

# 熱力学，統計力学から数理モデルへ

千葉大学大学院理学研究科/JST さきがけ

北畑 裕之<sup>1</sup>

2010.3.8

<sup>1</sup>e-mail: kitahata@physics.s.chiba-u.ac.jp

# 目次

第 1 章	はじめに	3
1.1	数学と物理学	3
1.2	物理学の発展	3
1.3	物理学の基礎体系:可逆性と非可逆性	5
第 2 章	熱力学と統計力学	9
2.1	熱力学の枠組み	9
2.1.1	熱平衡	9
2.1.2	熱力学第一法則	10
2.1.3	熱力学第二法則	11
2.1.4	エントロピー	11
2.2	統計力学と熱力学	16
2.2.1	気体分子運動論	17
2.2.2	ミクロカノニカル分布	18
2.2.3	エントロピーの統計力学的描像	19
2.2.4	熱浴があるときの統計力学	20
第 3 章	非平衡系	22
3.1	平衡と非平衡	22
3.2	非平衡系の分類	22
3.3	非平衡系の取り扱い方	24
第 4 章	非平衡系の数理モデル化	25
4.1	時間発展する系	25
4.1.1	化学反応と時間変化	25
4.1.2	力学系	25
4.1.3	力学系の挙動	26
4.2	空間的に広がりのある系	29
4.2.1	ランダムウォークとブラウン運動	29
4.2.2	反応拡散系	34
4.2.3	チューリングパターン	35
第 5 章	実験系と数理モデル	38
5.1	Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応)	38
5.2	最小界面の問題	41
第 6 章	まとめ	43

付録 A BZ 反応の実験方法	44
付録 B 表面張力について	46
B.1 表面張力の定義 . . . . .	46
B.2 界面張力のミクロな描像 . . . . .	47
参考文献	49

# 第1章 はじめに

## 1.1 数学と物理学

身の回りには、さまざまな不思議がある。普通に生活していると見逃してしまいがちであるが、じっくり考えてみるとよくわからないことは多い。なぜ、風は吹くのか？ なぜ、夜空に星が輝いているのか？ なぜ、花は咲くのか？ そもそも人間とは何なのか？ このような考えをしている「自分」とは何なのか？ 考え始めると、謎は尽きない。このような謎を論理的な考え方を用いて理解しようとするのが「自然科学」である。もちろん、最後のほうに挙げた「人間とは何か?」「自分とは何か?」という問いは、自然科学の範疇を越え、哲学、倫理学、あるいは宗教に分類されるようなことではあるが。

このような謎に答えるために発展してきた「自然科学」にも、さまざまな分野がある。その中で、「数学」とは「公理」を基にして論理的に導くことのできる体系であると言える。もちろん数学のはじまりも自然を観察するところから生まれたことはいうまでもない。しかし、いったん公理系を認めてしまえば、そこに自然が関与する余地はない。それに対して「物理学」とは、さまざまな現象、物質に関して、その性質、起源をおもに「数学」「論理学」を道具として利用することにより解明しようとするものである。その「現象」や「物質」の対象はさまざまであり、仮想的な物質を考えることもあれば、最近では経済、言語といった人間の高度な知能活動が生み出すような現象を対象とすることもある。

もちろんある研究が「数学」であるのか、「物理学」であるのか、あるいは「数学」でも「物理学」でもないのか、という明確な境界線はない。特に「物理学」は「数学」を道具として発展してきた。逆に「数学」は「物理学」的な議論により考えられた概念を論理化し、体系化してきたともいえる。確かに言えるのは「数学」と「物理学」は、これまで非常に密接に関係して発展してきたということであろう。

本稿では、このような数学と物理学の発展の歴史について簡単に触れた後、現在われわれが研究している身近に起こる非線形現象の数理解モデル化の例を紹介したい。主には、物理的な立場から数学をどのように「使って」ものごとを考えるのか、また、そのような数理解モデル化は物理的にはどのように正当化されるのか、ということに触れたい。

## 1.2 物理学の発展

歴史を紐解くと、西洋では、ギリシャ時代より自然科学的な発想がなされてきた！「ギリシャ哲学」と呼ばれるものがそれである。彼らが発見、あるいは発明した概念、法則は今でも重要な原理、理論として残っているものが少なくない。現代の自然科学はギリシャ哲学的な思想を源としているといっても過言ではない。しかし、系統的な論理展開がなされ、現代の「物理学」の基礎ができあがったのは、16世紀、ニュートン (Newton) が「プリンキピア」を著し、今でいう古典力学の基礎が完成したときである、とされている。古典力学は、物体の運動を予測したり、構造にかか

る力を計算することができ、現在でもさまざまな分野に応用されている。たとえば、高層ビルや自動車などの設計など、日常生活のあらゆるところで古典力学としての計算が利用されている。そして、このときニュートンが物理学に取り入れたのが微積分の概念である。現在でも物理学のもっとも基礎的な古典力学は、数学的手法なしでは、まったく体系を構築できないものである。

その後、古典力学とは全く別に体系ができあがった電磁気学、熱学が発展し、19世紀末から20世紀の初頭にかけて、それらの学問の統一的な解釈が試みられた。また、観測技術の発展とともに、理論体系の中にある「自然定数」がより厳密に測定できるようになった。その結果、実は、ニュートンが提案していた古典力学の枠組みは、物体が非常に速く運動するような場合には、電磁気学と相容れないことが明らかとなった。その不一致を独創的なアイデアで解決したのが、アインシュタイン (Einstein) の相対性理論である。また、分子、原子の存在が実証され、原子レベルのスケールの現象に関する実験結果が明らかになるにつれ、古典力学では考えられないような現象が実験的に見出された。そして、原子程度のスケールになると、これまで当たり前だと考えられてきた「粒」としての描像が別の概念の極限として表れているものだということが明らかになった。そのようにして新たに提案されたのが量子力学である。これらの新たな概念を基として、現代の物理学は形作られた。粒子が非常に大きな速度(光速に近い速度)を持つときに重要になる相対性理論や、非常に小さな(原子レベルの)スケールの世界で重要になる量子力学は、現在のところ、矛盾は見つかっていない。そして、これまで正しいと信じられていた古典力学は、相対性理論や量子力学の極限として考えることができる。すなわち相対性理論で光速  $c$  を  $c \rightarrow \infty$  とした極限が古典力学になり、また、量子力学でプランク (Planck constant) 定数  $\hbar$  を  $\hbar \rightarrow 0$  とした極限が古典力学になると言える。

では、このようにして発展してきた量子力学や相対性理論は絶対に正しいかということ、それは明らかではない。ただし、現在まで約100年程度の間量子力学や相対性理論と矛盾するような実験結果がないということ、そして、その二つの学問体系を用いて、実は現代の生活に必要な技術が裏付けられているということから、今の段階ではそれらが最も信頼できる理論であるということが出来る。たとえば、量子力学の知見は、コンピュータに使われているトランジスタ設計の基礎となり、また強力な磁場を実現するために必要な超電導状態を説明する原理ともなっている。また、相対性理論は、GPS (Global Positioning System: 全地球測位システム) の動作を考える上で基礎であり、原子力発電で生まれるエネルギーを計算する原理にもなる。

古典力学、量子力学、相対性理論や、あるいは電場や磁場を記述する電磁気学は物理学を考える上で物質や場の性質を記述するとき基本となる学問体系である。それに対して、熱力学や統計力学はその性格を多少異にする。なぜならば、熱力学や統計力学は原子や分子が多数集まった集団に対してはじめて適用できるものである。このような違いはあるが、力学や電磁気学のみならず、熱力学や統計力学も物理学を構成する上で非常に重要な学問分野の一つである。

このように考えると、「物理学」とは、一言で言うと、現実の世界で起こる現象の原理を考察し、数学を用いてそこにある法則性を導き、実際にその法則が幅広く適用できるのかを検証する学問であると言える。そのような意味では純粋に物質を扱うだけが物理の対象ではないということも明らかになってくる。近年では物理の対象は、物質の運動や性質を扱うだけにとどまらず、たとえば、生物を要素とした系である生物の分布、人間が高度な情報処理をした結果の経済現象に対してまで物理としての考え方が持ち込まれ、そしてある程度の成果をあげている。そのような意味で、物理学の「裾野」はかなり広いと言える [1]。

### 1.3 物理学の基礎体系:可逆性と非可逆性

前節では物理学の歴史を簡単に述べたが、その内容について簡単に紹介する。物理学を学ぶ上で最も基礎となるのは、古典力学であるといっても過言ではない。その古典力学のもっとも基礎となるのがニュートンの運動の法則である。すなわち

- 第一法則 (慣性の法則)

「力」を受けない「物体」が静止、または等速直線運動するような系が存在する (このような系を「慣性系」と呼ぶ)

- 第二法則 (運動の法則)

慣性系では、物体の「運動量」の時間変化、つまり「質量」と「速度」の積の時間変化は、物体にかかる力に比例する。

- 第三法則 (作用反作用の法則)

物体 A が他の物体 B に及ぼす力は、物体 B が物体 A に及ぼす力と、大きさは同じで、向きは反対である。

質量が有限の物体を考えると、第二法則により力が 0 のときには加速度が 0 になるので、第二法則は第一法則を含むという話もあるが、第一法則は「慣性系」の存在を言っているので第一法則と第二法則は分けて考えるべきである。

第一法則により慣性系が存在すると仮定すれば、慣性系に乗った座標系で運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}, \quad (1.1)$$

という微分方程式の形で第二法則を表わすことができる。ただし、 $m$  は質量、 $\mathbf{x}$  は考えている物体の重心位置、 $\mathbf{F}$  は物体にかかる力である。位置、力はベクトルとして表現できることに注意する。また、一般的には物体の大きさは無視できるとして「質点」、すなわち質量はあるが大きさがない点として考えることが多い。

この運動方程式を認めてしまえば、微分方程式を解くのは数学の問題となる。逆に言うと運動方程式は自然現象を観察した結果、これが正しいであろうというコンセンサスのもと物理学で認められている「法則」であって、なんら数学とは関係しない。また、力がどのような形で書き表わされるかについても数学は何も言及しない。たとえば、力が変位と逆向きで変位の大きさに比例すると仮定する (このような力を復元力と呼ぶ。ここでは比例係数を  $k$  とする。) ならば、式 (1.1) は、

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -k\mathbf{x}, \quad (1.2)$$

と書ける。この段階までくれば数学の微分方程式の問題となり、もはや物理学とは関係なく問題を解くことができる。もちろん、初期位置や初期速度を与えなければ解は限定されないが。たとえば、簡単のために変位が  $x$  方向の 1 次元でしか許されないとするなら、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx, \quad (1.3)$$

となり、一般解は

$$x(t) = A \cos \left( \sqrt{\frac{k}{m}} t \right) + B \sin \left( \sqrt{\frac{k}{m}} t \right), \quad (1.4)$$

と与えられ、単振動を表わすことがわかる。もちろん微分方程式であらわすことができたからといって、解析的に解を得ることができるのは、非常に限られた条件のときだけである。しかし、一旦微分方程式を書いてしまえば、解析的ではなくても、近似的に解を構成する手法も多く知られており、また、その解がある極限で解析解に漸近することが証明されているような手法も多い。

この運動方程式さえ認めてしまえば、ある条件を課した時にその積分形として書けるエネルギー保存則や運動量保存則、角運動量保存則は自然と導くことができる。また、ラグランジュ (Lagrange) 形式やハミルトン (Hamilton) 形式、作用積分で書いた時の変分原理なども結局はニュートンの運動方程式を別の形で (より見通しの良い形で) 書き直したものであると言える。もちろん別の形で書くことにより、力の代わりにエネルギーや作用が本質的なものである、という考えができるようになり、さらには量子力学とのつながりも議論できるようになるため重要ではあるが、性質だけを考えるならばニュートンの方程式と変わらないため、これからはニュートンの運動方程式で議論することにする。

現在の物理学では物質に働く相互作用は重力、電磁気力、強い力、弱い力の 4 種類であると言われている。すなわち重力とは万有引力ともいわれるが、質量をもつ物質間に働く引力、電磁気力は電荷をもつ粒子同士に働く力である。強い力は原子核を構成する陽子と中性子の間に働き、非常に短い距離しか伝わらない引力、弱い力は原子核の  $\beta$  崩壊などを引き起こすときに重要になる力である。ただし、強い力、弱い力は原子核内といった非常に小さな世界での現象であるため古典力学が扱う対象としては適していない。そのため、古典力学で考えるときに考慮すべき力は、重力と電磁気力の二つであると考えてよい。

そのため、運動方程式で議論するときの力  $\mathbf{F}$  はすべて重力 (万有引力) が電磁気力に由来すると考えてよい。万有引力の法則によれば距離  $r$  だけ離れた 2 つの質点 (質量は  $m_1, m_2$ ) 間に働く重力 (万有引力) は、その大きさが

$$|\mathbf{F}| = G \frac{m_1 m_2}{r^2}, \quad (1.5)$$

であり、向きは質点を結ぶ線分の向きで引力的に働く。ここで、 $G$  は万有引力定数

$$G = 6.67 \times 10^{-11} [\text{m}^3 \text{s}^{-2} \text{kg}^{-1}], \quad (1.6)$$

である。すなわち、二つの質点の位置ベクトルを  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$  とすると、質点 1 が受ける質点 2 による重力 (万有引力)  $\mathbf{F}_{12}$  は

$$\mathbf{F}_{12} = -G m_1 m_2 \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|^3} = -G m_1 m_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|^2} \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}, \quad (1.7)$$

となる。ここで、 $\frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}$  は質点 1 からみた質点 2 の向きの単位ベクトルであると考えればわかりやすい。

質点 2 が受ける質点 1 による重力 (万有引力)  $\mathbf{F}_{21}$  は 1 と 2 を入れかえればよいので、

$$\mathbf{F}_{21} = -G m_1 m_2 \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^3} = -G m_1 m_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^2} \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}, \quad (1.8)$$

となる。

$$\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}, \quad (1.9)$$

を満たしており、ニュートンの運動の第三法則 (作用反作用の法則) を満たしている。

次に電磁気力を考える。電磁気力は大きく分けてクーロン (Coulomb) 力とローレンツ (Lorentz) 力に分けることができる。クーロン力に関しては重力 (万有引力) と同じように書き表すことがで

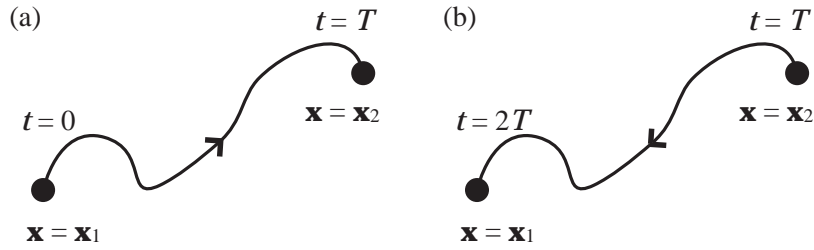


図 1.1: (a)  $t = 0$  で  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$  にあった質点が  $t = T$  で  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2$  に行く運動. (b)  $t = T$  で位置はそのまままで速度を反転すると, (a) の軌道を逆に進み,  $t = 2T$  で  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$  の位置に戻る.

きる. すなわち, 真空中に存在する電荷を持つ質点 1, 2 を考えて, それぞれの電荷を  $q_1, q_2$  とすれば, 質点 1 が質点 2 より受ける力  $\mathbf{F}_{12}$  は

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \frac{1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|^2} \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}, \quad (1.10)$$

となる. ただし,

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} [\text{F m}^{-1}], \quad (1.11)$$

は真空の誘電率である. もちろん質点 2 が質点 1 より受ける力  $\mathbf{F}_{21}$  との間には作用反作用の法則

$$\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}, \quad (1.12)$$

が成り立つ.

以上のことをまとめて数式で表現すると, 質点 1 が  $\mathbf{x}_1$  にあり, 速度  $\mathbf{v}_1$  で運動しているとする. 他の質点との相互作用を考えるのであるが, 他の質点の位置を  $\mathbf{X}_i$  で表すとすれば, 質点 1 が受ける力  $\mathbf{F}_1$  は

$$\mathbf{F}_1 = \sum_i \mathbf{f}(\mathbf{X}_i - \mathbf{x}_1), \quad (1.13)$$

と書ける<sup>1</sup>.

以上に述べたような古典力学を題材に「時間」の概念を考えてみる. ニュートンの運動方程式 (1.1) が記述するのは, 図 1.1 にあるように時刻  $t = 0$  に位置  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$  にあった質点が, 力を受けて時刻  $t = T$  に位置  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2$  まで動くような運動を考える. このときに受ける力は上に述べてきたように元をたどると重力 (万有引力) か電磁気力である.

ここで, 時刻  $t = T$  に位置  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2$  にあり, 速度を逆転させた初期条件で運動方程式を考えてみる. もちろん相互作用する他の粒子もすべて同様に  $t = T$  で位置は同じで速度は逆転させることにする. このような状況を考え,  $\mathbf{F}_1$  の形を考察すると, 時間を反転させても, 物理的な要請から運動方程式の形は変わることはない. なぜならば, 時間を反転させても  $\mathbf{X}_i - \mathbf{x}_1$  は変わらないからである. ただし,  $\mathbf{X}_i$  は相互作用する粒子の位置と速度である.

