伊藤過程に従う多体系の熱力学極限

杉山　友規

東京工業大学理工学研究科物性物理学専攻

本日のテーマと疑問

Jarzynski 恒等式って何？その物理的意味は？

$\left\langle e^{-\boldsymbol{\beta} W} \right\rangle = e^{-\boldsymbol{\beta}\Delta F}$　　W: 仕事　　F: 自由エネルギー

$\downarrow\downarrow\downarrow$

$\langle W \rangle \geq \Delta F$　　熱力学第二法則！　　**これってホント？**

仕事 $\langle W \rangle$ を熱力学的な（巨視的な）物理量ってみなしているけど良いの？

いつ熱力学極限（粒子数無限大）を取ったのでしょうか？

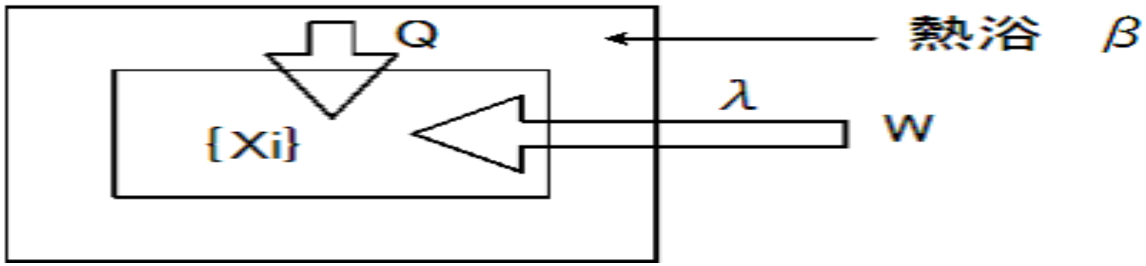
どんな場合でも平均値と熱力学極限値は一致するのでしょうか？

そもそも仕事が揺らいでいるけど、どのスケールで見たときの揺らぎなの？

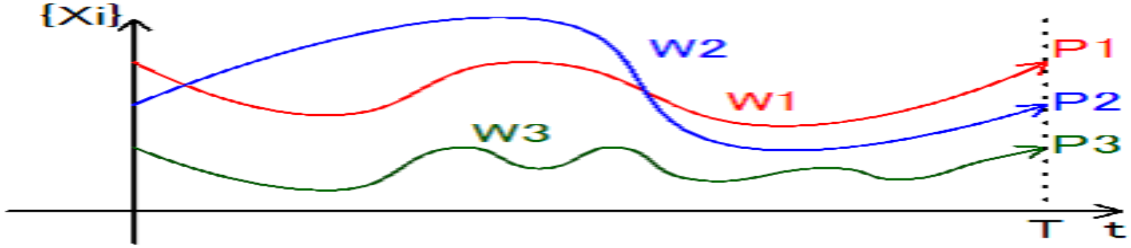
相転移を起こす系に適応できるの？

Jarzynski 恒等式の再考察

・システム・



・系の時間発展・



$$\left\langle e^{-\boldsymbol{\beta} W}\right\rangle = \sum_i e^{-\beta W_i} P_i = e^{-\beta \Delta F}$$

これは数学的に非常に正しい！

この考察（Jarzynski 恒等式の導出）の中に粒子数などシステムのスケールを表す量は一切登場しない。

つまり、熱力学極限を考えられない！

伊藤過程に従う多体系の粗視化

・ダイナミクス・

$$dx_i = \left(f\left(x_i, \lambda\right) + \frac{1}{N} \sum_j g\left(x_i, x_j\right) \right) dt + B dw_i \qquad w_i\text{：}\quad \text{Wiener process}$$

（例）

ソフトスピンモデル

$$f\left(x, \lambda_1, \lambda_2\right) = \lambda_1 x - \lambda_2 x^3 \qquad g\left(x.y\right) = \epsilon\left(x - y\right)$$

