$ の（拡張された意味での）性質と考えられる。前もって与えられた、ゆらぎ量 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ の値 $\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n$ に

対応する状態の ”通常の ”（共通の）性質は確かに状態 $\Gamma'_{1\cdots n}$ の性質である。上で概略されたように、”通常 ”の性質と平均の性質を交換することができるかどうかという問題は、個々の場合を考察することから決めなくてはならない。

変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ がこの意味で適切であると仮定して、不可逆過程の法則からゆらぎの平均減衰を予測するための一般的な規則として、我々は次式を持つ：

$$\overline{\alpha_i}(\tau, \alpha'_1, \cdots, \alpha'_n) = \overline{\alpha_i}(\tau, \Gamma'_{1\cdots n}), \quad (i = 1, \cdots, n+p). \tag{3.1}$$

4. 相反関係式

微視的可逆性の要請の議論のためには、平均

$$A_{ji}(\tau) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)} = \overline{\alpha'_j \overline{\alpha_i}(\tau, \alpha'_j)} \tag{4.1}$$

は便利な攻略点を提供する。また量 $A_{ji}(\tau)$ は時間平均 (1.1)

$$A_{ji}(\tau) = \lim_{t''\to\infty} \frac{1}{t''-t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)dt$$

として定義されるかもしれない。以下において、変数 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ は熱力学的平衡からのズレを測ると仮定するのが便利であるだろう。そしてそれによって、この状態（そしてまた ”通常の ”値 α_j^0）に対するそれらの平均値 $\overline{\alpha_1}, \cdots, \overline{\alpha_n}$ はゼロになる：

$$\overline{\alpha_i} = \alpha_i^0 = 0, \quad (i = 1, \cdots, n). \tag{4.2}$$

微視的可逆性の仮定は、もし α と β が分子と原子の配置だけに依存する２つの量であれば、「出来事 $\alpha = \alpha'$（τ 秒後に出来事 $\beta = \beta'$ が続く）は、出来事 $\beta = \beta'$（τ 秒後に出来事 $\alpha = \alpha'$ が続く）とちょうど同じ頻度で起こるだろう。」同じことは、もし α と β が、速度が反転された時、例えば、α が系のエネルギー分布に依存する時に、それらが変化しないようなやり方で、素粒子の速度に依存するのであれば、本当であるだろう[10]。もし α_j と α_i が可逆系のそのような２つの ”可逆変数 ”であれば、明らかに

$$A_{ji}(\tau) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = A_{ij}(\tau). \tag{4.3}$$

我々は、$\Gamma_{1\cdots n}$ の形の状態から出発する不可逆過程の行程が (1.11) の形式の１組の線形微分

[10](I) p. 418 参照。

方程式系によって表記される場合を考えるつもりである：

$$\frac{d\overline{\alpha_i}}{dt} = \dot{\alpha}_i = \sum_{r=1}^{n} G_{ir} \frac{\partial \sigma_{1\cdots n}(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)}{\partial \alpha_r}, \quad (i = 1, \cdots, n). \tag{4.4}$$

(3.1) によれば、我々は次式を持つ

$$\overline{\alpha_i}(\tau, \alpha'_j) = \overline{\alpha_i}(\tau, \Gamma'_j),$$

ここで、Γ'_j は変数 α_j の与えられた値 α'_j に対する最大エントロピー状態である。数学的には、この状態は次の関係式によって特徴づけられる。

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \alpha'_j, \\ \partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_r &= 0, \quad (r \neq j), \end{aligned} \tag{4.5}$$

そして、これらの条件によって決定される変数集合 $\alpha_1, \cdots, \alpha_n$ に対して我々は次式を持つ：

$$\partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_r = [d\sigma_j/d\alpha_j]_{\alpha_j=\alpha'_j}. \tag{4.6}$$

(4.4) から我々は短い時間間隔 Δt 内で

$$\overline{\alpha_i}(\Delta t, \alpha'_j) = \overline{\alpha_i}(0, \alpha'_j) + \dot{\alpha}_j \Delta t = \overline{\alpha_i}(0, \alpha'_j) + \sum_{r=1}^{n} G_{ir}(\partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_j)\Delta t$$

を持つ、あるいはまた、(4.5) と (4.6) を代入して：

$$\overline{\alpha_i}(\Delta t, \alpha'_j) = \overline{\alpha_i}(0, \alpha'_j) + G_{ij}(d\sigma_j(\alpha'_j)/d\alpha'_j)\Delta t.$$

(4.1) に従って $A_{ji}(\Delta t)$ を計算すると、我々は

$$A_{ji}(\Delta t) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\Delta t)} = \overline{\alpha'_j \overline{\alpha_i}(0, \alpha'_j)} + G_{ij}\Delta t \; \overline{\alpha_j d\sigma_j/d\alpha_j}$$

