

緩和過渡状態に等重率分布を仮定した粗視化ダイナミクス

能川 知昭

東北大学大学院理学研究科 数学専攻

巨視的な系の平衡状態が持つ著しい性質に、ある示量変数（の組）を指定したときに実現する状態は微視的には異なっても巨視的・統計的な性質は区別できないということがある。これはミクロカノニカル分布（ここでいうミクロカノニカル分布はエネルギーだけでなく注目するいくつかの示量変数を固定した孤立系の平衡分布を指す）における大数の法則の帰結であり、例えば、エネルギー、粒子数、体積を保存した粒子系では、状態のとり相や密度ゆらぎの相関などの性質は一意に決まる。しかし非平衡状態、たとえば2つの異なる平衡状態間を遷移する過渡状態を考えると、同じ示量変数を持っていてもその状態に至るまでの履歴によって内部状態が異なる状態が存在し得る。良く知られているように Mori-Zwanzig の射影演算子法による縮約された自由度の時間発展方程式は履歴を含む確率過程となるが [1]、粗視化によるマルコフ性の喪失は取り扱う系の自由度を過度に減らした結果といえる。非一意性を排除するためにはより多くの（示量）変数を残して系を記述する必要がある。一般の非平衡状態を考えるならば系の全自由度を与えなければならぬ場合もあるだろうが、このような系は純粋な力学系で統計力学の対象ではないということになる。逆に統計力学的に理解できる可能性のある系は、状態を（十分良い近似という意味でも）一意に指定するのに、平衡状態よりは多くても有限少数個にとどまる系ということができるだろう。本講演では（線形領域にとどまらない）非平衡過渡状態を平衡状態、すなわち示量変数固定の等重率分布、と同一視する近似によって記述する試みとそれがどのくらい有用かを検証した結果 [2] について報告する。

1 等重率の仮定による縮約ダイナミクスのマルコフ化

系が微視的状态 $\vec{X} = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ をとる確率 $p(\vec{X}, t)$ の時間発展は一般に次のようなマスター方程式で記述される。

$$\frac{\partial p(\vec{X}, t)}{\partial t} = \sum_{\vec{X}'} \left[\tilde{w}(\vec{b}; \vec{X} | \vec{X}') p(\vec{X}', t) - \tilde{w}(\vec{b}; \vec{X}' | \vec{X}) p(\vec{X}, t) \right]. \quad (1)$$

ここでは \vec{X} は可算な離散的状态とする。また $\vec{b} = (b_1, b_2, \dots, b_n)$ は温度、圧力などの環境から与えられる示強変数を表す。 $p(\vec{X}, t)$ から巨視変数 $\vec{A} = (A_1, A_2, \dots, A_n)$ で指定される状態をとる確率

$$P(\vec{A}, t) = \sum_{\vec{X}} p(\vec{X}, t) \delta_{\vec{A}, \vec{A}(\vec{X})}. \quad (2)$$

への縮約を考える ($n \ll N$)。 \vec{A} は \vec{b} と共役、すなわち平衡分布 $p_{\text{eq}}(\vec{X})$ がボルツマン因子 $e^{-\vec{b} \cdot \vec{A}(\vec{X})}$ に比例するものとする。微視的状态 \vec{X} から巨視的状态 \vec{A} への写像を $\vec{A}_{\vec{X}}$ と表した。

自由度の縮約を行うと、 P の時間発展は一般には履歴に依存しないマルコフ過程にはならない。

ここで同じ \vec{A} をとる状態が全て等確率で現れることを仮定する。すなわち

$$p(\vec{X}, t) = P(\vec{A}_{\vec{X}}, t) / g(\vec{A}) \quad \text{with} \quad g(\vec{A}) = \sum_{\vec{X}} \delta_{\vec{A}_{\vec{X}} \vec{A}}. \quad (3)$$

$g(\vec{A})$ は \vec{A} をとる微視的状态の総数を表す。式 (1) に $\delta_{\vec{A}_{\vec{X}} \vec{A}}$ をかけて \vec{X} で和をとったものに式 (3) を代入するとただちに $P(\vec{A}, t)$ に関する閉じた式

$$\frac{\partial P(\vec{A}, t)}{\partial t} = \sum_{\vec{A}'} \left[W(\vec{b}; \vec{A} | \vec{A}') P(\vec{A}', t) - W(\vec{b}; \vec{A}' | \vec{A}) P(\vec{A}, t) \right] \quad (4)$$

が得られる。ただし

$$W(\vec{b}; \vec{A}' | \vec{A}) = \left\langle \delta_{\vec{A}_{\vec{X}'}, \vec{A}'} \tilde{w}(\vec{b}; \vec{X}' | \vec{X}) \right\rangle_{\vec{A}} \quad \text{where} \quad \langle f(\vec{X}) \rangle_{\vec{A}} \equiv \frac{1}{g(\vec{A})} \sum_{\vec{X}} f(\vec{X}) \delta_{\vec{A}_{\vec{X}} \vec{A}} \quad (5)$$