無限レンジ XY モデル

$$f\left(x, h\right) = -h \sin x \qquad g\left(x, y\right) = z \sin\left(x - y\right)$$

ニューラルネット

$f\left(x, \lambda\right) = \lambda x$（減衰を表せれば何でも良い）　$g\left(x, y\right) = \epsilon\theta\left(a - y\right)$　（tanh などでも良い）

二体相互作用の分子モデル

x　分子の位置　　f　分子を閉じ込めているポテンシャル壁　　g　相互作用

問題　　$1/N$ **て何？スケールを考えるならこれを理解することが本質的？**

・粗視化・

経験分布 $\mu(x,t)=\frac{1}{N}\sum_i \delta(x-x_i(t))$ の時間発展を考える。

$$\delta\mu(x,t)=\left[-\tfrac{\partial}{\partial x}\left(f(x,\lambda_t)\mu(x,t)+\mu(x)\textstyle\int g(x,y)\mu(y,t)\,dy\right)+\tfrac{B^2}{2}\tfrac{\partial\mu^2(x,t)}{\partial x^2}\right]dt$$
$$+\frac{B}{N}\sum_i\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(x-x_i)\,dw_i\right)$$

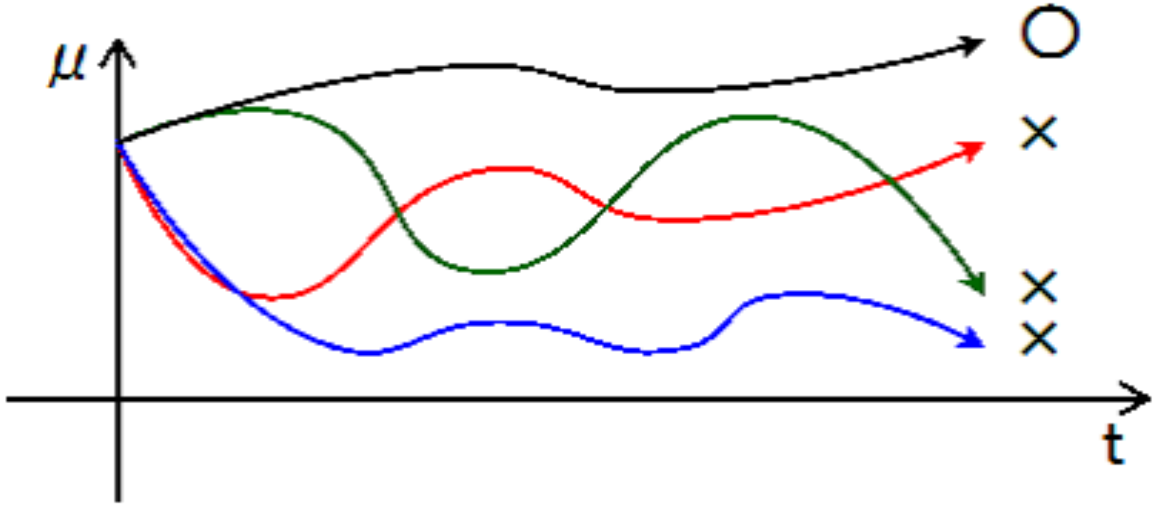
汎関数 Fokker-Planck 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}Prob_t[\mu]=\int dx\frac{\delta}{\delta\mu(x)}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(f(x,\lambda_t)\mu(x)-\mu(x)\int g(x,y)\mu(y)\,dy\right)+\frac{B^2}{2}\frac{\partial\mu^2(x)}{\partial x^2}\right\}Prob_t[\mu]$$
$$+\frac{B^2}{2N}\int\int dxdy\frac{\delta^2}{\delta\mu(x)\delta\mu(y)}\left(\int dz\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta(x-z)\right)\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta(y-z)\right)\mu(z)\right)Prob_t[\mu]$$