を得る。または、(2.7) と (4.2) の約束を観察して：

$$A_{ji}(\Delta t) = A_{ji}(0) - k\Delta t G_{ij}. \tag{4.7}$$

もちろん、同様にして、

$$A_{ij}(\Delta t) = A_{ij}(0) - k\Delta t G_{ji}.$$

微視的可逆性に対する条件 (4.3) を適用して、§1 の最後に述べたように、我々は次式を得る

$$G_{ij} = G_{ji}. \tag{4.8}$$

この結果の導出のためにゆらぎを考えることの重要性はボルツマン定数 k が (4.7) に現れることから明らかである。

5. エネルギー散逸最小の原理

対称性関係式 (4.8) は輸送過程における重要な相反関係式を含んでいる。(4.8) のもう１つの形式は多くの応用に便利であり、かなり本質的な関心を引く。同時に存在する不可逆過程の１組の記述法 (4.4) は、形式

$$\frac{\partial\sigma_{1\cdots n}(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)}{\partial\alpha_i} = \sum_{r=1}^{n}\rho_{ir}\dot{\alpha}_r, \quad (i=1,\cdots,n) \tag{5.1}$$

に書き直される。ここで、方程式

$$\sum_{r=1}^{n}\rho_{ir}G_{rj} = \sum_{r=1}^{n}G_{ir}\rho_{rj} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & (i=j) \\ 0, & (i\neq j) \end{cases} \tag{5.2}$$

に従って、係数 (ρ_{ij}) は (G_{ij})（これは (4.4) に入っている）の逆行列を作る。対称性関係式 (4.8) は等価な関係式

$$\rho_{ij} = \rho_{ji}, \quad (i=1,\cdots,n), \tag{5.3}$$

によって置き換えられる。我々は「散逸関数」

$$\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha}) \equiv \frac{1}{2}\sum_{i,j}\rho_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j \tag{5.4}$$

を導入し、(5.1) の代わりに

$$\partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_i = \partial\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})/\partial\dot{\alpha}_i \tag{5.5}$$

と書くことによって、対称性関係式 (5.3) を不可逆過程の記述に組み込むのである。さらに、もし我々がエントロピーの増加率を表す関数

$$\dot{S}(\dot{\alpha},\dot{\alpha}) \equiv \sum_{r=1}^{n}(\partial\sigma_{1\cdots n}/\partial\alpha_r)\dot{\alpha}_r \tag{5.6}$$

を定義するなら、我々は「変分原理」、すなわち、

$$\delta[\dot{S}(\dot{\alpha},\dot{\alpha})-\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})]=0 \tag{5.7}$$

を定式化できる。我々の取り決めは、速度 $\dot{\alpha}_1,\cdots,\dot{\alpha}_n$ だけが変化できるというものである。こうして、(5.5) に従って、

$$\delta[\dot{S}(\dot{\alpha},\dot{\alpha})-\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})]=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\sigma_{1\cdots n}}{\partial\alpha_i}-\frac{\partial\Phi}{\partial\dot{\alpha}_i}\right)\delta\dot{\alpha}_i=0.$$

変分原理 (5.7) は、これを我々は (I) の §6 で述べた理由から「エネルギー散逸最小の原理」と呼ぶのだが、相反関係式 (5.3) または (4.8) を世間一般の不可逆過程の記述が無限個の変数（例えば、空間のすべての部分における温度）を含むという場合に変換するための便利な道具を提供する。(5.5), (5.6), (5.4) は

$$\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})=\frac{1}{2}\sum_{i,j}\rho_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j=\frac{1}{2}\sum_i\dot{\alpha}_i\partial\Phi/\partial\dot{\alpha}_i$$

と書くことができるために、散逸関数はエントロピー生成速度の半分である

$$2\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})=\dot{S}(\dot{\alpha},\dot{\alpha}). \tag{5.8}$$

(5.8) から $\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})$ は本質的に正（有限または半有限）でなくてはならないことは明らかである。なぜなら、熱力学第 2 法則は $\dot{S}\geq 0$ を要請するからである。それゆえ、(5.7) によって与えられる極大はいつも最大である：

$$\dot{S}(\dot{\alpha},\dot{\alpha})-\Phi(\dot{\alpha},\dot{\alpha})=\text{maximum}. \tag{5.9}$$

この原理の応用は後々の論文にて与えられるだろう；(I) の §§4–5 において特別な結果が直接法によって導かれた。

散逸関数には直接的な統計的意義があると指摘することは価値がある。詳しい議論は本論文の範囲外であるだろう。ここでは重要な定理の簡潔な紹介が目論まれるが、我々は証明無しに結果を述べることができる。それはボルツマンの原理 (2.1) の拡張である。熱力学平衡条件

$$S=\text{maximum}$$

は、最大確率状態を特徴づける。そして、状態 $\Gamma(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)$ に対する確率 W はボルツマンの原理

$$k\log W(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)=S(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)+\text{const.}$$