このような考察により,  $\mathbf{x}(t)$  が時刻  $t = 0$  に  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$  にあった質点が, 時刻  $t = T$  に位置  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2$  に達するような解であるとする,

$$\tilde{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{x}(2T - t), \quad (1.14)$$

とおけば,  $\tilde{\mathbf{x}}(t)$  も運動方程式を満たし,  $t = T$  に  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_2$  にあり, 時刻  $T$  たったのちの  $t = 2T$  には元の位置である  $\mathbf{x}(0)$  に戻る. つまり, 同じ軌道を逆戻りして初期位置に戻るのである.

<sup>1</sup>ただし, 今は相対論的な効果は考えていない.



ここまでは電場や磁場がある場合は考えていなかったが、それらが存在する場合でも同様の議論ができる。電荷  $q_1$  をもつ質点 1 が、電場  $\mathbf{E}$ 、磁束密度  $\mathbf{B}$  中を運動するとき、質点 1 にかかる力  $\mathbf{F}_1$  はローレンツ力と呼ばれ、

$$\mathbf{F}_1 = q_1 \left( \mathbf{E} + \frac{d\mathbf{x}_1}{dt} \times \mathbf{B} \right), \quad (1.15)$$

と書ける。ただし、電場  $\mathbf{E}$  や磁束密度  $\mathbf{B}$  はマクスウェル (Maxwell) 方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (1.16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (1.18)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{j}, \quad (1.19)$$

に従う。ただし、真空中を仮定し、 $\epsilon_0$ 、 $\mu_0$  はそれぞれ真空の誘電率、真空の透磁率で、 $\rho$  は電荷密度、 $\mathbf{j}$  は電流密度である。電流密度は荷電粒子の運動であるので、

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}, \quad (1.20)$$

と書くことができ、速度は時間を反転させると向きが逆になることから電流密度も時間反転すると向きが逆転する。このことを用いて方程式の対称性を考えると、磁場は時間反転させると向きが逆転し、電場は向きが同じになることがわかる [2]<sup>2</sup>。

このような性質を時間反転対称性と呼ぶ。つまり古典力学の法則を考えている限り、時間が正の方向に進んでいる場合と、負の方向に進んでいる場合との区別がつかないということである<sup>3</sup>。もっと身近な例をあげると、現象をビデオテープに録画して再生した場合と逆再生した場合の区別がつかないということになる。ところが、現実を考えると、ビデオを再生した時と逆再生した時の区別がつかないということはほとんどの場合考えられないことである。コップが倒れて床に水がこぼれる様子は自然であるが、床にこぼれた水が飛びあがってコップの中に収まる様子は極めて不自然である。しかしながら古典力学ではこれらのどちらもが許される。相対性理論や量子力学においても詳細は省くが時間反転対称性は成立している。そこで、重要となってくるのが、質点が多数集まった時の集団的な挙動を考える熱力学や統計力学である。

<sup>2</sup>速度、磁場、電流、運動量、角運動量などは時間反転したときに向きが逆転し、変位、加速度、力、電場などは向きが変わらない。

<sup>3</sup>ここでは、粒子間の相互作用が重力と電磁気力による場合に限っている。実際には、実験からの観測により、あるいは熱力学、統計力学的な考察により得られた現象論的な式を用いて力を構成することも多く、その場合には時間反転対称性は成り立たない。これは、考える対象のスケールによるものである。このことについては次章で熱力学や統計力学を扱った後に議論する。具体的には、速度に依存する摩擦が入る場合などが時間反転対称性が成り立たない場合にあたる。

## 第2章 熱力学と統計力学

ここでは、簡単に熱力学、統計力学の基礎的な考え方を説明する。

### 2.1 熱力学の枠組み

熱力学は産業革命のころ、どのようにして熱から仕事を取りだすか、という研究からはじまった。そのような意味で、古典力学のように要素分解的に考えるのとは全く異なる視点で現象をとらえる。熱力学で取り扱う系は基本的には平衡系である。そして、もっとも重要な要素は、1成分の気体の平衡系であれば、体積  $V$ 、エネルギー  $U$ 、粒子数  $N$  の3つの変数だけで系を記述できることである。もちろん、体積の代わりに圧力  $P$ 、エネルギーの代わりに絶対温度  $T$  (後ほど定義する)、粒子数の代わりに密度  $\rho$  などを用いてもかまわない。大切なのは、1成分系だと3つの変数で記述できるということにある。

この記述のすばらしさを考えるには次のような考察をすればよい。たとえば気体のある箱に閉じ込めた状態を考える。10 cm 立方の箱に気体を閉じ込めたとすると、体積は  $1 \ell$  である。圧力を1気圧として、温度を室温程度 300 K だとすると、この3つを決めただけで気体の状態はすべて記述できる、ということである。実際には、アボガドロ (Avogadro) 数程度の数の分子が気体の中には入っている。それらの分子の位置の運動方程式を考えるならば、 $10^{23}$  程度の変数の2階の常微分方程式を解かなければいけないはずであるのに、実際には3変数だけでよいというのである。

1成分系ではなく、多成分系であれば、上に述べた3つの変数のほかに、濃度、分率、あるいは、化学ポテンシャルが変数として必要となる。しかし、 $n$ 成分系であったとしてもたかだか  $n+2$  個の変数が必要であるにすぎない。

このような体積、圧力、温度などといった変数は巨視的変数と呼ばれる。それに対して、各分子の位置などを記述する変数を微視的変数と呼ぶ。熱力学はまさに巨視的変数についての法則を与えるものである。ただし、熱力学の枠組みの中では、なぜそのようなことが言えるのかについては証明できない。つまり、古典力学や量子力学などと同じく、現象をうまく記述できることによって保証される「法則」であると考えることができる。

#### 2.1.1 熱平衡

熱力学を考える際に重要なのは、「平衡」という概念である。ある系が平衡状態にあるというのは簡単に言うと、巨視的に見て時間変化しない、ということになる。すなわち分子スケールで見ると分子は動きまわっていて決して静的ではないが、大きく見ると時間的に変化しないということになる。また、空間的にも分子スケールよりも十分に大きく見れば分子の密度が一様でなければならない<sup>1</sup>。これも同様に、分子スケールで見ると分子が動き回っているので、時にはある場所の分子の

<sup>1</sup>—成分系なら必ずこれが言えるが、多成分系の場合に相転移や相分離などを考えるときには空間的に均一であるとはいえない。ただ、各相の中では巨視的に均一であると考えられる。

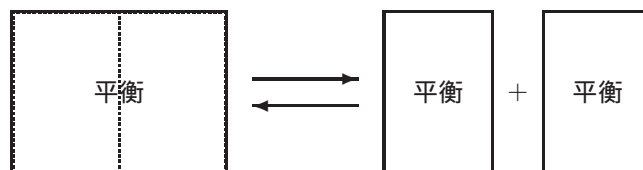


図 2.1: 局所平衡の概念図．平衡状態にある系を二つに分けても平衡状態を保ち，それらを合わせても平衡である．ただし，分割はマクロなスケールで行わなければならない．

密度が下がって，別の場所の密度が上がるということが起こりえるかもしれない．しかしながら，その密度の揺らぎは，分子スケールでは起こるが，我々が観察できるような大きなスケールでは起こらないとするのである．

このような仮定のもとではじめて，全節に述べたように，系を少数個の変数で記述することが可能になる．仮に系が時間的に変化していたり，空間的な揺らぎ（あるいは勾配）が大きかったりすれば，もちろんその揺らぎを評価するのに別の変数が必要となるのである．

系が熱平衡状態になるとき「詳細釣り合い (detailed balance) の原理」が成り立つことが知られている．詳細釣り合いの原理とは，

- 「平衡系」は任意に (巨視的な系である限り) 分割することができ，分割した後の系も平衡である．
- 系を合一させたとき，分割していた面を通して粒子やエネルギーのやりとりはあるが，釣り合いが保たれている．

を満たすということになる．(図 2.1 参照)

また熱平衡に関して熱力学第零法則も知られている．これは，系 A と系 B が接していて熱平衡状態にあり (すなわち上で述べた詳細釣り合いの原理が成り立ち)，系 B と系 C も熱平衡状態にあるとき，系 A と系 C は熱平衡状態にある，というものである．そして，系 A と系 B が熱平衡状態にあるときに，2 つの温度が等しいと定義すれば，

$$T_A = T_B \wedge T_B = T_C \rightarrow T_A = T_C, \quad (2.1)$$

となり，数学的記述によく合致する．

このような平衡系に関して以下に示す熱力学第一法則，第二法則，第三法則が成り立つことが知られている<sup>2</sup>．

### 2.1.2 熱力学第一法則

熱力学第一法則はエネルギーの保存を主張した法則であると言ってもいい．つまり，熱平衡状態にある系は内部エネルギー  $U$  を持っているが，その変化は系に入ってくる熱量と系にされる仕事量の和になることを主張する (図 2.2)．数式で書くと

$$dU = d'Q + d'W, \quad (2.2)$$

<sup>2</sup>熱力学第三法則については，下で詳しく述べない．この法則はネルンスト (Nernst) の定理とも呼ばれる．絶対零度ではエントロピーは 0 となること，あるいは，有限回の操作では絶対零度に到達できないことを主張するものである．

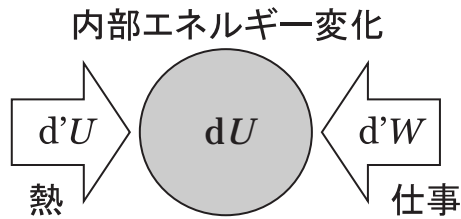


図 2.2: 熱力学第一法則の概念図．系に入ってくる熱量と系にされる仕事の和が系の内部エネルギー変化になる．

となる．ただし， $dU$  は内部エネルギーの変化量， $d'Q$  は系に入ってくる熱量， $d'W$  は系にされる仕事量である<sup>3</sup>．

あるいは，熱力学第一法則は熱とエネルギーが等価であることを主張しているということもできる．つまり，熱とは分子の微視的な運動を巨視的に見た時に現れてくる指標であると捉えられる．

### 2.1.3 熱力学第二法則

熱力学第一法則はエネルギー保存を規定するが，それに対して熱力学第二法則はその過程が可逆であるかどうかを規定する法則である．熱力学第二法則はその表現方法はさまざまである．

- 他に何の変化を残すこともなく，熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない（クラウジウス (Clausius) の原理）
- 一つだけの熱源を利用して，その熱源から取り入れた熱をすべて仕事に変換することはできない（等温サイクルは外界に正の仕事をできない（トムソン (Thomson) の原理（ケルビン (Kelvin) の原理））
- 第二種の永久機関<sup>4</sup>は不可能である（オストワルド (Ostwald) の原理）
- 断熱系ではエントロピーは減少することはない．不可逆過程であればエントロピーは増大する（エントロピー増大則）

これらの主張はそれぞれ同値であることが証明されている．

### 2.1.4 エントロピー

熱力学第二法則を表現するためにエントロピー<sup>5</sup>という概念が重要となる．エントロピーはよく「乱雑さの度合い」という説明をされる．確かにエントロピーが増加すると「乱雑さ」が増えるの

<sup>3</sup>ここで， $d'Q$  のように ' をつけるのは，全微分ではなく「変化量」でしかないということを意味している．つまり， $dU$  と書けるということは， $U$  は  $T$  や  $V$  など巨視的変数の関数として書け，変数をどのように変化させようとも現在の変数だけで値が決まるということである．巨視的変数がある量だけ変化したときに，必ずその変化量（つまりはじめと終わりの値）からだけで  $U$  の変化量が決められることを意味する．逆に熱量  $Q$  や仕事量  $W$  は巨視的変数を決めてもそれだけでは決まらない．巨視的変数を変化させたとしても，その差（はじめと終わりの値）だけで決まるのではなく，どのように変化させるのかによって変わるということの意味する．

<sup>4</sup>第一種永久機関とは，エネルギー源がなくても仕事ができる永久機関のことである．これはエネルギー保存則を考えれば実現不可能である．それに対して第二種永久機関とは，熱源の熱を 100% の効率で仕事に変えられる永久機関のことである．

<sup>5</sup>1865 年 クラウジウス (Clausius) により定義された．energy の en とギリシャ語で「変化」を表す  $\tau\rho\omicron\pi\eta$  から来る [3] ．

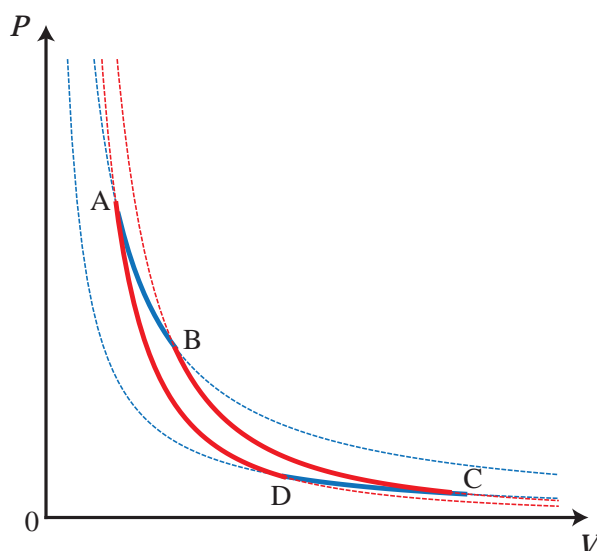


図 2.3: カルノーサイクルを  $PV$  平面で表わしたもの． $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  の順に系を準静的に変化させる．青線で示す過程 ( $A \rightarrow B$ ,  $C \rightarrow D$ ) が等温過程，赤線で示す過程 ( $B \rightarrow C$ ,  $D \rightarrow A$ ) が断熱過程である．

だが，熱力学的にエントロピーを考えるには，意味がある．それは，エントロピーとは「不可逆性の指標」である，ということである．

というのは，熱力学第一法則で考えるとエネルギーは常に保存する．つまり，エネルギーにはさまざまな形態があり，しかも，熱力学第一法則ではエネルギーと熱は等価であることを主張している．エネルギーが保存するという拘束条件だけであれば，常に世界のエネルギーは一定であることしか主張せず，どのように系が変化してもエネルギーの和が一定である限りは実現可能である．しかし，実際の現象を見ると不可逆なものが多い．つまり，ある状態  $A$  からある状態  $B$  への変化は可能であるが，状態  $A$  から別の状態  $B'$  への変化は不可能である，ということが一般的である．このような不可逆性の指標としてエントロピーを用いることができるのである．別の言葉で言うと，エントロピーとは「“使える” エネルギーがどれくらいあるか」を示す指標であるともいえる．

それではエントロピーはどのようにして定義すればよいのだろうか？ この議論をするためにはカルノー (Carnot) サイクルの議論をするのがわかりやすい．カルノーサイクルは閉じ込められた理想気体に対して準静的に等温過程と断熱過程を繰り返すようなサイクルであり，圧力  $P$  と体積  $V$  の平面で書くと図 2.3 のような経路をたどる．今， $n$  mol の理想気体が封入されているとする． $A, B$  の状態での温度を  $T_H$ ,  $C, D$  の状態での温度を  $T_C$  とすると，それぞれの過程での内部エネルギーの変化は

$$U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} - nRT_H (\ln V_B - \ln V_A) = 0, \quad (2.3)$$

$$U_{B \rightarrow C} = W_{B \rightarrow C} = -nR(T_H - T_C), \quad (2.4)$$

$$U_{C \rightarrow D} = Q_{C \rightarrow D} + W_{C \rightarrow D} = Q_{C \rightarrow D} - nRT_C (\ln V_D - \ln V_C) = 0, \quad (2.5)$$

$$U_{D \rightarrow A} = W_{D \rightarrow A} = nR(T_H - T_C), \quad (2.6)$$

となる．系が外界に対してする仕事を  $W$  とすると，

$$W = -(W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A}), \quad (2.7)$$

となる．一方，系に加える熱量  $Q$  は

$$Q = Q_{A \rightarrow B}, \quad (2.8)$$

である．これより効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{nRT_H(\ln V_B - \ln V_A) + nRT_C(\ln V_D - \ln V_C)}{nRT_H(\ln V_B - \ln V_A)}. \quad (2.9)$$

断熱変化では

$$V^{\gamma-1}T = \text{const.} \quad (2.10)$$

(ただし， $\gamma$  は比熱比<sup>6</sup>) が成り立つことから，

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}, \quad (2.13)$$

が成り立つ．これを用いると

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H}, \quad (2.14)$$

が言える．今，準静的に変化させたときの効率を計算したが，この効率が最大効率になっていることを示すことができる．仮に準静的でない過程で， $\eta$  より大きな効率が得られたとする．準静的に逆サイクルを行うとそこから得られた仕事を使って，高温熱源から低温熱源に同じだけの熱を戻すことができるが，順サイクルのほうが効率がよいと仮定しているので，仕事は余っているはずである．この仕事からジュール (Joule) 熱を生み出して高温熱源へ与えたならば，系に何の変化もなく，低温熱源から高温熱源に熱を移動したことになり，クラウジウスの原理に反するのである．よって，準静的に系を変化させる時のみ最大効率が得られることがわかる．

