

揺動の非可逆的循環

京大・理 富田和久

非平衡状態を Markov 的に記述する場合，Master 方程式の形式展開 (Kramers - Moyal 展開) は，遷移が局在性をもつとすれば実質的に系の大きさ Ω の逆幅 $\varepsilon (= \Omega^{-1})$ の展開とみることができ，展開を 2 次でとめれば Fokker - Planck 型の方程式がえられる。しかし，secular な運動からのずれが中心極限定理に従う場合には，^{1), 2)} その巾自体も $x = y(t) + \varepsilon^{1/2} \xi$ の形で系の大きさに依存している。この事実を考慮して，全体としてつじつまのあった展開を行えば，secular な運動を差し引いた上で，線型の Fokker - Planck 方程式がえられる。すなわち，

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{\xi}, t) = - \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}} \cdot \vec{G}(\vec{\xi}, t), \quad (1)$$

ここに

$$\vec{G}(\vec{\xi}, t) = \mathbf{K} \vec{\xi} p(\vec{\xi}, t) - \frac{1}{2} \mathbf{D} \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}} p(\vec{\xi}, t) \quad (2)$$

は確率の流れ， $\mathbf{K} \equiv \frac{\partial C_1(\vec{y})}{\partial \vec{y}}$ ， $\mathbf{D} \equiv C_2(\vec{y})$ ，また $C_i(\vec{y}(t))$ は遷移確率に関する i 次の能率である。secular な運動は

$$\frac{d}{dt} y(t) = C_1(y) \quad (3)$$

なる方程式をみたす。

分布関数 $p(\vec{\xi}, t)$ としては

$$p(\vec{\xi}, t) = \{ \det [g(t)/2\pi] \}^{1/2} \exp \{ - \xi g(t) \xi / 2 \} \quad (4)$$

なる形の解が存在することが示され，secular な運動からのずれ $\delta \vec{y}$ ，及び $\sigma \equiv \langle \xi \xi \rangle$ は

$$\frac{d}{dt} \delta \vec{y} = \mathbf{K} \delta \vec{y} \quad (5)$$

及び

$$\frac{d}{dt} \sigma = \mathbf{K} \sigma + \sigma \tilde{\mathbf{K}} + \mathbf{D} \quad (6)$$

なる evolution equation をみたす。ここに $\tilde{\mathbf{K}}$ は \mathbf{K} の転置行列である。

(4) 式は平衡の場合によくしられた Gauss 型であるが、それだけで非平衡定常状態と熱平衡状態とが事実上同性質をもっていると結論することは出来ない。その典型的徴候は平衡を離れた状態では detailed balance が一般に成り立たないことである。

(4) 式を用いれば、確率流 \vec{G} は

$$\vec{G} = -(\mathbf{K} \sigma + \mathbf{D}/2) \frac{\partial p(\vec{\xi}, t)}{\partial \vec{\xi}} \quad (g \sigma = 1) \quad (7)$$

と書かれるが、(1) に寄与するのは \vec{G} の対称部分 \vec{G}_s のみであることは明らかである。そこで、

$$\vec{G} = \vec{G}_s + \vec{G}_a \quad (8)$$

と分ければ、

$$\vec{G}_s = -\frac{\sigma}{2} \frac{\partial p(\vec{\xi}, t)}{\partial \vec{\xi}} \quad (9)$$

は分布の変形を伴う (dilatational な) 確率流をあらわし、定常状態では消失すべきものである。これに対して

$$\vec{G}_a = \alpha \frac{\partial p}{\partial \vec{\xi}} \equiv \frac{1}{2} (\mathbf{K} \tilde{\sigma} - \mathbf{K} \sigma) \frac{\partial p}{\partial \vec{\xi}} \quad (10)$$

は分布の回転をあらわす (rotational な) 確率流で、分布の勾配 $\frac{\partial p}{\partial \vec{\xi}}$ に直交しており、定常状態になっても消えるとは限らない。実際 (6) 式をみたす σ を具体的にきめようとすれば、熱平衡から離れた状態では \vec{G}_a が消えては困ることが明らかになる。漸近的な形として σ は

$$\sigma = \int_0^{\infty} \exp(-t\mathbf{K}) \mathbf{D} \exp(t\tilde{\mathbf{K}}) dt \quad (11)$$

のように書けるが、これより扱い易く、かつ判り易い形は

$$\sigma = -\mathbf{K}^{-1} \left(\frac{\mathbf{D}}{2} + \alpha \right) \quad (12)$$

である。ここに、 \mathbf{K} 、 \mathbf{D} はいずれも定常状態における値である。平衡を離れていれば、定常状態でも、系を通過する方向性をもった流れが存在しており、そのために一般には緩和行列 \mathbf{K} は対称でなくなる。従って行列 $-\mathbf{K}^{-1} \mathbf{D}/2$ は一般に対称でなく、当初から対称行列として定義された σ に対する解の表式にはなりえない。³⁾ 言い換えれば、 $\alpha \neq 0$ がどうしても必要だということになるのである。

