

「非平衡開放系における揺ぎ」

京大理 冨田博之

最近、非平衡開放系、特に定常状態の研究が各方面で急速にすすめられているが、ここでは化学反応系を出発点として、定常状態での揺ぎの現象論を試る。

自己触媒をもつ反応系のある条件下で、濃度が時間的に振動する例がいくつか知られている。化学的振動は力学的振動と異り、散逸を伴うため、非平衡開放系においてのみ実現し得るものである。この現象は、拘束条件を変えていく時、ある臨界点を境とする一般化された相転移と考えることができ、振動相は数学的には limit cycle で表わされ、回転の一定の方向性をもつため、明らかに時間反転対称性が破れており、order parameter としてある種の角速度が定義される。この対称性の破れは、開放系故に起るもの、と考えられるが、もしそうならば、臨界点以下の安定な定常相にも、何らかの形で現われる筈である。

そこで、stochastic model から、Fokker-Planck 方程式により定常状態のまわりの揺ぎを調べてみると、定常状態では確率分布函数と独立に、すなわち、その形を変えない確率の回転流が残ることがわかる。すなわち、定常状態は、一般に detailed balance ではなく、cyclic balance で成立していると考えられる。この確率の回転が不安定化すれば巨視的な、limit cycle として現われる。と理解できよう。この回転の存在により、定常状態では、時間相関函数、Onsager 現象論係数は非対象となり一般に時間反転対称性が破れている。

このことは、非平衡定常状態は、拘束条件を与える bath まで含めた系全体を考える時、第二法則に従った緩和過程の一段階であること、あるいは、平衡状態と異って、状態は、Hamiltonian だけで決らず、必ず巨視的な flux すなわち、時間について奇函数の量が入ってくること、を考えれば一般的帰結と考えられる。Far from equilibrium を扱う時の、ひとつの観点と考えている。