また，式 (2.3)，(2.5) より，

$$\frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_H} = \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_C}, \quad (2.15)$$

が言える．任意のサイクルはカルノーサイクルの和で書き表すことができるため，式 (2.15) を用いて任意の準静的なサイクルについて

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0, \quad (2.16)$$

が言える．これより，

$$dS = \frac{d'Q}{T}, \quad (2.17)$$

としてエントロピー  $S$  を定義する．このように定義することにより， $S$  は状態変数となる．また，可逆過程においては  $S$  は変化しないことが言え，また不可逆であれば必ず  $S$  が増大することが言える．これがエントロピー増大則である．

孤立系ではエントロピー  $S$  が最大の状態が実現 (平衡状態) することを用いれば，エネルギーの出入りを許すような系では平衡状態では温度が等しくなり，エネルギーの出入りや体積の増減を許すような系では温度と圧力が等しくなることが導ける．

### 例 1 平衡状態での温度，圧力

<sup>6</sup>比熱比は

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad (2.11)$$

で定義される．ただし， $C_V$  は定積モル比熱， $C_P$  は定圧モル比熱である．

$$C_P = C_V + R, \quad (2.12)$$

の関係が成り立ち，単原子分子理想気体であれば， $C_V = \frac{3}{2}R$ ，二原子分子理想気体であれば， $C_V = \frac{5}{2}R$  であることが知られている．

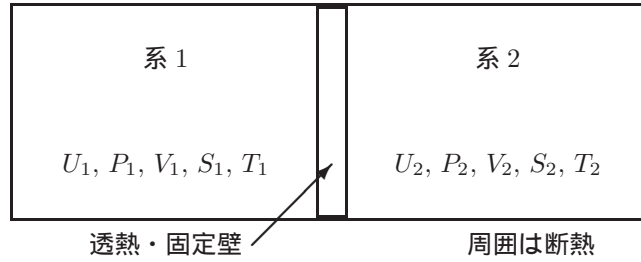


図 2.4: 周囲は断熱壁で囲まれ、熱は通すが固定された壁で仕切られた系 1, 2 を考える。このとき、系全体のエントロピーが最大である条件から二つの系の温度が等しくなることが導かれる。

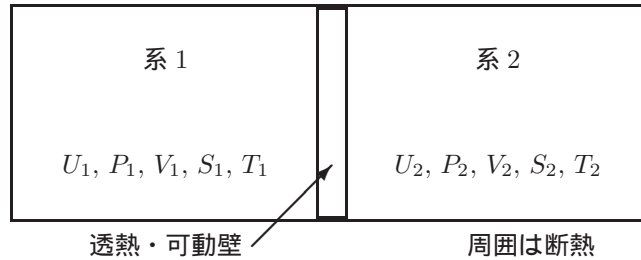


図 2.5: 周囲は断熱壁で囲まれ、熱も通し、滑らかにゆっくりと動く壁で仕切られた系 1, 2 を考えると、系全体のエントロピーが最大である条件から二つの系の温度と圧力が等しくなることが導かれる。

図 2.4 のような系を考え、第 2 法則を使って平衡状態の条件を考える。熱力学第一法則より  $dS_1 = \frac{dU_1}{T}$ ,  $dS_2 = \frac{dU_2}{T}$  となる。(固定壁なので仕事はされない。) エントロピーは示量変数なので、系全体で考えると  $dS = dS_1 + dS_2$  となる。また、系 1 が失った内部エネルギーは系 2 が得た内部エネルギーに等しい。つまり  $dU_1 = -dU_2$  とできる。

平衡状態では  $dS = 0$  なので、

$$dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0. \quad (2.18)$$

これが、任意の  $dU_1$  について成り立たなければいけないので、

$$T_1 = T_2, \quad (2.19)$$

が得られる。平衡に向かう過程では、たとえば  $T_1 > T_2$  だとすると、 $dS > 0$  より、 $dU_1 < 0$  となり、内部エネルギーが熱の形で、系 1 から系 2 に流れていることがわかる。

仮に図 2.5 のように可動壁であったとすると同様に

$$dS_1 = \frac{dU_1 + P_1 dV_1}{T}, \quad (2.20)$$

$$dS_2 = \frac{dU_2 + P_2 dV_2}{T}, \quad (2.21)$$

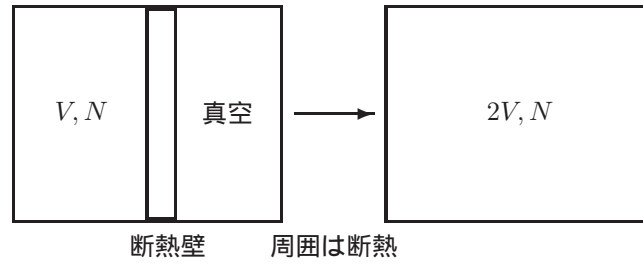


図 2.6: 断熱自由膨張の概念図．全体の系は断熱壁に囲まれており，仕切り的一方にのみ気体が閉じ込められている．もう一方は真空である．この状態から始めて，壁を取り去る過程のことを断熱自由膨張と呼ぶ．

となり， $dU_1 = -dU_2$ ， $dV_1 = -dV_2$ ， $dS = dS_1 + dS_2$  となる．よって，

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1. \quad (2.22)$$

平衡状態では  $dS = 0$  であり，任意の  $dU_1$ ， $dV_1$  について成り立つので， $T_1 = T_2$ ， $P_1 = P_2$  が言える．

## 例 2 気体の自由膨張

つまり，体積  $V$  の箱に  $N$  分子の理想気体を閉じ込める．その隣には壁で仕切られた体積  $V$  の真空がある．初期の気体の温度は  $T$  であるとする．二つの空間の周りには断熱壁で覆われていてエネルギーや物質の出入りもなく体積は変化しない．そのような条件下で壁を取り払うと理想気体は  $2V$  の空間に膨張する (図 2.6 参照)．

このような過程を断熱自由膨張と呼ぶ．この過程において理想気体は仕事をされないし，外部に仕事をする事もない．つまり， $d'W = 0$  である．また，外部は断熱壁で囲まれているので，熱の出入りがない．つまり， $d'Q = 0$  である．以上より，熱力学第一法則を考えると内部エネルギー  $U$  の変化はない．理想気体では，内部エネルギーは

$$U = \frac{N}{N_A} C_V T, \quad (2.23)$$

で定義されるので，つまり温度も変化しない．

このような系を考えると， $2V$  の空間全体で考え，内部の構造が外から見えないとすると，体積が  $2V$ ，エネルギーが  $U$ ，粒子数が  $N$  であるので，区別ができない．もちろん，中に壁があると巨視的な密度の差があるので，初期状態は熱平衡であるとは言えない．しかし，全体を見て異なる状態を区別できないのは困る．なぜかというところ，気体が  $V$  に閉じ込められている状態から  $2V$  に広がった状態には移ることはできるが，その逆はできないので，明らかにエネルギーが同じでも可逆でないからである．このような時にエントロピーを考えると非常にわかりやすい．

ここで，壁を取り払う前後のエントロピーの変化を熱力学的に求めてみよう．エントロピーを求めるには準静的に変化させる経路にそって計算しないといけないので，図 2.7 に示すような準静的操作を考えればよい．



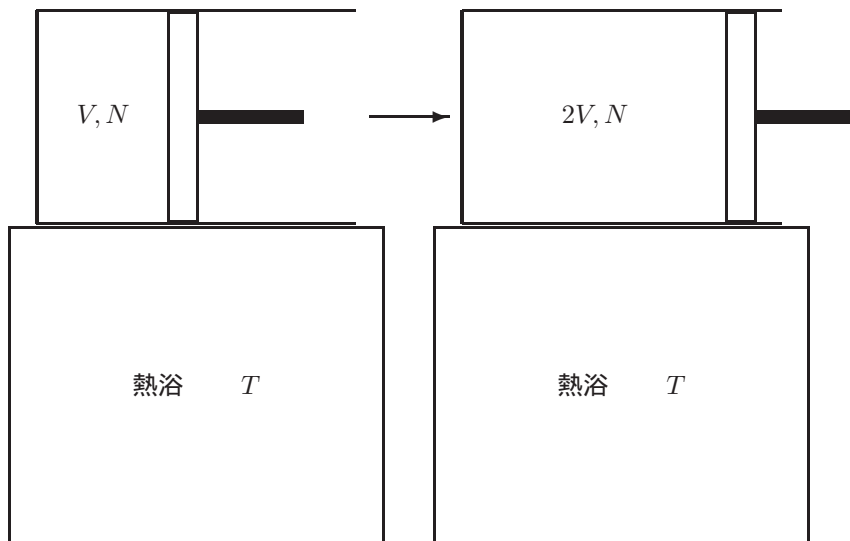


図 2.7: 断熱自由膨張の際のエントロピー変化を熱力学的に求める方法．温度  $T$  の熱浴を接触させて，ゆっくりと（準静的に）膨張させる．

熱力学第一法則を変形すると

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV. \quad (2.24)$$

理想気体の状態方程式  $PV = Nk_B T$  を用い， $dU = 0$  であることを用いて，

$$dS = \frac{Nk_B}{V}dV, \quad (2.25)$$

となる．これを積分することにより

$$\Delta S = \int_V^{2V} \frac{Nk_B}{V}dV = Nk_B [\ln V]_V^{2V} = Nk_B \ln 2, \quad (2.26)$$

だけエントロピーが増加することがわかる．

## 2.2 統計力学と熱力学

熱力学はこれまでに見てきたように，熱機関など現実の世界にある系について，観察から得られた知見をもとに構成されたものである．熱力学第一法則はエネルギーが保存するという点で，ニュートン力学が主張する時間反転対称性と矛盾しないが，熱力学第二法則はエントロピーが必ず増大することを主張しており，これは明らかに時間反転対称性が破られている．ところが，この世の中の物質はすべて分子から構成されていることを考えると，その基礎方程式は時間反転対称性が成り立つはずである．それぞれの構成粒子は時間反転対称性を持つ方程式に支配されいながら，全体としてみると明らかに時間反転対称性が破られたような世界を形作るのではあろうか？このような分子レベルの描像と日常的な感覚，経験則の間をつなぐのが統計力学である．

統計力学は，その名の示す通り，多くの分子（あるいは系を構成する要素）が集まった時の平均的な挙動を扱う学問である．今は簡単のため，平衡系を考えることにする． $N$  個の分子から成り

立っている気体を考える．1つの分子の力学的な状態は  $x, y, z$  座標とそれぞれの方向の速度の6つの変数で決められるので，この気体の状態を規定するには  $6N$  個の変数が必要である．このような  $6N$  個の変数で記述する状態のことを「微視的状态」と呼ぶ．ここで重要なのは， $N$  は我々が対象とする系の場合，アボガドロ数 ( $\sim 6 \times 10^{23}$ ) 程度のオーダーであることである．つまり，われわれが一回の呼吸で吸う空気程度の気体でさえ，その微視的状态を正確に知ることはできないのである．それでは，われわれが認識する性質とは何だろうか？ それは，体積や圧力，温度，あるいはエントロピー，エネルギーなどの物理量である．このような変数のことを「巨視的変数」と呼ぶ．微視的変数については，ニュートンの運動方程式に従うことが知られている．あるいは，分子レベルのできごとなので量子力学に従うとする方がよいかもしいない．前者の扱いをして巨視的変数とのつながりを考える場合を「古典統計力学」，後者の場合を「量子統計力学」と呼ぶ．分子レベルの現象であってもニュートンの運動方程式，すなわち古典力学で考えられる場合も多く，古典統計力学からも十分有益な結果が得られる．

それでは，どのようにして微視的な状態の方程式から巨視的な状態の法則を導くのだろうか？ もっとも簡単なのは気体分子運動論である．気体分子運動論では，微視的に見たときの気体分子の様々な方向の運動と巨視的な物理量を結びつける．

## 2.2.1 気体分子運動論

今，体積が  $V$  の直方体の箱に閉じ込められた  $N$  個の気体分子を考えよう．今，気体分子同士の相互作用はないとする（理想気体）．直方体の辺に沿うように  $x$  軸， $y$  軸， $z$  軸をとり， $x$  軸に垂直な壁を考えて，その壁にぶつかる分子の数を考える．壁の面積を  $S_x$  とし， $x$  軸方向に  $v_x$  の速さを持つ分子を考えると，時間  $\Delta t$  の間に壁に衝突する回数は

$$\frac{v_x \Delta t}{2V/S_x} = \frac{v_x S_x \Delta t}{2V}, \quad (2.27)$$

回となる． $x$  軸の正の向きに動いている分子1個が壁に衝突すると，もともと  $mv_x$  の運動量を持っていたのに衝突後は  $-mv_x$  となる．今，分子と壁とは弾性衝突する，つまりエネルギーのやりとりはしない，と仮定している．このとき，1回の衝突で分子は壁に  $2mv_x$  だけの力積<sup>7</sup>を与える．これより， $\Delta t$  の間に壁は分子から  $SNmv_x^2 \Delta t/V$  だけの力積を受けることになる．分子は十分に多くあり，それぞれ相関なく運動しているとすると，壁は連続的に  $S_x Nm \langle v_x^2 \rangle / V$  だけの力を受け続けることになる．ここで， $\langle \rangle$  は，分子がいろいろな速度を持っているとした時に分子に関する平均を意味する．単位面積あたりの壁が受ける力は，さまざまな速さを持つ粒子について平均することにより， $Nm \langle v_x^2 \rangle / V$  だけの力を受ける．単位面積あたりの力は圧力  $P$  と定義されるので，

$$P = \frac{Nm \langle v_x^2 \rangle}{V}, \quad (2.28)$$

とおける．

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \quad (2.29)$$

と， $x, y, z$  方向に等方的であることから，

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_z^2 \rangle, \quad (2.30)$$

とできる．よって，

$$P = \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{3V}, \quad (2.31)$$

<sup>7</sup>力積は運動量と同じ次元を持ち，加えられた力積だけ運動量が変化する．

となる。

一方，実験的観測より  $n$  mol の気体について状態方程式

$$PV = nRT, \quad (2.32)$$

が知られていた。ただし， $R$  は気体定数と呼ばれる量である。 $nN_A = N$  ( $N_A$  はアボガドロ数) であることを用いて，これらを見比べると

$$\frac{3RT}{2N_A} = m \frac{\langle v^2 \rangle}{2}, \quad (2.33)$$

が得られる。右辺は一分子あたりの平均の運動エネルギー  $\langle E \rangle$  であり，ボルツマン定数  $k_B = R/N_A$  を用いると，

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (2.34)$$

と書ける。内部エネルギー  $U$  は

$$U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.35)$$

であるので，見比べることにより，内部エネルギーとは分子の運動エネルギーの和であり，温度とは，分子のミクロな運動の激しさに対応するものであることがわかる。

気体分子運動論は，それぞれの分子の運動を考え，そのミクロな運動の様子がマクロな温度や圧力といった物理量と結びついていることを示したという意味で非常に重要である。しかし，気体分子運動論のような議論だけでは一般的な系は議論できない。そこで，どんな系にでも適用できるような，ミクロからマクロへとつながる議論の仕方が考案された。以下に概要を述べるが，詳しくは [4, 5] などの文献を参照のこと。

## 2.2.2 ミクロカノニカル分布

$N$  個の粒子がとびまわっている理想気体であれば， $3N$  個の変数で系のすべての状態が記述できることを述べた。つまりは， $3N$  次元の位相空間の 1 点 (代表点と呼ぶ) がある時間での系の状態に対応することになる。時間とともにそれぞれの粒子の位置は動いていくので，位相空間での代表点の位置も移動していくことになる。それぞれの粒子は衝突しながらさまざまに移動していくので，代表点は位相空間の中を不規則に動き続ける。しかし，位相空間のすべてを覆い尽くすわけではない。それぞれの粒子が完全弾性衝突するとすれば，全系のエネルギーは保存するので，位相点は  $3N$  次元の空間の中の  $3N - 1$  次元の部分空間内に存在することとなる。運動量の保存に関しては，相対性原理のため，座標を平行移動する自由度があり，全粒子の重心が静止しているような座標系をとることにより常に満たされる。

上のよう考えた時，位相点は，位相空間内の  $3N - 1$  次元の部分空間内を動き回るはずであるが，その位相空間内である代表点にいる確率はすべて等しいと仮定する。この仮定のことを「等重率の仮定」と呼ぶ。また，代表点はすべての位相点を通過する (つまり等エネルギーの部分空間の中で，軌道が分断されない) ような軌道を描くと仮定する。このような仮説を「エルゴード的 (ergodic)」であると呼ぶ。

この仮説を認めれば，マクロな物理量に対応する位相空間の体積を計算し，その体積が確率に比例するとすることにより，マクロな物理量を求めることができる。つまり，ある物理量  $\Xi$  が  $\xi + d\xi$  となるような位相空間の体積を

$$V(\xi) d\xi, \quad (2.36)$$

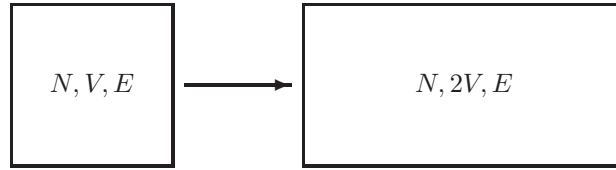


図 2.8: 断熱自由膨張の模式図．ミクロカノニカル分布の考えを用いてエントロピー変化が計算できる．

とおけば， $\Xi$ (正確に言うと， $\Xi$ の期待値)は

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int \xi V(\xi) d\xi}{\int V(\xi) d\xi}, \quad (2.37)$$

とできる．また，標準偏差

$$\langle (\Xi - \langle \Xi \rangle)^2 \rangle = \frac{\int (\xi - \langle \xi \rangle)^2 V(\xi) d\xi}{\int V(\xi) d\xi}, \quad (2.38)$$

は物理量  $\Xi$  の揺らぎ，つまり観察した際にどの程度平均値からずれるか，に対応する．

このような位相空間での体積のことを「状態数」と呼び， $W(\xi)$  で記述することが多い．つまり，

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int \xi W(\xi) d\xi}{\int W(\xi) d\xi}, \quad (2.39)$$

$$\langle (\Xi - \langle \Xi \rangle)^2 \rangle = \frac{\int (\xi - \langle \xi \rangle)^2 W(\xi) d\xi}{\int W(\xi) d\xi}, \quad (2.40)$$

である．今回のような議論の場合は，系はエネルギー的にも粒子的にも閉じており，孤立系であると考えられる．このように，孤立系に対応する統計的集団の考え方を「ミクロカノニカル分布 (microcanonical distribution)」と呼ぶ．

### 2.2.3 エントロピーの統計力学的描像

それでは，ミクロカノニカル分布の考え方をしたときにエントロピーはどのように表わされるのだろうか？ ボルツマン (Boltzmann) は状態数  $W$  とエントロピーの間に，

$$S = k_B \ln W, \quad (2.41)$$

の関係があることを見出した．(ボルツマンの式)．ただし， $k_B$  はボルツマン定数である．孤立系ではエントロピーが最大になる状態が平衡である，ということは，状態数が最も多い状態が平衡状態として実現されることを示している．

ボルツマンの式を図 2.8 に示すような自由膨張に適用する．気体は理想気体であると仮定すると，ミクロカノニカル分布を用いて，

$$W(N, V, E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N} N! \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)}, \quad (2.42)$$

と計算できる<sup>8</sup> .