によって与えられる；この定理の正確な解釈に対して我々は §2 における議論を参考にしなければならない。同様にして、方程式 (5.9) は不可逆過程の最も可能性のある行程を記述するのである。（同時に）(5.5) と (2.12) を導出するのに必要な仮定に近似的に等価な仮定の下で、t' と $t'' = t' + \Delta t$ で起こる状態 $\Gamma' = \Gamma(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n)$ と $\Gamma'' = \Gamma(\alpha''_1, \cdots, \alpha''_n)$ に対する確率

$$W(\Gamma', \Delta t, \Gamma'') = W(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n, \Delta t, \alpha''_1, \cdots, \alpha''_n)$$

は公式

$$k \log W(\Gamma', \Delta t, \Gamma'') = S' + S'' - \frac{\Phi(\Delta\alpha, \Delta\alpha)}{\Delta t} + \text{const.} \tag{5.10}$$

によって与えられる。ここで、$S' = S(\alpha'_1, \cdots, \alpha'_n), S'' = S(\alpha''_1, \cdots, \alpha''_n)$ であり、

$$\Phi(\Delta\alpha, \Delta\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_{ij} (\alpha''_i - \alpha'_i)(\alpha''_j - \alpha'_j).$$

（言うまでもないが、我々は老齢系を取り扱うことを仮定している。）

6. 反転不能な系 (NONREVERSIBLE SYSTEMS)

§7 の (I) で述べられたように、我々は巨視的な経験から動的可逆性を示さない、ある保存動力学系（すなわち、外部磁場が働いている系や運動が回転座標系と相対的に動いており回転はコリオリ力の場に等価である系）を知っている。そのような運動の巨視的法則が反転できない場合において、微視的な運動は反転できない。

この種の場合を取り扱う際、磁場やコリオリ場の強度を手にした系の可変な外部パラメータとして考えることが有利である。その時、外部磁場やコリオリ力に左右される巨視的な動力学系は時間反転に関して次の対称性を持つ：もし $[q] = [Q(t - t_0)]$ が、強度 Θ の磁場（またはコリオリ場）中にそのまま置かれた、系の可能な運動（配位 $[q]$ の連続）であるのなら、配位 $[q] = [Q(t_0 - t)]$ の反転の連続は強度 $-\Theta$ の場中に置かれた時の同じ系の可能な運動である。さらに、系の中のすべての速度が反転された時に（同時に Θ を持つ）それらの値は変化しないように、α と β を手中にある系の状態（とパラメータ）の 2 つの関数としよう。それから、§4 におけるように、我々が老齢系のゆらぎを考える時、その間の経過時間 τ を持つ出来事 $\beta = \beta', \alpha = \alpha'$ の連続は、ちょうど出来事 $\beta = \beta', \alpha = \alpha'$（時間間隔 τ）の連続が強度 $-\Theta$ の場に置かれた系の中で生じるのと同じ頻度で強度 $+\Theta$ の場に置かれた系の中で生じるだろう。

もし我々がこの対称性条件を素粒子の運動に応用でき、そして α_i, α_j は 2 つの ”反転可能な ”動力学変数であるのなら、平均 (4.1) は時間 τ と場の強度 Θ の関数であるだろう：

$$A_{ji}(\Theta, \tau),$$

そして、我々は対称性条件

$$A_{ji}(\Theta,\tau) = A_{ji}(-\Theta,-\tau) = A_{ij}(-\Theta,\tau) \tag{6.1}$$

を持つ。ある不可逆過程は、(4.4) の形式（係数 G_{ji} が Θ の関数である）

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \dot{\alpha}_i = \sum_{j=1}^{n} G_{ij}(\Theta)\frac{\partial\sigma_{1\cdots n}(\alpha_1,\cdots,\alpha_n)}{\partial\alpha_j}, \quad (i=1,\cdots,n) \tag{6.2}$$

に表現されることを仮定すると、我々は以前と同様に (4.7) を導くことができる

$$A_{ji}(\Theta,\Delta t) = A_{ji}(\Theta,0) - k\Delta t G_{ij}(\Theta),$$

$$A_{ij}(-\Theta,\Delta t) = A_{ij}(-\Theta,0) - k\Delta t G_{ji}(-\Theta),$$

そして、対称性条件 (6.1) を適用すると、我々は次式を見いだす

$$G_{ij}(\Theta) = G_{ji}(-\Theta). \tag{6.3}$$

この定理はネルンスト (Nernst) 効果とエッティンシャウゼン (Ettingshausen) 効果との間の相反関係式を含んでいる。これは以前に準熱力学的基礎に基づいて P. W. ブリッジマン (Bridgeman)[11] と H. A. ローレンツ (Lorentz)[12]によって導かれたものである。

[11] P. W. Bridgeman, Phys. Rev. **24**, 644 (1924); 第４回ソルベー会議（ ”金属の電気伝導 ”）[Fourth Solvay Congress, (”Conductibilité Electrique des Metaux”)], 352 (1924).

[12] H. A. Lorentz, 第４回ソルベー会議 (Fourth Solvay Congress), 354 (1924).