平衡を離れた状態に特有の量として登場した α は他の量に結びつけることができる。まず、定常状態における揺動 $\vec{\xi}(t)$ の相関行列 $\langle \vec{\xi}(0) \vec{\xi}(t) \rangle_s$ を用いてかけば

$$\alpha = \frac{1}{2} \langle \vec{\xi}(0) \dot{\vec{\xi}}(0) - \dot{\vec{\xi}}(0) \vec{\xi}(0) \rangle_s \quad (13)$$

これは α が揺動のもつ平均的角運動量（あるいは面積速度）にあたることをあらわしている。

次に、一般化された熱力学的な力を

$$\mathbf{X} \equiv \frac{\partial \ln p_s(\delta \vec{y})}{\partial \delta \vec{y}} \quad (14)$$

によって定義すれば、(5) 式は

$$\frac{d}{dt} \delta \vec{y} = \left(\frac{1}{2} \mathbf{D} + \alpha \right) \mathbf{X} \equiv \mathbf{L} \mathbf{X} \quad (15)$$

の形に書かれる。これは α が Onsager の kinetic な係数 \mathbf{L} の反対称部分にあたることを示している。

(13)、(15) をみれば、 $\alpha \neq 0$ ということは、平衡を離れた状態においては、いわゆる microscopic reversibility の仮定が成り立たぬことを語っている。従って、定常状態を支えるものは detailed balance ($\alpha = 0$)⁴⁾ ではなく、cyclic balance であることとなる。後者は熱平衡の近傍では期待しえなかった新しい事態である。

α が消えないためには、少なくとも次の二つの条件が必要である。(1) 熱平衡で消えるような流れが系を通して流れていること。(2) 熱力学的に結合された二つ以上の自由度

が存在し、流れには判然と向きが存在すること。以上の条件を考慮して、 α は 揺動の非可逆的循環 (irreversible circulation of fluctuation) とよぶことができよう。⁵⁾ これは、平衡をはなれた熱力学的多自由度系に特有の概念と考えられる。

考察する定常状態が安定である場合、 α は我々の直観的把握に便利な補助概念にとどまるとも言えようが、 α には更に積極的な意味が認められる。その典型的な例は α に関連して起る不安定性である。平衡状態においてよく知られた不安定性である soft mode instability に対比して考えると、平衡から離れた状態では、新たに hard mode instability⁶⁾ (時間についての対称性が下り limit cycle があらわれる) の可能性がつけ加える。後者の場合、marginal point において量 α が発散する事実は興味深い。この場合、パラメータが 値を越えれば、揺動に内在していた循環は巨視的な形であらわれて、分布全体の軌道運動 (limit cycle) がみえるようになる。これは 強回転性の相 (ferro-cyclic phase) とでも名づけることができよう。化学反⁸⁾ 応における振動や波動の出現、レーザーの問題における undamped spiking の現象、等はこの種の平衡をはなれた開放系に特有の新状態の例であると考えられる。強回転性を特徴づける order parameter としては、例えば軌道運動の角運動量の一周期平均

$$M \equiv \frac{1}{2} \overline{[\vec{y}(t), \dot{\vec{y}}(t)]} \quad (16)$$

を用いることが出来る。ここに

$$\bar{Q} \equiv \frac{1}{T} \int_0^T dt Q(t) \quad (17)$$

で、 T は周期である。

揺動の立場からみれば、上記の事態はどのように見えるであろうか？ これについては目下簡単な化学反応 (2 自由度、及び 3 自由度の場合) を例としてしらべつつあるが、⁹⁾ 転移点の近傍で、

$$\bar{\alpha} \cdot M = \text{一定} \quad (18)$$

なる関係がえられている。これは

$$\overline{[\vec{\xi}(t), \dot{\vec{\xi}}(t)]} \cdot \overline{[\vec{y}(t), \dot{\vec{y}}(t)]} = \text{一定} \quad (19)$$

富田和久

とも書かれ、平衡状態での磁性転移の近傍における帯磁率 χ と飽和磁化 M_s との間の関係として分子場理論から導かれる結果

$$\chi \cdot M_s^2 = \langle (\Delta\mu)^2 \rangle \cdot \langle (\Delta M)^2 \rangle = \text{一定} \quad (20)$$

とよく似た関係である。しかし、秩序相として平衡状態でえられるものは空間的パターンに限定されるのに対して、時間的振動がえられたことは新しい事態ということができよう。

参 考 文 献

- 1) N.G.Van Kampen, Can. Journ. Phys. 39 (1961) 551
- 2) R.Kubo, K.Matsuo and K.Kitahara, J.Stat. Phys. 9 (1973) 51
- 3) R.Graham, "Coherence and Quantum Optics", ed. L.Mandel and E.Wolf, (Plenum Press, 1973), p.851
- 4) R.Graham and H.Haken, Z.Phys. 243 (1971) 289
- 5) K.Tomita and H.Tomita, Physics Letters. 46A (1973) 265, Progr. Theor. Phys. 印刷中.
- 6) e.g. H.Thomas, IEEE Transaction on Magnetics 5 (1969) 874
- 7) e.g. A.A.Vavilin and A.M.Zhabotinskii, Kinet, Katal 10 (1969) 83 and 657
- 8) e.g. E.Snitzer, "Quantum Electronics" ed. P. Griver and N.Bloembergen, (Columbia Univ.Press) vol II, p 999
- 9) K.Tomita, T.Oota, H.Tomita, to be published