$S = k_B \ln W$  で,  $V$  に関する項だけを考えればよく,

$$\Delta S = k_B \ln (2V)^N - k_B \ln V^N = k_B N \ln 2, \quad (2.46)$$

となる .

参考  $\Delta S$  を求めるだけなら, 状態数をきちんと計算しなくても, 次のようにも考えられる (古典系の場合) .

初期状態の状態数を  $W_1$  とおくと, 自由膨張後の状態数  $W_2$  は各々の粒子について 2 倍ずつ取りうる状態があるので  $W_2 = 2^N W_1$  とできる . これより,

$$\Delta S = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 = k_B \ln (2^N W_1) - k_B \ln W_1 = k_B 2^N = N k_B \ln 2. \quad (2.47)$$

## 2.2.4 熱浴があるときの統計力学

孤立系ではエネルギーが保存されるので, エネルギーが一定の状態でエントロピーが最大の状態が実現されることを示してきた . 熱力学が扱う系で重要な系として, 孤立系だけではなく, 温度が一定 ( $T$  とする) の熱浴が接している系が考えられる . この場合は, どのように議論できるだろうか?

十分に大きな熱浴と接している系  $S$  を考える .  $S$  と熱浴を合わせた系  $S_{\text{tot}}$  を考え, この系  $S_{\text{tot}}$  の中ではエネルギー  $E_{\text{tot}}$  は保存されるとする . 熱浴は, 考えている系  $S$  と比べて十分に大きいと考える . このとき, 系  $S$  のエネルギーが  $E$  であるトータルの状態数  $W_{\text{tot}}(E)$  は系  $S$  の状態数  $W(E)$  と熱浴の状態数  $\tilde{W}(E)$  を用いて

$$W_{\text{tot}}(E) = W(E) \tilde{W}(E_{\text{tot}} - E), \quad (2.48)$$

と書ける . 今, 熱浴のエントロピーを  $S_{\text{hb}}$  とすると

$$S_{\text{hb}}(E_{\text{tot}} - E) = k_B \ln \tilde{W}(E_{\text{tot}} - E), \quad (2.49)$$

<sup>8</sup> 状態数を 3 次元で計算することにする . 気体分子の質量を  $m$ , 気体の粒子数  $N$  とすると, エネルギーが  $E$  から  $E + dE$  を持つ状態数は

$$W dE = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \int \cdots \int_{E \leq \frac{|\mathbf{p}_1|^2 + \cdots + |\mathbf{p}_N|^2}{2m} \leq E + dE} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N, \quad (2.43)$$

となる .  $N!$  の項は, 粒子の入れ替えの重複を考慮するために必要な項である .  $\mathbf{r}_k$  に関する積分は  $V^N$  になり,  $\mathbf{p}_k$  に関する積分は半径が  $\sqrt{2m(E + dE)}$  の  $3N$  次元球の体積から半径が  $\sqrt{2mE}$  の  $3N$  次元球の体積を引いたものとなる . (あるいは半径が  $2mE$  の  $3N$  次元球の表面積に  $dE$  を乗じたものと考えても良い) 半径  $r$  の  $n$  次元の球の体積は  $\frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}$

と表わされるので,

$$W dE = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[ \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} (2m(E + dE))^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} - \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \right] = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{3N}{2} \frac{dE}{E}. \quad (2.44)$$

これより, 理想気体のエントロピーを陽に求めると

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B N \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m E) - 3 \ln h - \ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} N \right) + \frac{3}{2} \right] \\ &= k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \frac{5}{2} \right]. \end{aligned} \quad (2.45)$$

ただし,  $N$  に比例しない項は無視した ( $N \rightarrow \infty$  の熱力学的極限を考える . . . ) .

と書けるので, (2.48) 式は

$$W_{\text{tot}}(E) = W(E)\tilde{W}(E_{\text{tot}} - E) = W(E) \exp\left(\frac{S_{\text{hb}}(E_{\text{tot}} - E)}{k_{\text{B}}}\right), \quad (2.50)$$

とできる.  $E_{\text{tot}} \gg E$  であるので, テーラー (Taylor) 展開して,

$$W_{\text{tot}}(E) = W(E) \exp\left(\frac{S_{\text{hb}}(E_{\text{tot}})}{k_{\text{B}}} - \frac{1}{k_{\text{B}}} \frac{\partial S_{\text{hb}}}{\partial E} E + \phi(E^2)\right), \quad (2.51)$$

となるが,

$$\frac{\partial E}{\partial S_{\text{hb}}} = T, \quad (2.52)$$

を用いると,

$$W_{\text{tot}}(E) = W(E) \exp\left(\frac{S_{\text{hb}}(E_{\text{tot}})}{k_{\text{B}}}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} + \phi(E^2)\right), \quad (2.53)$$

となる. ここで,  $E$  による項は,  $\exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right)$  のみであることがわかる. つまり, 温度  $T$  の熱浴と接している系がエネルギー  $E$  を持つ状態数は

$$W(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2.54)$$

とすることができる. このような統計集団をカノニカル分布 (canonical distribution) と呼ぶ.

これを用いると温度  $T$  の熱浴に接している系について, ある物理量  $\Xi$  が微視状態  $\xi$  により決まり, その微視状態のエネルギーが  $E(\xi)$  と書けたとすると,  $\Xi$  の期待値は

$$\langle \Xi \rangle = \frac{\int \Xi(\xi) \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi}{\int \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi}, \quad (2.55)$$

と書ける. 今,  $\Xi$  としてエネルギー  $E$  をとると,

$$U = \langle E \rangle = \frac{\int E(\xi) \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi}{\int \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi} = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{k_{\text{B}}T}\right)} \ln \left( \int \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi \right), \quad (2.56)$$

とできる. ここで,

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\xi, \quad (2.57)$$

$$\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T}, \quad (2.58)$$

とおくと,

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (2.59)$$

と簡単に書ける. この  $Z$  のことを分配関数 (partition function) と呼ぶ. また, ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  との間に

$$F = -k_{\text{B}}T \ln Z, \quad (2.60)$$

の関係があることも熱力学の関係式を用いれば示すことができる. 粒子の出入りがある場合などについても同様の枠組みで議論ができ, 平衡系に関しては, 現象論的に発展してきた熱力学は, 等重率の原理とエルゴード仮説を認めると, 分子の集合として考えることで分子レベルから導くことができる.

## 第3章 非平衡系

### 3.1 平衡と非平衡

これまで、平衡系を仮定して、そこで成立する熱力学や統計力学について解説した。もちろんエントロピーを考える際などは、時間変化などを意識しているので完全な平衡系ではないが、これまでの扱いは平衡系として成立する条件を求めるものであった。

それでは、非平衡系とはどのような系であるかということ、文字通り「熱平衡系ではない系」である。一般的に考えると、熱平衡にある状態のほうが珍しく大抵の系は非平衡系であると言える。たとえば、地球全体も非平衡系であるし、生物の体、細胞もそうである。砂糖が溶けきっていないコーヒーも非平衡なら、冷めつつある味噌汁もそうである。しかし、一般化すればするほど取り扱いが難しくなる。そこで、まだ単純に考えられる系として温度勾配や濃度勾配、圧力勾配がある系やずり応力が働いている系などがよく題材として取り上げられる。非平衡系を取り扱う際に最も問題となるのは、熱力学で定義できたような巨視的変数が厳密には定義できないところである。しかしながら、局所的にも熱力学変数が定義できないような系を扱うのは非常に困難であるため、局所的に見れば熱平衡状態に近いとして、熱力学変数つまり、温度や圧力、濃度などを近似的に定義して考えることが多い。

### 3.2 非平衡系の分類

局所平衡を仮定し、熱力学変数が近似的に定義できると仮定したとき、非平衡系はその振る舞いによっていくつかの系に分類することができる。このような分類をすることにより、その系を物理的に考察したいとき、どのように取り扱えばよいか分かるため重要である。

#### i. 緩和過程 (relaxation)

系が非平衡状態にあるが平衡状態に戻ろうとする過程。考えている系が孤立系であるか、あるいは1つの熱浴(粒子浴)と接しており、初期状態は非平衡である場合にこのような緩和過程であることがとらえることができる。この場合必ず無限大の時間がたつと系は平衡状態へと移る。このような緩和過程については、孤立系であればエントロピーが最大の状態に向かって変化する、等温等圧系であればギブス(Gibbs)の自由エネルギーが最小の状態に向かって変化するなどと考えることもできる<sup>1</sup>。

<sup>1</sup>どのように変化していくかは言えない。ただし、最も速くエントロピーが増大する、あるいは最も速くギブスの自由エネルギーが減少するように変化する、と仮定することもできる。線形緩和過程の場合であるとそれが正しいことが示される。

### i-a. 線形緩和過程

平衡からのずれの大きさと平衡へと戻る速度が比例すると仮定できるような過程のこと。系の状態が平衡からあまりずれていないときにはこのような取り扱いが可能になる。方程式的には線形の方程式として記述できるため数学的な扱いは非常に簡単になる。

例として、温度  $T$  の系を温度  $T_0$  の熱浴に接触させたときが考えられる。

$$\frac{dT}{dt} \propto (T_0 - T). \quad (3.1)$$

上式において比例係数を  $k$  として、微分方程式を解くと

$$T(t) = T_0 + [T(0) - T_0] e^{-kt}, \quad (3.2)$$

が得られる。

またこのような線形緩和を仮定することにより、「揺動散逸定理」(Fluctuation-dissipation theorem) が成立することも知られている。これは、系が平衡へと線形緩和していく緩和の仕方と、常に系が平衡の周りで揺らいでいる揺らぎ方とに関係があることを示すものである [4, 6, 7]。

### i-b. 非線形緩和過程

平衡からのずれが大きいつき、ずれの大きさと平衡に戻るスピード (緩和のスピード) が比例しなくなる (非線形)。このような条件のもとでは、系がどのように振る舞うのかについて画一的な議論ができなくなる。各系においては、その系の内部構造 (内部自由度) などを考慮しつつ個別に議論するしかない。その途中である種の秩序構造を作るような現象もあり、そのような現象に関しては、それぞれの系についての数理モデルが構築され研究されてきている。たとえば結晶成長時のパターンなどがこの非線形緩和過程にあたる。

## ii. 非平衡開放系 (Nonequilibrium open systems)

2つ以上の熱浴や粒子浴に接触しているような系を考える。もちろんその熱浴や粒子浴は互いに平衡ではないとする (つまり温度の異なる熱浴に接する)。このとき、考えている系には常にエネルギー (熱浴の場合) や粒子 (粒子浴の場合) の流入、流出がある状態が実現される。このような系のことを非平衡開放系と呼ぶ。あるいはプリゴジン (Prigogine) が名付けたように散逸系 (dissipative systems) とも呼ぶ場合もある [8]。

### ii-a. 非平衡定常状態

非平衡開放系において、温度や濃度、圧力の勾配が定常的に存在していたり、ずり応力の分布が定常的に存在しているとき非平衡定常状態と呼ぶ。ただし、その分布に時間変化がない場合に限る。このような状態が実現する際には、プリゴジンらが提唱した「エントロピー生成速度最小の原理」などの概念が適用できる [8, 9]。

たとえば、図 3.1 のように高温の熱浴と低温の熱浴に接している系を考えると、系の内部では高温熱浴と接している部分から低温熱浴に接している部分に向かって常に熱流が存在する。局所平衡を仮定すると、温度が定義できるが、温度は系の場所によって異なる。ただし、時間的には変化しないことが特徴である。



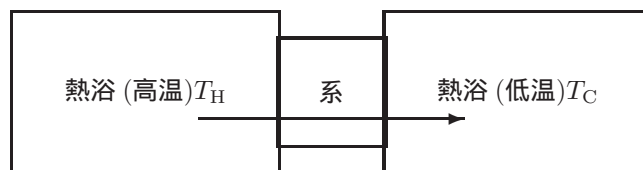


図 3.1: 非平衡定常状態の概念図．たとえば，高温熱浴と低温熱浴に接している場合，定常的な温度勾配ができる場合がある．このような系は非平衡定常状態にあると考えられる．

#### ii-b. 非平衡非定常状態

非平衡定常状態と同じく，2つ以上の熱浴や粒子浴と接しており，それらとの間でエネルギーや粒子の流入，流出があるような系を考える．ii-a. では，局所平衡を仮定した時に定義できる巨視的変数，つまり温度や濃度などの分布が時間変化しない状況であったが，そのような変数の分布が時間的に変化する状況も考えられる．このような系のことを非平衡非定常状態と呼ぶ．このような系に関しては，なかなか理論的に議論することは難しい．しかしながら，非平衡条件下で興味深い現象は大抵この状況で起こることが多い．そこで，それぞれの系に関して，その内部構造の時間変化などを議論して，そこから現象のメカニズムを議論する機会が多い．後に示すようなペロソフ-ジャボチンスキー (Belousov-Zhabotinsky) 反応 (BZ 反応) に見られるパターンなどもこの状態に分類できる<sup>2</sup>．

### 3.3 非平衡系の取り扱い方

上で見てきたように非平衡系の取り扱い方はさまざまである．平衡系で構築されているような完成された物理学の枠組みは，非平衡系においてはまだ完成されていない．平衡からのずれと平衡への緩和が比例するような線形非平衡の領域はともかくとして，そうではない系に関しては，現在さまざまなアプローチにより研究が進められている．今回はそのような中でも，主に局所的な熱力学量や系を特徴づける変数に着目して，微分方程式として系を記述し，その方程式を解析することによって系の特徴を調べる手法を紹介する．このような手法は，物理学がモデルを示唆し，数学がその解の特徴について解析するといったように物理学と数学がうまく協働して発展してきた一例であると言えるであろう．

<sup>2</sup>もちろん生物もこのような系であると考えられる．このことを量子力学で有名なシュレーディンガー (Schrödinger) は彼の著書「What is life?」[10]の中で，生命たる所以として「生命が「負のエントロピーを取り入れる」ことによって無秩序化を防いでいるからである」と著している．

## 第4章 非平衡系の数理モデル化

### 4.1 時間発展する系

#### 4.1.1 化学反応と時間変化

まずは、空間的な勾配がなく、時間的に変化するような系についてのみ考えてみよう。今、化学反応が起こり、物質の濃度が時間的に変化するような系を考えよう。一般的に化学反応が起こっている場合、その濃度変化は気体分子運動論と同様にして考えることができる。このようにして出てきた法則を質量作用の法則と呼ぶ。

仮に次のような化学反応式であらわされるような化学反応があったとしよう。



正反応(→)の反応速度を  $k_+$ 、逆反応(←)の反応速度を  $k_-$  とおくと

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_+[A][B] + k_-[C]^2, \quad (4.2)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_+[A][B] + k_-[C]^2, \quad (4.3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_+[A][B] - k_-[C]^2, \quad (4.4)$$