である。微視的状态を平等視することによってマルコフ過程に落とすことができた。遷移確率は示量変数 \vec{A} を固定した「ミクロカノニカル」平衡分布の期待値として定義されていることに留意されたい。

以下では特に、微視的遷移確率 \tilde{w} が次のように表される場合を考える。

$$\tilde{w}(\vec{b}; \vec{X}' | \vec{X}) = w(\vec{b}; \vec{A}_{\vec{X}'} - \vec{A}_{\vec{X}}) D(\vec{X}' | \vec{X}). \quad (6)$$

ここで $D(\vec{X}' | \vec{X})$ は $\vec{X} \rightarrow \vec{X}'$ と「1ステップで」遷移するパスが存在するなら 1、なければ 0 をとる。遷移確率が巨視変数 \vec{A} の絶対値に陽に依存せず状態遷移したときの差で表されるということは、ダイナミクスが局所的な相互作用によって支配されていることを意味する。これを用いると式 (5) は

$$W(\vec{b}; \vec{A} + \Delta\vec{A} | \vec{A}) = \mu(\vec{A}; \Delta\vec{A}) w(\vec{b}; \Delta\vec{A}) \quad \text{with} \quad \mu(\vec{A}; \Delta\vec{A}) = \left\langle \sum_{\vec{X}'} \delta_{\vec{A}_{\vec{X}'}, \vec{A} + \Delta\vec{A}} D(\vec{X}' | \vec{X}) \right\rangle_{\vec{A}} \quad (7)$$

となる。状態 \vec{A} に依存する部分と環境 \vec{b} に依存する部分に分解できた。これは実際に計算を行う上で極めて有用である。 μ は \vec{A} を固定した等重率分布における「可能な」変化 $\Delta\vec{A}$ の分布関数である。

熱力学極限を考えると、 \vec{A} のゆらぎは期待値に対して無視できる。このとき $\langle \vec{A} \rangle$ の期待値の時間発展は

$$\frac{d\langle \vec{A} \rangle}{dt} = \sum_{\Delta\vec{A}} \Delta\vec{A} W(\vec{b}; \langle \vec{A} \rangle + \Delta\vec{A}) \equiv \vec{V}(\vec{b}; \langle \vec{A} \rangle). \quad (8)$$

で記述される。 \vec{V} の rotation がゼロであれば

$$\vec{V}(\vec{b}; \langle \vec{A} \rangle) = - \frac{\partial}{\partial \langle \vec{A} \rangle} F_{\text{neq}}(\vec{b}; \langle \vec{A} \rangle). \quad (9)$$

を満たすポテンシャル関数 $F_{\text{neq}}(\vec{b}; \langle \vec{A} \rangle)$ が存在して、時間とともに単調減少する量になる。これは非平衡の自由エネルギーと見なせるだろう。

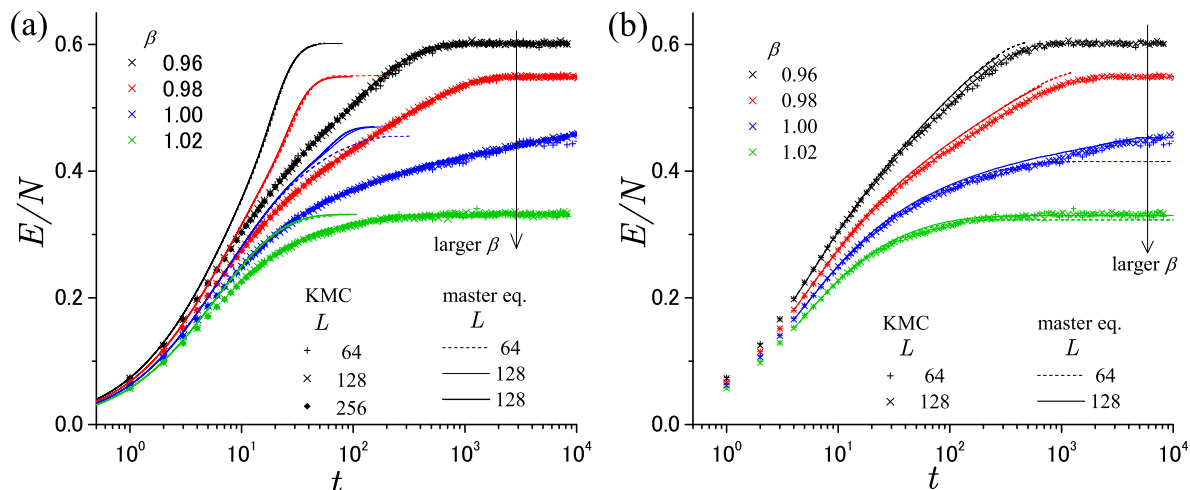


図 1: エネルギーの時間発展。実線はマスター方程式の結果 [(a)1 変数, (b)2 変数]、シンボルは動的モンテカルロシミュレーションの結果を表す。強磁性転移温度は $\beta_c = \ln(1 + \sqrt{3}) \approx 1.00505$ 。

