

ガラスのエントロピーの定義

白井光雲

August 24, 2022

大学の熱力学授業で、エントロピーは

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

で定義されることを教わる。我々大学で熱力学を教える側は、学生に簡便な表式 (2) の背後には、積分経路は可逆経路であることを強調する。もう少し正確に書けば、

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \quad (2)$$

となる。たとえ実際に行った経路は可逆でなくても、始状態 A、終状態 B を同一にする仮想的な経路で定義される。したがって実験で不可逆過程で行った積分 (2) は正しいエントロピーを与えない。実際問題として、これを試験に出してみんなが正しい解答を出すかは別として、一応これは初等教育を受けたものが知っているべき (と期待される) 項目である。いわんや教える側がこれを間違えていたのでは教師として失格である。

ところがである。一流の物理学者でもこれを間違える。Langer と Sethna は文献 [1] の中で、ガラスの $T = 0$ におけるエントロピーのシミュレーションを議論している。その中で、エントロピーの定義として二つを挙げ、表式 (2) を「熱力学のエントロピー」(S^T) として定義し、一方「統計力学のエントロピー」(S^S) として微視的状態密度 ρ を用いて

$$S = -\text{Tr} \rho \ln \rho \quad (3)$$

と定義している。ガラス物質をその液体状態 ($T = T_m$) から冷却しガラスとして凍結する温度 ($T = T_1$) まで持っていく。 $T = T_1$ は実質的に絶対零度と考えるのである。ガラスをいくつかのエネルギー準位を持つモデル構造で考え、各準位の間にはエネルギー障壁を持たせ、冷却過程のダイナミックスをモンテカルロシミュレーションするものである。

そこはよいのであるが、論文の前半で二つのエントロピーの定義は熱平衡では一致するが、非平衡状態では一致しないことを結論づけている (論文の結論としてい

る以上、新しい発見であると考えているのだろう)。ガラスは非平衡状態なので熱力学的エントロピー S^T は正しいエントロピーを与えず、真のエントロピーは統計力学的エントロピー S^S の方であると述べている。さらに、 S^T は真のエントロピーの上限、下限を決めることを述べている。冷却過程では、

$$S^S \geq S_{\text{cool}}^T \quad (4)$$

加熱過程に対しては、

$$S^S \leq S_{\text{heat}}^T \quad (5)$$

となる。二つ合わせると、

$$S_{\text{cool}}^T \leq S^S \leq S_{\text{heat}}^T \quad (6)$$

と、 S^T は真のエントロピーの上限・下限を与える。実験家は熱測定でエントロピーを求めるが、それは真の値の範囲を与えるだけで真の値ではないと結論される。ガラスが非平衡状態かという微妙な問題を別とすれば、結果として上記3つの式は正しい。問題は表式(2)を「熱力学的エントロピー」(S^T)と定義することにある。既に冒頭で述べたように、熱力学でも式(2)を無批判的にエントロピーの定義であるとは言っていない。可逆経路という条件がつく。誤った定義を用いて、それを批判するのは感心しない。

熱の移動を符号をつけて表せば式(4)と(5)を併せて

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (7)$$

となる。これはよく知られた熱サイクルに対するクラウジウスの不等式に他ならない。熱測定におけるこの不等式の評価は、実験家の方が良く理解している。文献[2, 3]参照。そこでは実際のところどれくらい差が出るか評価しており興味深い。特に残留エントロピーの議論では、測定された残留エントロピーが実は真のものではなく、測定中の不可逆性によりもたらされたのではないかという疑問が投げ掛けられている。[2]によると、きちんとした実験では、誤差の範囲内で報告されている残留エントロピーの値が正しいことが証明されている。

著者たちは著名な物理学者であり、掲載された雑誌も物理学の分野では一流の雑誌である。筆者がここでこの論文を取り上げたのは、人の揚げ足を取るのではなく、それくらい固体に行くと熱力学の概念があやふやになることを言いたいのである。可逆とは元の状態に戻るということであるが、ヒステリシスループを描く物質に対して、ヒステリシスの途中の一点の状態は、それが本当に元の状態に戻っていることを意味するのか決して自明ではない。[4]参照。筆者の理解では、このBridgemanによる基本的な問いかけに対して正面から答えたものはこれまでのところ一つもないのである。

References

- [1] S. A. Langer and J. P. Sethna, Phys. Rev. Lett. **61**, 570 (1988).
- [2] A. B. Bestul and S. S. Chang, J. Chem. Phys. **43**, 4532 (1965).
- [3] M. Goldstein, J. Chem. Phys. **128**, 154510 (2008).
- [4] P. W. Bridgeman, Rev. Mod. Phys. **23**, 56 (1950)

<https://www.m-therm.info> 「議論の広場」