という微分方程式が成り立つ。ここで、たとえば  $[A]$  は A の濃度を表わす。これは、たとえば A 分子と B 分子が反応する化学反応の速度は、A 分子と B 分子が衝突する確率に比例することによって思われる。二種類の分子の衝突確率は、系が空間的に一様であると仮定すると、それぞれの濃度の積に比例する。このことは、分子を粒だと考えて衝突の確率を計算すれば簡単に示すことができる。このようにすれば、自然に非線形項が単一の系のダイナミクスの中に導入される。

#### 4.1.2 力学系

上で示した化学反応系は、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$  を時間  $t$  に依存した変数と考えると、

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

としたとき、

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{u}), \quad (4.6)$$

という形の微分方程式として表わされる。このような微分方程式であらわされるような系のことを「力学系 (dynamical systems)」と呼ぶ。一般的には力学系とは、

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{u}, t), \quad (4.7)$$

という微分方程式で書かれるような系のことをさし、特に  $F(u, t)$  に  $t$  に関する時間依存性がない場合（化学反応系の場合もそれに当たる）は「自律力学系」と呼ばれる。この場合には、 $u$  の時間発展が  $u$  により完全に決められることを意味している。

力学系の例としては、化学反応系以外にも数多くあげることができる。たとえば、物理でよく扱われる単振動

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (4.8)$$

( $m$  は質量,  $k$  はバネ定数) も

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad (4.9)$$

とおくと、

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ -\frac{k}{m}x \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

となるので、自律系の力学系であるし、もっと数多くの質点が相互作用し合っている系であっても、その相互作用がそれぞれの位置や速度の関数として書ける限り、全体としては力学系となっている。

### 4.1.3 力学系の挙動

このような自律力学系はどのような挙動をすることが考えられるであろうか？ このような微分方程式の解を考える際には、初期条件を与える必要がある。しかし、系の挙動としては、十分時間がたったときには初期条件による影響がなくなっている場合が多い。そこで、十分時間がたったときにどのような挙動をするかを考えることにする。

このような力学系の挙動を考える際に重要となってくるのが不変多様体の考え方である。今、 $N$  変数の力学系を考えると、ある時間の系の状態は  $N$  次元の空間の中の 1 点で表わされる。時間が進むにつれこの点は  $N$  次元の空間の中を移動していくので、ある初期条件から発展する解は、 $N$  次元空間の中を動いていくことになる。今は、解が発散することはないとしよう。十分に時間がたった時、解軌道はある一点に収束していくことがある。あるいは、ある周期軌道（リミットサイクル (limit cycle; 極限軌道) と呼ぶ）に収束していくこともあるし、 $N$  が 3 以上のときには、軌道はドーナツ状の面（トーラス (torus)）に収束していったり、ストレンジアトラクターあるいはカオスアトラクターと呼ばれる集合に収束していくこともある。一点に収束するとき系は、定常状態に収束していくし、周期軌道に収束するときには系は振動を続ける。トーラスに収束するときには準周期的な運動を呈し、ストレンジアトラクターに収束するときには系は「カオス (chaos)」と呼ばれる状態になる。

もちろん、初期条件によって異なる点に収束していったり、ある初期条件からはじめたときにはある 1 点に、異なる初期条件からはじめたときには周期軌道に収束するなどということもありうる。一般的に初期条件によって異なる点または軌道に収束するとき、その系は「双安定 (bistable)」であるという。

ここでは簡単のため 2 変数以下の場合のみを考えてみよう。2 変数の場合には、時間が十分たったときに無限大に発散しないときには、一点に収束するか、周期軌道に収束するかのどちらかしかないことが示される。

## 1 次元の力学系

1 次元の自律力学系は

$$\frac{dx}{dt} = F(x), \quad (4.11)$$

と書ける．物理的に考えると，速度が位置によって決まるといえる．たとえば，粘性が非常に大きい時のポテンシャル中での運動はこのような方程式で書ける．

この挙動を調べるためには，固定点，つまり，

$$\frac{dx}{dt} = F(x) = 0, \quad (4.12)$$

となる点の安定性を議論する．

今，固定点を  $x = x_0$  であるとする． $x = x_0 + \Delta x$  において元の式に代入することを考える．

$$\frac{d}{dt}(x_0 + \Delta x) = F(x_0 + \Delta x), \quad (4.13)$$

より，左辺，右辺それぞれを計算すると，

$$\text{(左辺)} = \frac{d\Delta x}{dt}, \quad (4.14)$$

$$\text{(右辺)} = F(x_0) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=x_0} \Delta x + o(\Delta x^2). \quad (4.15)$$

$x = x_0$  が固定点であることから  $F(x_0) = 0$  なので

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=x_0} \Delta x, \quad (4.16)$$

となる． $\Delta x$  の初期値を  $\Delta x_0$  として解くと，

$$\Delta x = \Delta x_0 \exp(at), \quad (4.17)$$

ただし，

$$a = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=x_0}. \quad (4.18)$$

これより，

$$a = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=x_0} \leq 0, \quad (4.19)$$

なら安定で，

$$a = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=x_0} > 0, \quad (4.20)$$

なら不安定であることがわかる．

1 次元のときはもっと簡単に図 4.1 のように考えることもできる．

一般的に  $F(x)$  が非線形関数の場合，固定点は一つとは限らない．そのため，安定な点が複数ある状態 (双安定状態) となる可能性がある．

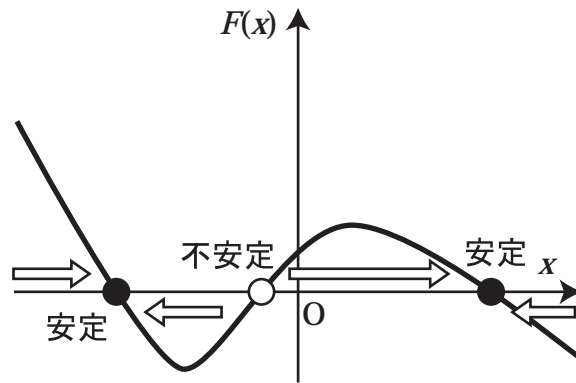


図 4.1: 横軸に  $x$ , 縦軸に  $\frac{dx}{dt}$  をとったグラフ.  $x$  軸との交点が固定点となり,  $x$  軸より上にあるときには  $x$  は増加し,  $x$  軸より下にあるときには  $x$  は減少することから固定点の安定性がわかる.

### リミットサイクル振動

次に, 周期的な軌道に収束するような例をあげる. 以下に示すのはスチュアート-ランダウ (Stuart-Landau) 方程式と呼ばれる力学系で

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x - \omega y - (x^2 + y^2)x, \quad (4.21)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha y + \omega x - (x^2 + y^2)y, \quad (4.22)$$

(ただしここでは,  $\alpha > 0$  とする.) と書ける<sup>1</sup>.

より理解しやすいように変数変換する. すなわち,

$$x = r \cos \theta, \quad (4.27)$$

$$y = r \sin \theta, \quad (4.28)$$

あるいは,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (4.29)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \quad (4.30)$$

とにおいて,

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{dy}{dt}$$

<sup>1</sup>実際に, もっとも一般的には

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x - \omega y - (x^2 + y^2)(x - \beta y), \quad (4.23)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha y + \omega x - (x^2 + y^2)(y + \beta x), \quad (4.24)$$

と書ける. この場合, 極座標で表すと

$$\frac{dr}{dt} = \alpha r - r^3, \quad (4.25)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega - \beta r^2, \quad (4.26)$$

となる.

$$\begin{aligned}
&= \cos \theta [\alpha r \cos \theta - \omega r \sin \theta - r^2 r \cos \theta] + \sin \theta [\alpha r \sin \theta + \omega r \cos \theta - r^2 r \sin \theta] \\
&= \alpha r - r^3,
\end{aligned} \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta}{dt} &= \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{dy}{dt} \\
&= -\frac{\sin \theta}{r} [\alpha r \cos \theta - \omega r \sin \theta - r^2 r \cos \theta] + \frac{\cos \theta}{r} [\alpha r \sin \theta + \omega r \cos \theta - r^2 r \sin \theta] \\
&= \omega,
\end{aligned} \tag{4.32}$$

とできる。

ここで  $\alpha > 0$  を仮定していたが、実際のスチュアート-ランダウ方程式はそれを仮定しない。 $\alpha$  の正負により、リミットサイクルの有無が変わる。このようにあるパラメータを変化させることで系の挙動が質的に変わる現象を分岐 (bifurcation) と呼び、分岐を起こす点 (分岐点) の周りで力学系を展開することにより、系の性質を調べる手法が開発されている。ここでは詳しく述べないが、詳しくは [11, 12] などを参照のこと。

このようにリミットサイクル振動をするような系は互いに結合させたり、環境を周期的変化させることによって、位相がそろそろなどさまざまな面白い現象が知られている<sup>2</sup>。また、生物の体内時計や心拍などもこのような特徴を示すなどということも知られている。このような相互作用に関する多くの研究が数学、物理学の分野で広く行われているが、ここでは詳しくは触れない。詳しくは参考文献 [13, 14, 15] を参照のこと。

## 4.2 空間的に広がりのある系

前節では、空間的な広がりはいっさい考えず、考慮している変数の時間的な変化のみに着目していた。それに対して本節では、各点で時間変化するようなダイナミクスを持つ要素が空間的に広がっているときにどのように扱えるかについて議論する。まずはじめに、空間的な広がりがある時に、分子はどのような挙動を示すのかを議論し、分子の拡散について述べる。その後、その結果に基づいて反応拡散系の枠組みについて解説する。

### 4.2.1 ランダムウォークとブラウン運動

1827年、ブラウン (Brown) が水に浮かべた花粉由来の粒子<sup>3</sup>の運動を発見を報告した。はじめ、ブラウンはその“花粉”が生き物由来の物質であるため、動き回るのだろうと考えたのであるが、実は花粉由来の粒子でなくても、ほぼ花粉と同じくらいの大きさのものであれば、水面でフラフラと動くことを見出した。この運動はブラウン運動と名付けられたが、その原因は、粒子にさまざまな方向から水分子が衝突することによると言われている。

このブラウン運動を数式で表すためにさまざまなやり方が考えられた。ここではそのうちのいくつかの方法を紹介する。まずは、非常にシンプルに空間と時間を離散化して考える方法である。このモデルのことをランダムウォーク (random walk) と呼ぶ<sup>4</sup>。

<sup>2</sup>引き込み現象 (entrainment)、あるいは同期現象 (synchronization) と呼ばれる。

<sup>3</sup>ブラウンは当初「花粉」を観察したと報告していたが、実際には花粉に含まれるもっと微細な粒子の運動を見ていたそうである。

<sup>4</sup>日本語では酔歩と訳される。酔っばらって歩くときに右に左にと不規則な歩調になるからだということである。

ここでは、1次元で考えることにする。時間も離散化するので、時刻  $i$  での位置を  $x_i$  とおいて

$$x_{i+1} = \begin{cases} x_i + 1 & \left( \text{確率 } \frac{1}{2} \right), \\ x_i - 1 & \left( \text{確率 } \frac{1}{2} \right), \end{cases} \quad (4.33)$$

あるいは

$$x_{i+1} = x_i + \xi_i, \quad (4.34)$$

$$\xi_i = \begin{cases} 1 & \left( \text{確率 } \frac{1}{2} \right), \\ -1 & \left( \text{確率 } \frac{1}{2} \right), \end{cases} \quad (4.35)$$

と書ける。初期値は  $x_0 = 0$  であるとすると、

$$x_n = \sum_{i=0}^{n-1} \xi_i, \quad (4.36)$$

ここで、確率的な過程を含むので、平均値で議論することにする。 $\langle x_i \rangle$  は、確率的な過程についての  $x_i$  の平均である。

$$\langle \xi_i \rangle = \frac{1}{2} \times 1 + \frac{1}{2} \times (-1) = 0, \quad (4.37)$$

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (4.38)$$

で<sup>5</sup>あることを考慮すると

$$\langle x_n \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^{n-1} \xi_i \right\rangle = \sum_{i=0}^{n-1} \langle \xi_i \rangle = 0, \quad (4.40)$$

$$\langle x_n^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=0}^{n-1} \xi_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=0}^{n-1} \xi_i \sum_{j=0}^{n-1} \xi_j \right\rangle = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \langle \xi_i \xi_j \rangle = n, \quad (4.41)$$

と導ける。このことは、時刻  $n$  だけたったとき、初めの位置から  $\sqrt{n}$  に比例して離れていくことを意味している。

ランダムウォークでは時間と空間を離散化して考えていた。その議論を空間と時間を連続化することを試みる。まずはここまでの議論を確率分布として表記する。 $P(n, t)$  を時刻  $i$  に粒子がサイト  $n$  にいる確率として

$$P(n, i+1) = \frac{1}{2} [P(n+1, i) + P(n-1, i)]. \quad (4.42)$$

これを

$$P(n, i+1) - P(n, i) = \frac{1}{2} [P(n+1, i) + P(n-1, i) - 2P(n, i)], \quad (4.43)$$

と変形し、この方程式をもとに、連続表記を考える。 $i+1 \rightarrow t+\Delta t$ ,  $i \rightarrow t$ ,  $n \rightarrow x$ ,  $n+1 \rightarrow x+\Delta x$ ,  $n-1 \rightarrow x-\Delta x$  として、

$$P(x, t+\Delta t) - P(x, t) = \frac{1}{2} [P(x+\Delta x, t) + P(x-\Delta x, t) - 2P(x, t)]. \quad (4.44)$$

<sup>5</sup>すなわち、 $\xi_i$  と  $\xi_j$  は  $i \neq j$  のときは相関がない。ここで、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタ (Kronecker delta) であり、

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (\text{if } i = j), \\ 0 & (\text{if } i \neq j), \end{cases} \quad (4.39)$$

を満たす。

これより,

$$\frac{P(x, t + \Delta t) - P(x, t)}{\Delta t} = \frac{2(\Delta x)^2}{\Delta t} \frac{P(x + \Delta x, t) + P(x - \Delta x, t) - 2P(x, t)}{(\Delta x)^2}, \quad (4.45)$$

とできる．ここで,  $\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$  を一定 (=  $C$ ) に保ったまま,  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\Delta t \rightarrow 0$  とすると,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{C}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right) = \frac{C}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (4.46)$$

という存在確率の時間発展に関する方程式が得られる．ここで, 多くの粒子が独立に動いており, この粒子が十分多くあるとすれば, ある体積中に含まれる粒子数として濃度が定義できる．つまり, 各位置での濃度が定義できる．このようなことを仮定すると, 濃度  $u$  は粒子数  $N$  を使って,  $u = NP$  と書くことができる．つまり, 濃度  $u$  について

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (4.47)$$

が成立することがわかる．この方程式は, 拡散方程式 (diffusion equation) と呼ばれ, 比例係数  $D$  は拡散係数 (diffusion coefficient; diffusion constant) と呼ぶ．これは, [長さ<sup>2</sup>/時間] の次元をもつ ( $D = C/2$ ) ．

ここまでは 1 次元で議論していたが, 多次元の場合でも同じような議論により

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \nabla^2 u, \quad (4.48)$$

とできる．ここで,  $\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  はラプラシアン (Laplacian) である (最後の等式は 3 次元の場合) ．

拡散方程式は, このようなランダムウォークから導く以外にもさまざまな方法がある．ここでは, もうひとつの方法を紹介する<sup>6</sup> ．

拡散過程のみを考えれば物質の量は時間的に変化しない．そのため, ある場所での濃度を  $u$  とすると保存の式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (4.51)$$

が成立する．ここで,  $\mathbf{J}$  は物質の流れである．濃度差が小さい時には物質の流れが濃度差に比例する<sup>7</sup> とすれば, 比例係数を  $D$  として

$$\mathbf{J} = -D \nabla u, \quad (4.52)$$

と書ける．これらをまとめると,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla (D \nabla u) = D \nabla^2 u, \quad (4.53)$$

<sup>6</sup>ブラウン運動に対する確率微分方程式 (ランジュバン (Langevin) 方程式)

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \xi(t), \quad (4.49)$$

(ただし,  $m$  は質量,  $\gamma$  は抵抗係数,  $\xi(t)$  はランダムなノイズ) から確率分布の方程式 (フォッカー-プランク (Fokker-Planck) 方程式)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x_i} D_i^{(1)}(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{ij}^{(2)}(\mathbf{x}, t) \right] P, \quad (4.50)$$

(ただし,  $D^{(1)}$ ,  $D^{(2)}$  はクラマース-モヤル係数 (Kramers-Moyal coefficients) を導き, その特殊な場合として拡散方程式を導くやり方もある [16] ．

<sup>7</sup>この関係はフィック (Fick) の法則と呼ばれる．これと同様に熱流が温度差に比例するという関係はフーリエ (Fourier) の法則として知られている．