熱力学極限 $N\to\infty$ においては μ は揺らがない！

$$\frac{\partial\mu(x,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left(f(x,\lambda_t)\mu(x,t)+\mu(x)\int g(x,y)\mu(y,t)\,dy\right)+\frac{B^2}{2}\frac{\partial^2\mu(x,t)}{\partial x^2}$$

・イメージ・



※　初期条件 $Prob_0\left[\mu\right]$ をある関数に固定している。

熱力学極限においては一番上のパスしか実現せず、それは非線形拡散方程式の解である。

従って、μ を用いて作られる様々な物理量も熱力学極限で揺らがなくなる！

（例）　$\int dx x\mu\left(x,t\right)$　エネルギー　エントロピー　自由エネルギー　など・・・

・ポテンシャルコンディションを持つ系（詳細つり合いがある系）・

$$dx_i = \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_i F(x_i, \lambda) + \frac{1}{2N} \sum_{ij} G(x_i, x_j) \right) \right] dt + B dw_i \qquad G(x,y) = G(y,x)$$
$$\partial / \partial x F(x, \lambda) = f(x, \lambda) \qquad \partial / \partial x G(x,y) = g(x,y)$$

（例）　XY モデルの場合　$F(\theta, h) = h \cos \theta$　$G(\theta, \phi) = \cos(\theta - \phi)$

１サイトあたりのエネルギー関数

$$H_\lambda(\{x_i\}) = -\frac{1}{N} \sum_i F(x_i, \lambda) - \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} G(x_i, x_j)$$
$$H_\lambda[\mu] = -\int F(x, \lambda) \mu(x) dx - \frac{1}{2} \int \mu(x) G(x,y) \mu(y) dxdy$$

平衡分布

$$\rho_{eq}(x, \lambda) = \exp(-\beta N H_\lambda(\{x_i\}) + \beta N \phi) \qquad \beta = 2/B^2$$

ϕ：1 サイトあたりの自由エネルギー

$$Prob_{eq\lambda}[\mu] \propto \exp[-N(\beta H_\lambda[\mu] - S[\mu] - \beta \phi)] \qquad S[\mu] = -\int dx \mu(x) \log \mu(x)$$

※１　エントロピー $S[\mu]$ は状態密度から定義されている。

※２　汎関数 Fokker-Planck 方程式の平衡解になっている。

熱力学第二法則

・エントロピー生成（緩和過程 = λ 固定）・

エントロピー生成 $\sigma_\lambda[\mu] = S[\mu] - \beta H_\lambda[\mu]$ が非線形拡散方程式の Lyapunov 関数になっている。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_\lambda[\mu]}{\partial t} &= -\int \frac{\partial \mu}{\partial t}\log \mu dx + \beta \int F(x,\lambda)\frac{\partial \mu}{\partial t}dx + \beta \int \frac{\partial \mu}{\partial t} G(x,y)\mu(y)dxdy \\ &= \beta \int dx \mu(x)\left(f(x) + \int g(x,y)\mu(y)dy - \frac{1}{\beta\mu(x)}\frac{\partial \mu(x)}{\partial x}\right)^2 \geq 0\end{aligned}$$

上に有界なのは平衡分布の rate 関数より明らか。

以上より、エントロピー生成は絶えず正であり、平衡状態で生成しなくなることが分かる。

問題　　準安定があったらどうするの？

・第二法則・

仕事 $$W=\int\frac{\partial H_\lambda\left[\mu\right]}{\partial\lambda}d\lambda=\int_0^T dt\dot{\lambda}\left(-\int\frac{\partial F\left(x,\lambda\right)}{\partial\lambda}\mu\left(x,t\right)dx\right)$$

自由エネルギー $$\Phi_\lambda\left[\mu\right]=H_\lambda\left[\mu\right]-\frac{1}{\beta}S\left[\mu\right]$$

$$\Delta\Phi=W-\int_0^T dt\int dx\mu\left(x,t\right)\left(f\left(x,\lambda_t\right)+\int g\left(x,y\right)\mu\left(y,t\right)dy-\frac{1}{\beta\mu\left(x,t\right)}\frac{\partial\mu\left(x,t\right)}{\partial x}\right)^2$$