2 応用例: 強磁性 Potts 模型の定温・ゼロ磁場時間緩和

次に前節で定式化した近似ダイナミクスを具体的な系に適用してみる。3つの状態をとるスピン変数 $\{\sigma_i = 0, 1, 2; i = 1, 2, \dots, L^2\}$ が周期境界条件の $(L \times L)$ 正方格子の各点 i に存在しているとする。単位時間当たりの遷移確率を $w(\vec{b}; \Delta \vec{A}) = \min[1, e^{-\vec{b} \cdot \Delta \vec{A}}]$ で与えられる。ここで $\vec{b} = (\beta, -h)$, $\vec{A} = (E, N_0)$ $E = -\sum_{i,j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}$, $N_0 = \sum_i \delta_{\sigma_i, 0}$ であり、 E の i, j に関する和は正方格子の隣り合った点どうしのペアについてとる。初期条件 $\{\sigma_i = 0 \text{ at } t = 0 \text{ for all } i\}$ のもと逆温度 $\beta > 0$, 磁場 $h = 0$ のダイナミクスを考える。 $h = 0$ ではボルツマン因子は N_0 に依存しないので平衡状態の期待値はカノニカル分布の $\vec{A}_{\text{eq}}(\beta) = (E(\beta), N_0(\beta))$ となる。このとき $E(\beta)$ と $N_0(\beta)$ の対応関係は、熱力学極限で E 固定のミクロカノニカル分布における関係 $N_0 = N_0(E)$ と一致する。

1 変数 ($\vec{A} = E$) と 2 変数 ($\vec{A} = (E, N_0)$) の場合に前節に記した方法を適用する。 μ を Wang-Landau 法 [3] によるシミュレーションで計算したのち、式 (8) を積分して得られた E の期待値の時間発展を図 1(a),(b) に実線示した。動的モンテカルロシミュレーション [4] の結果を、近似なしの正しいダイナミクスとしてシンボルでともに示した。図より 1 変数近似のダイナミクスは正しいダイナミクスよりも著しく速い緩和を示しており、この近似は良くないことがわかる。ただし定常 (平衡) 状態のエネルギーは正しく得られている。一方で 2 変数に拡張することによって近似が劇的に改善している。以下ではこの原因について考察する。

$h = 0$ の平衡状態のボルツマン因子は E だけの関数である。式 (5) の遷移確率が示量変数固定の平衡期待値で与えられていたことを考えると、1 変数の記述での E を持つ過渡状態は β によらず E だけできまるミクロカノニカル平衡状態である。このとき異なる履歴の状態が区別されない。一方 2 変数の場合には過渡状態は 2 変数 E, N_0 の状態空間を扱うことになる。 β を与えられた平衡状態では E と N_0 は 1 対 1 対応があるので、このような扱いは冗長であるが、過渡状態では β が異なれば、同じ E でも異なる N_0 を持つ状態を経

過し、2変数による記述に寄って区別ができる。この状態には、磁場なしのダイナミクスにもかかわらず E, N_0 固定のミクロカノニカル平衡状態は一般に $h \neq 0$ のカノニカル分布に相当するものが現れる。数値計算の結果はこのような過渡状態の分別が非平衡ダイナミクスには不可欠であることを示唆している。現在のモデルでは平衡状態を指定するのに冗長な1変数を追加することによって非平衡状態の履歴依存性をかなりよい精度で取り除くことができることがわかった。同様な2次転移系の秩序化ダイナミクスでは一般にうまくいくことが予想される。

3 結論

本稿では等重率の仮定(近似)によって巨視変数のマルコフ過程を導く方法について紹介した。これは平衡分布を指定するには冗長な数の(示量)変数を導入して構成する拡張した平衡「ミクロカノニカル」分布によって非平衡ダイナミクスを理解する枠組みになっている。強磁性 Potts モデルの定温・ゼロ磁場の無秩序化ダイナミクスではたった1変数の追加によってこの方法が極めて有効にはたらくことが確かめられた。今後はスピノーダル分解における coarsening ダイナミクスや1次転移に伴う核生成ダイナミクスなどについて、有効性の検証を進めてゆきたい。

参考文献

- [1] H. Mori. *Prog. Theo. Phys.*, 33:423, 1965.
- [2] T. Nogawa, N. Ito, and H. Watanabe. *Phys. Rev. E*, 86:041133, 2012.
- [3] D. P. Landau, Shan-Ho Tsai, and M. Exler. *American J. Phys.*, 72:1294, 2004.
- [4] P. A. Rikvold, H. Tomita, S. Miyashita, and S. W. Sides. *Phys. Rev. E*, 49:5080, 1994.