と書くことができ、拡散方程式が得られる。ただし、最後の等号は  $D$  が定数の場合のみ成立することに注意。

次に、1次元での拡散方程式の解を「グリーン関数 (Green function) の方法」を使って求める。拡散方程式については、初期値  $u(x, t = 0) = u_0(x)$  を与え、その後の時間の時間発展をみる (初期値問題) 場合が多い。もちろん空間的な境界条件を付加することもあるが、今回は空間的には  $x \rightarrow \pm\infty$  で  $u \rightarrow 0$ 、 $\frac{du}{dx} \rightarrow 0$  を仮定することとする。

仮に

$$u(x, t = 0) = \delta(x) \quad (4.54)$$

の時の解  $G(x, t)$  が求められたとする<sup>8</sup>。このとき、任意の初期値  $u(x, t = 0) = u_0(x)$  からの解は、

$$u(x, t) = \int dx' G(x - x', t) u_0(x'), \quad (4.58)$$

と書ける<sup>9</sup>。

そこで、 $G(x, t)$  を求めてみる。ここでは、フーリエ変換 (Fourier Transform) を用いて解を求める。

$$\frac{\partial G(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 G(x, t)}{\partial x^2}, \quad (4.61)$$

$$G(x, t = 0) = \delta(x), \quad (4.62)$$

を解くため、まずは、 $G(x, t)$  の空間に関するフーリエ変換を考える。つまり、

$$\tilde{G}(k, t) = \int dx G(x, t) \exp(ikx), \quad (4.63)$$

このとき、初期条件は、

$$\tilde{G}(k, t = 0) = \int dx G(x, t = 0) \exp(ikx) = \int dx \delta(x) \exp(ikx) = 1, \quad (4.64)$$

---

<sup>8</sup> $\delta(x)$  はディラック (Dirac) のデルタ関数と呼ぶ超関数である。次のような性質を示すことが知られている。

$$f(x) = \int dx' f(x') \delta(x - x'), \quad (4.55)$$

$$\delta(x) = \delta(-x). \quad (4.56)$$

また、フーリエ変換によって

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{ikx}, \quad (4.57)$$

とも書ける。

<sup>9</sup>なぜなら、 $t = 0$  では、

$$u(x, t = 0) = \int dx' \delta(x - x') u_0(x') = u_0(x), \quad (4.59)$$

となり、初期条件を満たす。また、

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int dx' G(x - x', t) u_0(x') \\ &= \int dx' \frac{\partial G(x - x', t)}{\partial t} u_0(x') \\ &= \int dx' D \frac{\partial^2 G(x - x', t)}{\partial x^2} u_0(x') \\ &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int dx' G(x - x', t) u_0(x') \\ &= D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (4.60)$$

よって、 $G(x, t)$  が求めれば、任意の初期値  $u(x, t = 0) = u_0(x)$  からの解が求められることがわかる。

となる．また，

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{G}(k, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int dx \exp(ikx) G(x, t) \\
&= \int dx \exp(ikx) D \frac{\partial^2 G(x, t)}{\partial x^2} \\
&= D \int dx \exp(ikx) \frac{1}{2\pi} \int dk' (-k'^2) \exp(-ik'x) \tilde{G}(k', t) \\
&= -D \int dx \int dk' k'^2 \exp(i(k - k')x) \frac{1}{2\pi} \tilde{G}(k', t) \\
&= -D \int dk' k'^2 \tilde{G}(k', t) \delta(k' - k) \\
&= -D k^2 \tilde{G}(k, t)
\end{aligned} \tag{4.65}$$

ただし，

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int dx \exp(-ikx), \tag{4.66}$$

を用いた． $t$ に関する常微分方程式になるので，これを先に求めた初期条件のもとで解くと，

$$\tilde{G}(k, t) = \exp(-Dk^2 t), \tag{4.67}$$

が得られる．よって， $G(x, t)$ は逆フーリエ変換することにより

$$\begin{aligned}
G(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int dk \exp(-ikx) \exp(-Dk^2 t) \\
&= \frac{1}{2\pi} \int dk \exp \left[ -Dt \left( k + \frac{ix}{2Dt} \right)^2 - \frac{x^2}{4Dt} \right]
\end{aligned} \tag{4.68}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right) \tag{4.69}$$

ただし，ここでガウス (Gauss) 積分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \tag{4.70}$$

を用いた<sup>10</sup>．

このグリーン関数の形より，デルタ関数的な初期値から時間発展させると，濃度 (確率分布) はガウス (Gauss) 分布に従い， $t \rightarrow \infty$ の極限で，一様分布  $u \rightarrow 0$ に近づくことが言える．また，分布は  $x = 0$ に関して対称で，平均，分散は以下のように求められる．

<sup>10</sup>ガウス積分は，

$$\begin{aligned}
\left[ \int dx \exp(-ax^2) \right]^2 &= \int dx \exp(-ax^2) \int dy \exp(-ay^2) \\
&= \int dx \int dy \exp[-a(x^2 + y^2)] \\
&= \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\theta \exp(-ar^2) \\
&= 2\pi \int_0^\infty r \exp(-ar^2) \\
&= 2\pi \left[ \frac{1}{2a} \exp(-ar^2) \right]_0^\infty \\
&= \frac{\pi}{a},
\end{aligned} \tag{4.71}$$

平均については，

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x G(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = 0. \quad (4.74)$$

(これは，分布が  $x$  の偶関数であるのに対して， $x$  をかけることで奇関数になるため)

分散については，

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 G(x, t) = 2Dt. \quad (4.75)$$

ただし，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \exp(-ax^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad (4.76)$$

を用いた<sup>11</sup>．分散が時間に比例するということは，標準偏差が時間の平方根に比例することを示しており，これは，ランダムウォークで離散的に計算した結果と一致している．

#### 4.2.2 反応拡散系

前節で議論したように空間的な広がりがあるとき，分子は拡散する．局所的には安定点に落ち着いたり，振動したり，双安定系であったりとさまざまな特徴を持つ要素が，拡散的に結合されているとき，どのように数学的に表現できるだろうか？ 今，局所的なダイナミクスが

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{u}), \quad (4.79)$$

と書けたとしよう．まずは単純な場合として，そのような系が 2 つ結合した場合を考える．それぞれの系を表わす変数の組を  $\mathbf{u}_i$  ( $i = 1, 2$ ) とすると，

$$\frac{d\mathbf{u}_1}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{u}_1) + K(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1), \quad (4.80)$$

$$\frac{d\mathbf{u}_2}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{u}_2) + K(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2), \quad (4.81)$$

と書くことができる．ただし， $K$  は対角行列であり，それぞれの系の間の拡散的なつながりの強さを表わす．

より求められる．また， $b$  が実数のときには  $x = x' - b$  の変数変換により

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ax^2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \exp[-a(x' - b)^2] = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (4.72)$$

となる．また， $b$  が複素数のときには，実軸と  $z = \Im(b)$ ，この 2 直線を実軸の正，負の無限大で結ぶ線分で囲まれた複素積分を考えることにより，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ax^2) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \exp[-a(x' - b)^2] = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (4.73)$$

が得られる．その囲まれた領域には特異点はなく，しかも，無限遠で結ぶ 2 つの線分の積分への寄与は 0 に収束するからである．

<sup>11</sup>ガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (4.77)$$

の両辺を  $a$  で微分して，

$$-x^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-ax^2) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad (4.78)$$

となることより得られる．

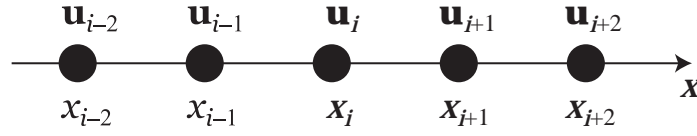


図 4.2: 局所的なダイナミクスを持つ系が 1 次元的に結合した系の模式図 .

このような系が図 4.2 のように 1 次元的に結合した系を考えると ,

$$\frac{du_i}{dt} = f(u_i) + K(u_{i+1} - u_i) + K(u_{i-1} - u_i), \quad (4.82)$$

と表わすことができる .

隣との間隔を  $\Delta x$  , として ,  $u_{i+1}$  ,  $u_{i-1}$  を  $u_i$  のまわりで展開すると

$$u_{i+1} = u_i + \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_i} \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} \Delta x^2 + o(\Delta x^3), \quad (4.83)$$

$$u_{i-1} = u_i - \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_i} \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} \Delta x^2 + o(\Delta x^3). \quad (4.84)$$

ただし ,  $u_i$  がある点の  $x$  座標を  $x_i$  と表わしたこれらを代入すると

$$\frac{du_i}{dt} = f(u_i) + K\Delta x^2 \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{x=x_i}. \quad (4.85)$$

$u_i$  を  $u$  と ,  $K\Delta x^2$  を  $D$  と書きなおして ,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (4.86)$$

このような方程式を反応拡散方程式 (reaction-diffusion equation) と呼ぶ .

もちろん , 反応拡散方程式は , 変数の時間変化が , 局所的な化学反応による変化と , 拡散による物質の流入入によるものだと考えることによって ,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D\nabla^2 u, \quad (4.87)$$

とすることもできる .

### 4.2.3 チューリングパターン

ここでは , 反応拡散系のパターン形成の中でも , 非常に有名なチューリングパターン [17, 18](Turing pattern) について簡単に解説する . チューリングパターンとはチューリング不安定性によって現れるパターンのことで , i) 局所的な反応のみを考えた場合 , 安定な固定点があり , かつ , ii) その系に拡散を加えたときにはじめて不安定になる場合を指す .

チューリング不安定性を起こす系の例

たとえば以下のような方程式であらわされる反応拡散系を考える .

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = -u^3 + u - 4v + D_u \nabla^2 u \\ \frac{\partial v}{\partial t} = u - 3v + a + D_v \nabla^2 v \end{cases} \quad (4.88)$$

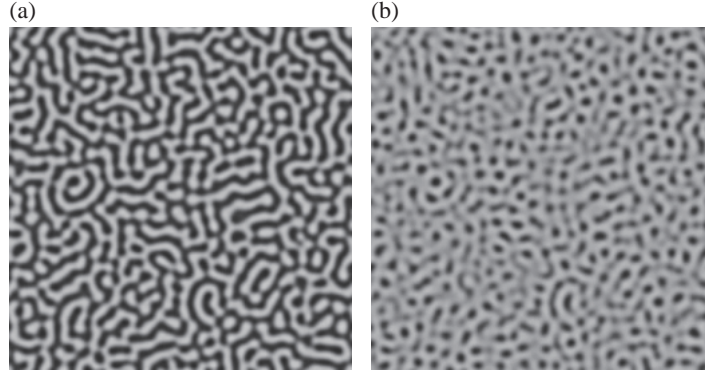


図 4.3: 数値計算により得られたチューリングパターン . (4.88) 式に基づいて数値計算を行った . (a)  $a = 0$  のとき , 縞模様のストライプパターンが見られる . (b)  $a = 0.05$  のとき , 水玉状のスポットパターンが見られる .  $D_u = 1$  ,  $D_v = 20$  と設定した .

解析的に考える際は  $a = 0$  として考える . 固定点は ,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0, \quad (4.89)$$

より ,

$$u = v = 0, \quad (4.90)$$

のみである . 拡散項がないとして , 固定点の周りで展開し安定性解析をすると

$$u = 0 + \Delta u, \quad (4.91)$$

$$v = 0 + \Delta v, \quad (4.92)$$

とにおいて ,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -4 \\ 1 & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{pmatrix} \equiv A \begin{pmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{pmatrix}, \quad (4.93)$$

となる .  $A$  の固有値を求めると ,

$$\lambda = -1, \quad (4.94)$$

となり , 固定点  $u = v = 0$  は安定である .

空間項 (拡散項) がある時について安定性を考える . 今は簡単のため , 1 次元で考え , 固定点まわりの摂動を正弦波の重ね合わせで考える . つまり ,

$$u = 0 + \int \Delta u(k) e^{ikx} dk, \quad (4.95)$$

$$v = 0 + \int \Delta v(k) e^{ikx} dk, \quad (4.96)$$

とにおいて , 元の方程式に代入すると

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Delta u(k)}{\partial t} e^{ikx} dk &= - \left( \int \Delta u(k) e^{ikx} dk \right)^3 + \int \Delta u(k) e^{ikx} dk \\ &\quad - 4 \int \Delta v(k) e^{ikx} dk + D_u \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int \Delta u(k) e^{ikx} dk, \end{aligned} \quad (4.97)$$

$\Delta u, \Delta v$  は微小なので,  $\left(\int \Delta u(k)e^{ikx} dk\right)^3$  の項は無視できる. また,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int \Delta u(k)e^{ikx} dk = - \int k^2 \Delta u(k)e^{ikx} dk, \quad (4.98)$$

とできるので, 上の式は

$$\int \left[ \frac{\partial \Delta u(k)}{\partial t} - \Delta u(k) + 4\Delta v(k) + D_u k^2 \Delta u(k) \right] e^{ikx} dk = 0, \quad (4.99)$$

と書きなおせる. すべての  $x$  についてこれが成立するには, 被積分関数が 0 でなければいけないので,

$$\frac{\partial \Delta u(k)}{\partial t} = (1 - D_u k^2) \Delta u(k) - 4\Delta v(k). \quad (4.100)$$

同様にして,

$$\frac{\partial \Delta v(k)}{\partial t} = \Delta u(k) - (-3 - D_v k^2) \Delta v(k). \quad (4.101)$$

まとめると,

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Delta u(k) \\ \Delta v(k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - D_u k^2 & -4 \\ 1 & -3 - D_v k^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta u(k) \\ \Delta v(k) \end{pmatrix} \equiv A \begin{pmatrix} \Delta u(k) \\ \Delta v(k) \end{pmatrix}. \quad (4.102)$$

この固定点が安定であるためには, すべての  $k$  について  $A$  の固有値の実部が 2 つとも負であればよい. 固有値は

$$\lambda^2 + (2 + (D_u + D_v)k^2)\lambda + (1 - D_u k^2)(-3 - D_v k^2) + 4 = 0, \quad (4.103)$$

の解である. 1 次の係数は常に正なので, すべての固有値の実部が 2 つとも負であるためには,

$$(1 - D_u k^2)(-3 - D_v k^2) + 4 > 0, \quad (4.104)$$

であればよい. 変形すると

$$\left(k^2 - \frac{D_v - 3D_u}{2D_u D_v}\right)^2 + \frac{4D_u D_v - (D_v - 3D_u)^2}{4(D_u D_v)^2} > 0, \quad (4.105)$$

となる.  $k^2$  が非負の値しかとれないことを考えると,  $D_v - 3D_u$  が負なら常に安定,  $D_v - 3D_u$  が正の時には  $4D_u D_v - (D_v - 3D_u)^2$  が正なら常に安定, 負なら不安定になるときがある, ということになる. よって,

$$-(D_v - D_u)(D_v - 9D_u) > 0. \quad (4.106)$$

今, 考慮すべきなのは,  $D_v - 3D_u > 0$  のときなので,  $D_v - D_u$  は常に正であるため

$$D_v - 9D_u < 0, \quad (4.107)$$

のとき安定, そうでなければ不安定であると言える. まとめると,  $D_v < 9D_u$  ならば安定,  $D_v > 9D_u$  ならば不安定になる  $k$  が存在することになる.  $D_v$  が  $9D_u$  に近い時に不安定化する波長は,

$$k^2 = \frac{D_v - 3D_u}{2D_u D_v}, \quad (4.108)$$

より,

$$k = \sqrt{\frac{1}{2D_u} - \frac{3}{2D_v}}, \quad (4.109)$$

と求められる. このようにチューリング不安定が起こった時には, ある波数のパターンが現れやすくなる. ただし, パラメータがチューリング不安定を起こす点よりもかなりずれているときには非線形効果が大きくなり, 今のような解析ではどの波数のパターンが現れてくるかは計算できない. 実際に数値計算すると, 図 4.3 のようなパターンが現れる.