従って、第二法則　$W\geq\Delta\Phi$　が成り立つ。

Jarzynski 恒等式の再再考察

・平均の仕事と、熱力学極限の仕事を比較しよう！・

仕事 $$W=\int_0^T dt\dot{\lambda}\left(-\int\frac{\partial F\left(x,\lambda\right)}{\partial\lambda}\mu\left(x,t\right)dx\right)$$

μ の時間発展 $$\frac{\partial\mu\left(x,t\right)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left(f\left(x,\lambda_t\right)\mu\left(x,t\right)+\mu\left(x\right)\int g\left(x,y\right)\mu\left(y,t\right)dy\right)+\frac{B^2}{2}\frac{\partial^2\mu\left(x,t\right)}{\partial x^2}$$

平均の仕事

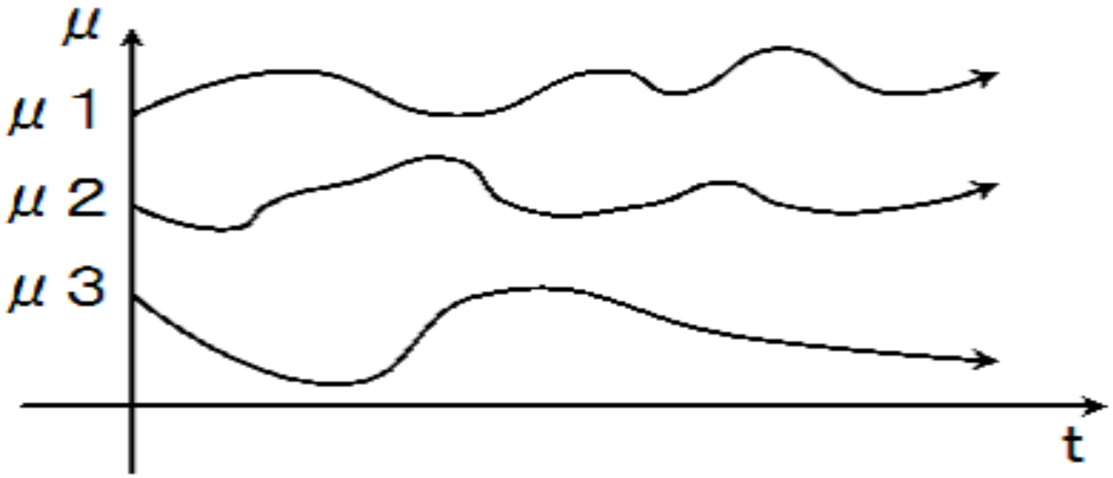
$$\langle W\rangle = \int_0^T dt\dot{\lambda}\left(-\int \frac{\partial F\left(x,\lambda\right)}{\partial\lambda}\left\langle\mu\right\rangle\left(x,t\right)dx\right)$$

$\langle\mu\rangle$ の時間発展

$$\frac{\partial\left\langle\mu\right\rangle\left(x,t\right)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(f\left(x,\lambda_t\right)\left\langle\mu\right\rangle\left(x,t\right)+\left\langle\mu\left(x\right)\int g\left(x,y\right)\mu\left(y,t\right)dy\right\rangle\right)+\frac{B^2}{2}\frac{\partial\left\langle\mu\right\rangle\left(x,t\right)}{\partial x^2}$$

熱力学極限の時間発展と平均の時間発展のダイナミクスが一致しない！

・多分こう言うことなんじゃな〜い・



μ_1　μ_2　μ_3 は平衡分布の rate 関数のゼロ点の状態。

実際の物理の場合図中のパスのどれか一つしか起こらない。
しかし、平均で考える場合、すべてを足し上げてしまっているところに問題がある。
従って、ゼロ点が一つの場合、平均が実際の物理と一致する。

結論　Jarzynski 恒等式の導出は相転移がある系ではパスを集めすぎている可能性がある！