## 第5章 実験系と数理モデル

### 5.1 Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応)

前述したように化学反応は一般的には、ある物質とある物質が反応して別の物質が生成して、それで終わることが多い。ところが、数種類の物質を混合することによって、反応溶液の色が周期的に振動するような反応が知られている。その一例として有名なものにペロソフ-ジャボチンスキー (Belousov-Zhabotinsky) 反応 (BZ 反応) がある。用いる化学物質には数通りの組み合わせがあり、その中でももっともよく知られている、鉄のフェナントロリン錯体を用いた BZ 反応においては、溶液の色が赤色と青色の間を周期的に変化する (図 5.1 参照)。

この BZ 反応は、ロシアの科学者、ペロソフが生物の代謝経路 (クエン酸回路/TCA 回路) を模倣した化学反応系を考案したところ、溶液の色が時間的に振動することを偶然発見したのが始まりである。ところが、この現象は当時の常識では考えられないことで、認められなかった。1964 年になって、同じくロシアのジャボチンスキーが追試を行い、この現象が正しいことを確認、さらに、1970 年頃には、この化学反応溶液を静かに置いておくと、同心円状のパターン (ダーツ等の的のように見えることからターゲットパターン (target pattern) と呼ばれる) が発見された [19]。二人の名前をとってこの反応はペロソフ-ジャボチンスキー反応と呼ばれる [20, 21, 22]。

当時、自発的に振動する化学反応系は他に知られていなかったため、化学的に素過程を考えることにより、BZ 反応のメカニズムを記述しようという試みが主に化学者たちによって行われてきた。1972 年に、フィール (Field)、ケロス (Körös)、ノイエス (Noyes) らは、BZ 反応の素過程を調べ、主には 10 のプロセスから成り立っていることを主張した [23]。これは、3 人の名前を取って、FKN モデルと呼ばれる。これらの素過程から、反応物、生成物、反応中間体に対する時間発展方程式が得られる。しかし、これらの式は非常に複雑である。そこで、速い速度過程を断熱的に消去、近似することにより、より少変数のモデルを構築することができる。

それらのうち、BZ 反応のモデル式として、広く使われているオレゴネーター (Oregonator) は、フィールド、ノイエスによって FKN モデルを簡略化することで提唱されたモデルであり、BZ 反応の振動を 2 つの準定常状態として記述する。それは、反応中間体である  $\text{HBrO}_2$  (臭素酸; 不安定で反応中間体としてしか存在しない) の多い状態と少ない状態に対応する。具体的には、次の 5 つの反応を考える。



ここで、A は  $\text{BrO}_3^-$  に、B は  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2$  に、P は  $\text{HOBr}$  に、X は  $\text{HBrO}_2$  に、Y は  $\text{Br}^-$  に、Z は酸化状態の触媒に対応する。また、 $h$  は、酸化状態の触媒 1 分子を消費する時に何分子の  $\text{Br}^-$  が生成されるかを表すパラメータ ( $h$  パラメータ) である。

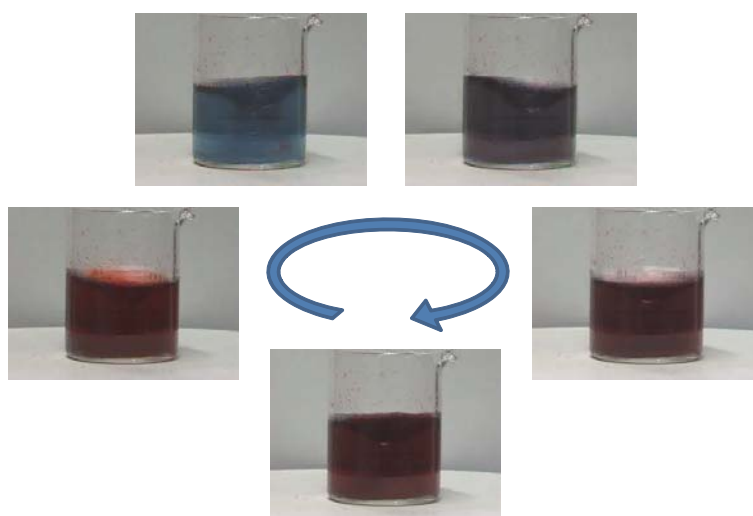


図 5.1: BZ 反応における溶液の色の周期的な時間変化．矢印の順に赤 青 紫 赤，と溶液の色は周期的に変化する．

この時に， $A$ ， $B$  の濃度変化は無視できると仮定して定数とすると， $X$ ， $Y$ ， $Z$  の 3 つの物質の濃度に関する微分方程式を書くことができる．

$$\frac{dX}{dt} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2, \quad (5.6)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + k_5BZ, \quad (5.7)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_3AX - k_5BZ. \quad (5.8)$$

ここで， $X$ ， $Y$ ， $Z$  の 3 変数の濃度をそれぞれ  $X$ ， $Y$ ， $Z$  で表した． $k_1 \sim k_5$  は，各反応 (5.1)~(5.5) の速度定数である．この連立常微分方程式を，3 変数オレゴネーターと呼ぶ [24]．

タイソン (Tyson) は速度定数の実験値から，3 変数オレゴネーターの無次元化を行った．このとき， $Y$  の時間変化は，他の 2 変数  $X$ ， $Z$  の時間変化と比べて速くなる．そのため， $Y$  を断熱消去，すなわち， $Y$  についての時間変化はないとし， $Y$  を  $X$  と  $Z$  の関数であると仮定すると，変数はさらに一つ減り，2 変数オレゴネーター (タイソンバージョン) が得られる [25]．2 変数オレゴネーターは，次のように記述される．(ここで， $X \rightarrow U$ ， $Z \rightarrow V$  と書き直した．)

$$\epsilon \frac{dU}{dt} = U(1 - U) - fV \frac{U - q}{U + q} \equiv f(U, V), \quad (5.9)$$

$$\frac{dV}{dt} = U - V \equiv g(U, V). \quad (5.10)$$

$U$  は  $\text{HBrO}_2$ ， $V$  は金属触媒の酸化状態 (鉄触媒であれば  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  (フェリイン (ferriin); 青色)，一方，還元状態であるフェロイン (ferroin) は赤色である．) の濃度に対応する．3 つのパラメータ  $f$ ， $q$ ， $\epsilon$  は，それぞれ，閾値，興奮性，無次元化した速度定数を表すパラメータである．方程式 (5.9)，(5.10) により記述される力学系は，これらのパラメータによって，1 つの安定固定点を持つ状態 (興奮性の状態) であるか，1 つの不安定固定点とリミットサイクルを持つ状態 (振動性の状態) であるかが変化する．



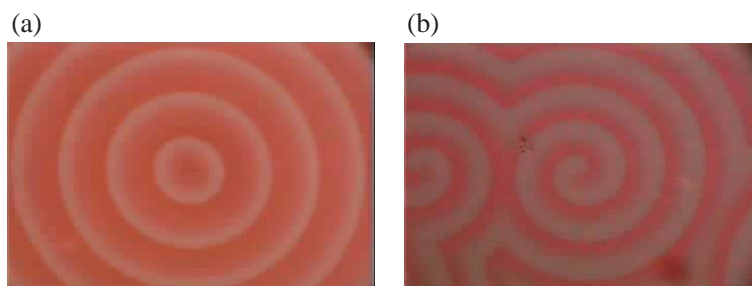


図 5.2: メンブレンフィルター (目の細かなる紙のようなもの) にしみ込ませた BZ 反応が示す自発的なパターン形成。(a) 同心円状のパターン。矢的的のように見えることからターゲットパターン (target pattern) ともいう。(b) 螺旋状のパターン (spiral pattern)。

化学物質の濃度が周期的な挙動を示すことは式の上から数学的に理解できるが、物質的にみるとどのようなことが起きているのだろうか？ 前の段落に書いた反応においては、赤色の状態では鉄の触媒が 2 価のイオンになっており、青色の状態では 3 価のイオンになっている。つまり、酸化反応や還元反応が起きているのである。普通に考えると酸化剤と還元剤が両方同時に入っていることは考えづらい。なぜならば、酸化剤と還元剤が同時に存在すれば、それらはお互いに酸化還元反応を起こしてしまうからである。ところが、この BZ 反応には、うまい仕組みが隠されている。それは、「自己触媒反応」と呼ばれる反応である。どういうことかということ、鉄触媒を酸化する反応は、その反応が起こることにより生成される物質が、その反応自体の触媒として働く。つまり、本当ならば、酸化反応と還元反応はうまくバランスしてある定常状態になるはずなのだが、酸化反応が非常に急激に活発化するため、鉄触媒をバランスした状態よりもさらに酸化させた状態まで変化させてしまう。鉄触媒の酸化の一連の反応が終わると、今度は酸化反応はほとんど起こらず、徐々に触媒の還元反応が発生する。そして、還元状態の触媒がある程度増え、酸化反応の触媒がほとんどなくなると、ある瞬間にスイッチが入りまた急激な酸化反応が起こるのである。

実際に BZ 反応の実験をすると、攪拌し続けないと色の変化がはっきりと現れなくなる。これは、攪拌しないとそれぞれの場所での「位相」がだんだんとずれてくるからである。また、オレゴネーターモデルで計算すると周期解に収束するが、実際には、時間とともに周期が長くなっていく。これは、オレゴネーターモデルでは、基質や水素イオン濃度などはゆっくりと変化するので定数であると仮定して、微分方程式を立てていることによる。実際には、そのような物質の濃度もゆっくりではあるが変化するため、ゆっくりとした周期の変化となるのである。実験では最終的には、定常状態に落ち着いてしまう。これは、ピーカーの中の BZ 反応系は平衡状態への非線形な緩和過程であると考えれば納得できるものである。仮に一定速度で BZ 反応を起こす物質を流入させ、一定速度で排出するような系<sup>1</sup>を構築すれば、周期が時間変化することもなく、ある一定の振幅、周期の振動へと収束していると予想される。

先にも述べたように BZ 反応溶液をシャーレに入れて静置するか、あるいは、目の細かな紙 (メンブレンフィルター) にしみ込ませる。そうすると、図 5.2 に示すようにターゲットパターン (target pattern) と呼ばれる同心円状のパターンやスパイラルパターン (spiral pattern) と呼ばれるらせんが回転しながら広がっていくようなパターンが生成する。これは、理論的にはどの場所でも同じ周期で振動するはずの溶液であるが、ちょっとした空間的な違い、たとえば、不純物、温度差、濃度

<sup>1</sup>実際に、continuous stirred tank reactor (CSTR) と呼ばれるような、定常流入を行う系での実験も報告されている。

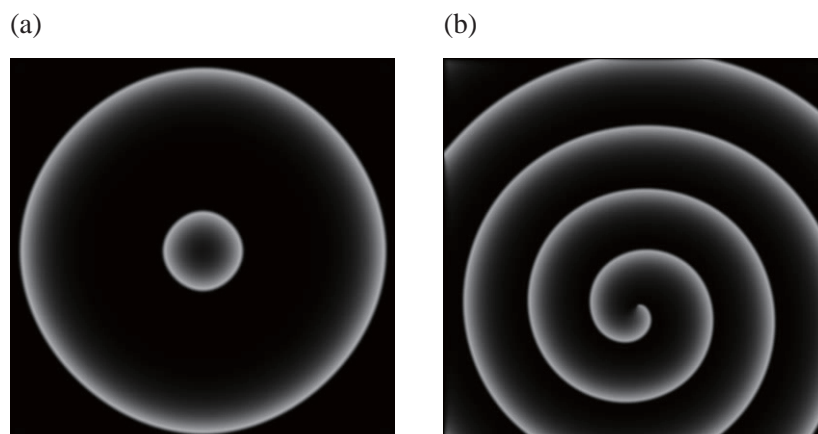


図 5.3: 2 変数オレゴネーターを用いた反応拡散方程式により数値計算した結果。(a) ターゲットパターン, (b) スパイラルパターンが再現できる。

差, 気泡<sup>2</sup>などが, その均一性を崩し, 位相のずれを生む。この位相のずれは物質の濃度の変化であるので, 拡散でまわりに広がり波のように位相のずれが伝播していく。このように伝播していく波のことを化学波と呼び, 弾性体の上で伝わるような線形波や, 電磁波などとは全く異なる性質を持つ。化学波の特徴の一つとして, 波同士が衝突すると, 対消滅することが挙げられる。

このような空間パターンは, 局所的な濃度が化学反応と拡散の和になっていると考えられるため, 反応拡散系でモデル化できる。化学反応に対応する反応項として Oregonator モデルを採用した 2 変数の反応拡散系により, ターゲットパターンやスパイラルパターンといったパターンが再現されることが知られている (図 5.3 参照)。

## 5.2 最小界面の問題

空間的な広がりを持つ系を考える際, これまでは反応拡散系をメインに扱ってきた。しかし, 空間的広がりを持つ系を取り扱う方法は反応拡散系のみに限らない。たとえば, 液体や気体など, 物質自体が流れていくような系であれば, 流体としての取り扱いが最もらしい。液体のように, 圧力がかかってもほとんど圧縮されないような流体であれば, ナビエ・ストークス (Navier-Stokes) 方程式がよく現象を記述する。もともと形を持っており, その形に戻ろうとする性質をもつのであれば, 弾性体としての取り扱いが適当であるし, 流体と弾性体の中間に位置するような粘弾性体としての扱いが適当なものなどもある (たとえば, ゲルなどがそれにあたる)。

ここでは, 日常現象によくみられるセッケン膜などの形をどう記述すればよいかに着目して, 反応拡散系とは異なった空間形状の数値モデル化の方法を紹介する。ここでは, 針金で枠を作り, そこに貼ったセッケン膜の形状を考えよう。今, 簡単のため,  $xy$  平面をとり適当な領域  $\Gamma$  をとり, 針金の形状が

$$z = f(x, y) \quad \text{at } \partial\Gamma, \quad (5.11)$$

<sup>2</sup>人為的に刺激するためには銀線を用いる事が多い。銀線で軽く触れることによって, 触れた位置から化学波が発生する。これは銀と溶液中の臭化物イオンが結合し, 局所的に反応を抑える臭化物イオンの濃度を低くするためであると考えられている。

とあらわされるとする．セッケン膜の形状は  $x, y$  の一価関数として

$$z = z(x, y), \quad (5.12)$$

とあらわされると仮定しよう．ここで，セッケン膜があるとセッケン水と空気の界面が 2 枚できる．界面の面積に比例して界面エネルギー（界面張力）が働くので，系全体のエネルギー  $F$  は

$$F = 2\gamma \int_{\Gamma} \sqrt{1 + |\nabla z|^2} dx dy, \quad (5.13)$$

と書ける．ただし， $\gamma$  は表面張力である．なぜエネルギーが表面張力に比例するかは付録を参照のこと．セッケン膜はほぼ水平に近いとすると， $1 \ll |\nabla z|$  とできるので，

$$F = \int_{\Gamma} \left[ 1 + \frac{1}{2} |\nabla z|^2 \right] dx dy, \quad (5.14)$$

セッケン膜の形状は  $F$  が極小となるような形で安定するので，

$$\frac{\delta F}{\delta z} = 0, \quad (5.15)$$

を満たせばよい．これより，

$$\nabla^2 z = 0, \quad (5.16)$$

が得られるので，安定なセッケン膜の形状は，境界条件

$$z(x, y) = f(x, y) \quad \text{at } \partial\Gamma, \quad (5.17)$$

を満たすような調和関数になることがわかる．仮に針金が円形，すなわち

$$f(x, y) = \text{const.} \equiv k, \quad (5.18)$$

であれば，

$$z(x, y) = k, \quad (5.19)$$

が解となる．これは，円系の針金にシャボン膜を張った時に，平面状の膜ができることに対応する．針金が 3 次元的に曲がっているときにはどのようなになるだろうか？ 実際実験するとその形が確かめられるが，個の平面は平均曲率が 0 の局面になっていることがわかる．なぜならば，至るところで，

$$\nabla^2 z = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 0, \quad (5.20)$$

となっており，また，平均曲率は

$$\frac{1}{2} (\kappa_1 + \kappa_2) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \left( \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right), \quad (5.21)$$

と定義されるからである．界面の形が一価関数であらわされないような複雑な場合であっても，局所的に一価関数であると考えその座標をつなぎあわせることにより，結局至るところで平均曲率 0 の界面が構成されることがわかる．

## 第6章 まとめ

本稿では、主に物理の立場から、数理モデルはどのように構築されていくのか、数理モデルの有効性はどのようにして保証されているのかということを書いてきた。私自身、物理学とは何か、数学とは何か、という問いに正確に答えることができない。あえて言うならば、「数学とは公理をもととして、証明により論理を展開する学問、物理とは自然現象を数学を用いて論理的に表現する学問」と言えるであろうか。確かなことは数学と物理学は非常に密接に関係して進歩してきたということである。

数学と物理、あるいはそのほかの自然科学は決して別のものでなく、互いに理解し合えないものでもなく、実は密接に関係しながら発展してきた、今後もうまくかかわりあいながら発展すべきものであるということを実感していただければ幸いである。

# 付録 A Belousov-Zhabotinsky(BZ) 反応 の実験方法

ここでは、Belousov-Zhabotinsky 反応の簡単な実験方法について述べる。用いる試薬および最終濃度は表 A.1 の通りである。組成 I は攪拌しながら色の变化をみるために、組成 II, III は静置して、パターンを見るのに適している。組成 II と III は、それぞれ、自発的に波が出やすいもの（組成 II）と自発的には波が出づらく、銀線での刺激などの応答をみやすいもの（組成 III）に対応する<sup>1</sup>。

臭素酸ナトリウムの代わりに臭素酸カリウムを、臭化ナトリウムの代わりに臭化カリウムを用いても特に問題はない。また、触媒としては、硫酸セリウム ( $\text{CeSO}_4$ )、または、ルテニウムビピリジル錯体塩化物 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ) を用いてもよい。ルテニウム錯体を使うと光感受性となり、光強度により反応性が変わる。光を当てると一般的に反応性が低くなると言われている。

反応させるときには、表の順に試薬を混合していき、臭化ナトリウムを加えた時点で、反応溶液が黄褐色になる。この時は、臭素ガス ( $\text{Br}_2$ ) が発生している。臭素ガスは有害であるので、できるだけ吸い込まないように注意する。

硫酸以外の試薬は粉末なので、前もってストック溶液と呼ばれる濃い水溶液<sup>2</sup>を準備しておくのがよい。また、フェロインは、硫酸鉄 ( $\text{FeSO}_4$ ) 1 mol に対して、フェナントロリン ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) 3 mol のモル比で混合して水に溶解するだけで作成できる。2 種類の試薬を買って合成するほうが、市販のフェロイン試薬を買うよりもかなりコストは下がる。

## 注意事項

- 廃液は強酸であるので、中和して廃棄するのが望ましい（各施設の廃棄方法に従うこと）
- 硫酸のストック溶液を作成するときには、かなり発熱するので一気に混ぜないように注意する。

表 A.1: BZ 反応に用いる試薬とその組成

試薬名	化学式	組成 I	組成 II	組成 III
臭素酸ナトリウム	$\text{NaBrO}_3$	0.3 mol/l	0.3 mol/l	0.3 mol/l
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.6 mol/l	0.6 mol/l	0.45 mol/l
マロン酸	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	0.1 mol/l	0.1 mol/l	0.1 mol/l
臭化ナトリウム	$\text{NaBr}$	0.03 mol/l	0.03 mol/l	0.03 mol/l
フェロイン	$\text{Fe}(\text{phen})_3\text{SO}_4$	0.001 mol/l	0.002 mol/l	0.002 mol/l

<sup>1</sup>BZ 反応は非常に温度に敏感であるので、うまくいかないときには、濃度組成を変える必要がある。たとえば、反応が非常に速く起こるときには、硫酸濃度や、臭素酸ナトリウムの濃度を上げればよいことが多い。

<sup>2</sup>私は、臭素酸ナトリウムは 1 mol/l、硫酸は 3 mol/l、マロン酸は 1 mol/l、臭化ナトリウムは 0.3 mol/l、フェロインは 0.02 mol/l の濃度のストック溶液にすることが多い。

- 硫酸は揮発性がないため、ストック溶液、BZ 反応溶液にかかわらず、こぼれたら必ずふき取ること。ほうっておくと、硫酸が濃縮されてしまい、危険である。
- 反応溶液が手につくなどしても、すぐに影響が出ることはないので、あわてずに手を洗えばよい。
- 反応溶液が目に入ると非常に危険なので、すぐに洗浄し、医師の診察を受ける必要がある。

## 付録B 表面張力について

### B.1 表面張力の定義

界面張力のもっとも簡単，かつ分かりやすい定義は「界面の単位長さ当たりにかかる力」である [26, 27]．図 B.1 のような状況を考えればわかりやすい．幅が  $\ell$  のコの字型の枠の上に，自由に動く棒を載せ，その間に液体の薄膜を作る．このときに，自由に動く棒にかかる力  $F$  はコの字型の枠の幅  $\ell$  に比例する．この場合には，界面の長さはほぼ  $2\ell$  になる<sup>3</sup>．その比例係数が界面張力  $\gamma$  である．すなわち

$$F = 2\gamma\ell. \quad (\text{B.1})$$

この議論より界面張力の単位は [N/m] であることがわかる．

この「単位長さあたりの力」の議論を用いてもう一つの界面張力の定義を導くことができる．今，自由に動く棒を  $\Delta x$  だけ力の向きに動かしたとしよう．そのために必要な仕事  $\Delta W$  は

$$\Delta W = F\Delta x, \quad (\text{B.2})$$

となる．式 (B.1) を用いると，

$$\Delta W = 2\gamma\ell\Delta x = \gamma\Delta S, \quad (\text{B.3})$$

と書くことができる．ただし，ここで  $\Delta S$  は  $\Delta x$  だけ棒を移動させたときに増えた界面の面積である<sup>4</sup>．この仕事が準静的に行われたとすると<sup>5</sup>，棒を動かすことによって行った仕事がすべて，膜にためられる<sup>6</sup>．そのように考えると，界面張力とは単位面積あたりの界面にためられるエネルギー，

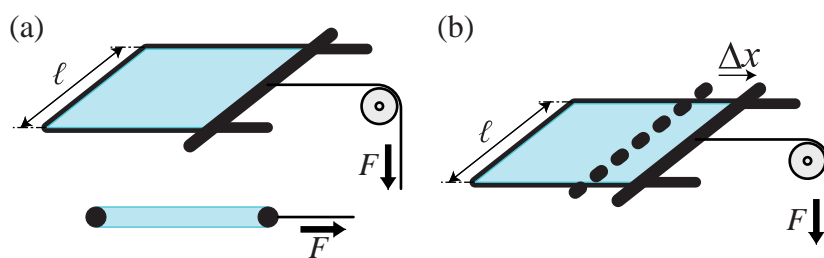


図 B.1: 界面張力のマクロな定義．(a) 図のような系を考えると力  $F$  は界面の長さ  $\ell$  に比例する．その比例係数が界面張力  $\gamma$  である．(b) 力  $F$  を加えながら  $\Delta x$  だけ移動させるときを考えると，仕事が求められる．

<sup>3</sup>現在考えているのは薄膜であるが，薄膜には気界面が裏表の 2 枚ある．これを考慮すると界面の長さは  $2\ell$  になる．

<sup>4</sup>界面の面積も裏表で 2 倍あることに注意する．

<sup>5</sup>この場合だと， $F$  よりもほんのわずかに大きな力  $F + \Delta F$  を一瞬加え，そのあとは  $F$  でひっぱりつけ，最後に  $F - \Delta F$  の力に下げて棒の動きを止めるなどの操作を考える．そもそも想像上でしか考えられないやり方である．

<sup>6</sup>そうでなければ，薄膜内で対流が起きて，粘性散逸により熱になってしまう．

あるいは、単位面積だけ界面を作るために必要なエネルギーとして定義できる。この考え方をい  
ると、界面張力の単位は  $[\text{J}/\text{m}^2]$  である。一見すると、 $[\text{N}/\text{m}]$  と  $[\text{J}/\text{m}^2]$  は異なる単位のように思  
えるが、簡単な単位の変換計算により同じであることが示される。

確かにこのように考えると、コップの上で膨らむ水も理解できる。重力がない状態であれば、液  
体は弾性がないので、球状になるのが一番安定である。実際、宇宙船内の無重力状態では、水が球  
状になっているのが観察されている。しかし、地上では重力に縛られているため、球になると重  
力エネルギーを損する。そのため、コップに入れた水は球にはなれないが、コップの体積よりも多  
めに入れても、こぼれるためには一瞬表面積をふやさなければならず、エネルギー的に損であるた  
め、コップの上で丸くなってこぼれないのである。実際に重力と界面張力がどのように競合するの  
か考えてみよう。重力はおもに特徴的な距離  $\ell$  の 3 乗にスケールするが、界面張力は  $\ell$  の 1 乗にス  
ケールする。これらがほぼ同じになる  $\ell$  を求めると

$$\rho g \ell^3 = \gamma \ell, \quad (\text{B.4})$$

より、

$$\ell = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (\text{B.5})$$

が得られる。ただし、 $\rho$  は密度、 $g$  は重力加速度の大きさである。このようにして求められた  $\ell$  を  
よく  $\ell_c$  と書き、キャピラリー長 (capillary length) と呼ぶ。キャピラリー長よりも大きなスケールでは  
重力が支配的になり、キャピラリー長よりも小さなスケールでは界面張力が支配的になるというおお  
まかな指標として用いられている。

## B.2 界面張力のミクロな描像

このように考えると、界面張力の概念はマクロなスケールでは矛盾なく説明できることがわかる。  
それでは、分子などミクロなスケールで考えると界面張力はどのように説明できるのだろうか？

ここでは気体と液体の界面を考えよう。ミクロなスケールでは、界面は図 B.2(a) にあるように  
分子の密度が高い領域と薄い領域の境界であると考えられる。分子同士は電氣的に引力的な相互作  
用を持つことが一般的である。分子がイオンになっていけばクーロン力が働くし、イオン化して  
いない分子であっても分極しているような分子であれば、双極子-双極子相互作用が働く。分極し  
ていないような分子でも誘起双極子-双極子相互作用により、引力的な力が働く。もちろん分子サ  
イズくらいの距離以下まで近づくと排除体積効果により斥力的な相互作用も働くが、ある程度離  
れれば引力的相互作用を及ぼすものが多い。誘起双極子-双極子相互作用と斥力相互作用を合わせ  
て、二分子間の相互作用をモデル化したものがファンデアワールス (van der Waals) 相互作用であ  
る [28]。このような引力相互作用があると、バルク中にある粒子 (図 B.2(a) 中のグレーの丸) のほ  
うが、界面近くにある粒子 (黒い丸) より多くの粒子と相互作用できるため、より安定になる。逆  
にいうと界面近くにある粒子は、界面の側からの引力的な相互作用がない分エネルギー的に損をし  
ていることになる。これが界面張力の起源である。

もう少し具体的に式を用いて考えてみる。図 B.2(b) のような系を考えよう。今、分子が粒子的  
であると考え、バルク中ではある距離  $a$  内にある分子とのみ引力的な相互作用が働くとする。引力  
的な相互作用の大きさは距離  $a$  内にある限りは一定で  $-\epsilon$  であるとする。また、排除体積の効果  
を考えなければ、液体中の分子の数密度を  $n$  とおくと、一分子あたり

$$u = -\frac{4}{3}\pi a^3 n \epsilon, \quad (\text{B.6})$$



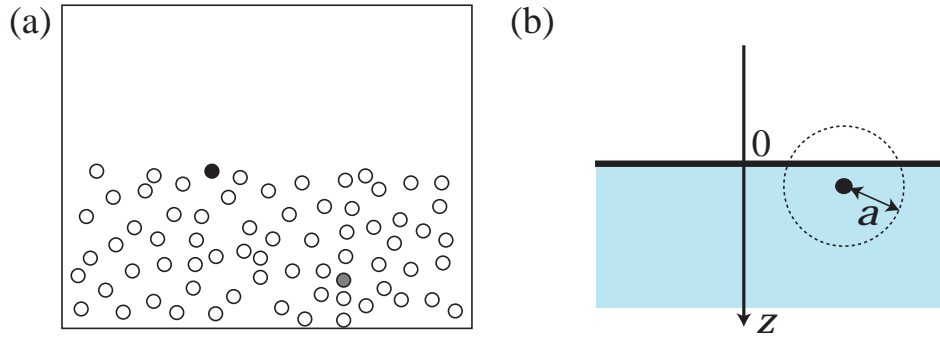


図 B.2: ミクロな描像でみたときの界面張力．(a) 界面付近にある分子 (黒丸) は，バルク中にある分子 (グレーの丸) よりも，近接する粒子数が少ないため，引力相互作用による安定化のエネルギーが小さくなる．それが界面張力の起源である．(b) エネルギーを具体的に計算することによる界面張力の定義．界面を  $z = 0$  とし，バルクの向きが正になるように  $z$  軸をとる．半径  $a$  の球内にある粒子と引力的相互作用をすると考える．

だけ引力相互作用によりエネルギー的に得をする．体積を  $V$  として，系全体で考えると，ダブルカウンティングを考慮して

$$U = \frac{nVu}{2} = -\frac{2}{3}\pi a^3 n^2 \epsilon V, \quad (\text{B.7})$$

だけエネルギーは下がる．

ところが，このバルクの体積が有限で界面があったとする．このとき，界面からの距離が  $z$  ( $z \leq a$ ) の位置にある分子は

$$\tilde{V}(z) = \int_z^a \pi \left( \sqrt{a^2 - z'^2} \right)^2 dz' = \frac{\pi}{3} (a-z)^2 (2a+z), \quad (\text{B.8})$$

の体積中にある粒子から引力的な相互作用を得られない．よって，一分子あたりのエネルギーの損  $\Delta u(z)$  は，

$$\Delta u(z) = \epsilon n \tilde{V}(z) = \frac{\pi n \epsilon}{3} (a-z)^2 (2a+z), \quad (\text{B.9})$$

となる．界面の面積を  $S$  とすると  $z = z \sim z + \Delta z$  の間に  $nS\Delta z$  個の分子があることになるので，全体のエネルギーの損は

$$\tilde{U} = S \epsilon n^2 \int_0^a \tilde{V}(z) dz = \frac{\pi}{4} S n^2 \epsilon a^4, \quad (\text{B.10})$$

となる．この  $\tilde{U}$  は面積に比例するので，系全体のエネルギーは

$$E = U + \tilde{U} = k_V V + k_S S, \quad (\text{B.11})$$

と書ける．この  $k_S$  にあたるのが界面張力  $\gamma$  である<sup>7</sup>．すなわち，

$$\gamma = \frac{\pi}{4} n^2 \epsilon a^4. \quad (\text{B.12})$$

$n$  は [1/体積] の， $\epsilon$  は [エネルギー] の， $a$  は [長さ] の次元をもっているので， $\gamma$  の次元は [エネルギー/面積] となり，界面張力の次元と一致していることもわかる．

<sup>7</sup>それに対して， $k_V$  にあたるのが化学ポテンシャル (chemical potential) である．

## 参考文献

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, “The Feynman lectures on physics”, Vol I (Addison-Wesley, Reading, 1965). 邦訳: 坪井忠二 訳, ファインマン物理学 I 力学 (岩波書店, 1967).
- [2] 砂川重信 “理論電磁気学” (紀伊国屋書店, 1973).
- [3] 小出昭一郎, “エントロピー” (共立出版, 1972).
- [4] 戸田盛和, 久保亮五 “統計物理学” (岩波書店, 1972).
- [5] 蔵本由紀, “ミクロとマクロをつなぐ” (岩波書店, 2002).
- [6] 北原和夫, “非平衡系の統計力学” (岩波書店, 1997).
- [7] 太田隆夫, “非平衡系の物理学” (裳華房, 2000).
- [8] G. Nicolis and I. Prigogine, “Self-organization in nonequilibrium systems: From dissipative structures to order through fluctuations” (Wiley, New York, 1977). 邦訳: 散逸構造 — 自己秩序過程の物理学的基礎 — (岩波書店, 1980).
- [9] I. Prigogine and D. Kondepudi, “Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures” (Wiley, New York, 1998). 邦訳: 妹尾学, 岩元和敏 訳, “現代熱力学—熱機関から散逸構造へ” (朝倉書店, 2001).
- [10] E. Schrödinger, “What is life? : the physical aspect of the living cell” (Cambridge University Press, Cambridge, 1945). 邦訳: 岡小天, 鎮目恭夫, “生命とは何か—物理的にみた生細胞—” (岩波新書, 1951).
- [11] S. H. Strogatz, “Nonlinear dynamics and chaos” (Perseus Books, 2000).
- [12] S. Wiggins, “Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos” (Springer-Verlag, New York, 1990). 邦訳: 丹羽敏雄 訳, “非線形の力学系とカオス” (Springer, 2000).
- [13] 蔵本由紀, “リズム現象の数理” (東京大学出版会, 2005).
- [14] Y. Kuramoto, “Chemical oscillations, waves and turbulence” (Springer-Verlag, 1984).
- [15] A. Pikovsky, M. Rosenblum, and J. Kurths, “Synchronization” (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- [16] H. Risken, “The Fokker-Planck equation” (Springer-Verlag, 1989).
- [17] A. M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B*, **327**, 37 (1952).

- [18] 三村昌泰, “パターン形成とダイナミクス” (東京大学出版会, 2006).
- [19] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature*, **225**, 535 (1970).
- [20] R. Kapral and K. Showalter, “Chemical Waves and Patterns” (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).
- [21] 吉川研一, “非線形科学—分子集合体のリズムとかたち—” (学会出版センター, 1992).
- [22] 三池秀敏, 森義仁, “山口智彦, 非平衡系の科学 III 反応拡散系のダイナミクス” (講談社サイエンティフィック, 1997).
- [23] R. J. Field, E. Körös, and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649 (1972).
- [24] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877 (1972).
- [25] J. J. Tyson and P. C. Fife, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2224 (1980).
- [26] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, “Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves” (Springer, New York, 2004). 邦訳: 奥村剛 訳, “表面張力の物理学: じずく, あわ, みずたま, さざなみの世界” (吉岡書店, 2003).
- [27] 小野周, “表面張力” (共立出版, 1980).
- [28] J. N. Israelachvili, “Intermolecular and surface forces”, (Academic Press, London, 1985). 邦訳: 近藤保, 大島広行 訳, “分子間力と表面力” (マグロウヒル出版, 1991) 第二版邦訳: (朝倉書店, 1996).

## あとがき

本稿は、2010年3月に開催される「さきがけ数学塾」のテキストとして執筆したものである。数学と物理学のつながりを実感してもらおうという目的のため、物理学の基本的な考え方から、今回行う予定の反応拡散系というモデルへどのようにつながるのかを、できるだけ論理にとびができないように、そして、できるだけ直感的なイメージが持てるように工夫したつもりである。私は物理学の教育を受けてきたこともあり、主に物理の立場から書いたつもりである。そのため、数学的には厳密でない表現も多いと思われる。また、物理学自体、非常に広い分野であり、私自身知らないことも多いので、不適切な表現も含まれているのではないかと恐れている。表記に間違いがある、もっとよい論理展開があるなど、いろいろとコメントをいただけると幸いである。

最後に本稿の執筆にあたり、議論していただいたり、コメントをいただいたりした長山雅晴教授(金沢大学)、倉田直子氏(千葉大学)に感謝いたします。

2010年3月

北畑 裕之