準平衡状態における長距離相互作用

森貴司

東京大学　宮下研究室

第2回統計物理学懇談会

アウトライン

- 「相加性」の厳密な定義とその帰結
- 厳密統計力学に基づく結果
- 平衡状態と「準平衡状態」
- モデル
- 準平衡状態における長距離相互作用（相加性の破れ）

設定

N粒子古典系

各粒子の状態 $\xi_i \in \mathcal{S}$ $\quad \boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) \in \mathcal{S}^N$

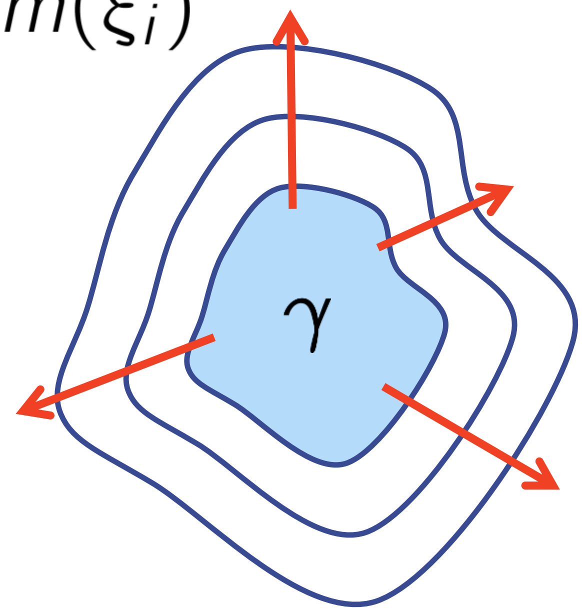
ハミルトニアン $H(\boldsymbol{\xi})$

完全相加的な熱力学量 $M(\boldsymbol{\xi}) = \sum_{i=1}^{N} m(\xi_i)$

粒子数、磁化など

形状を保った熱力学的極限

有限体積を持つ領域γと**相似な形**を保ちながら
領域を大きくする



熱力学的極限でのエントロピー密度

$$s_\gamma(\varepsilon, m) = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \ln \sum_{\boldsymbol{\xi}\in\mathcal{S}^N} \delta(H(\boldsymbol{\xi}) \le V\varepsilon)\delta(Vm \le M(\boldsymbol{\xi}) < Vm + \Delta M)$$

「相加性」のよくある定義

相加性とは：　おおざっぱには、マクロ系を構成する二つの部分系同士が互いに独立であること。

よくある定義

二つの部分系の間の相互作用エネルギーがマクロに見て小さい

$$H_A + H_B + H_{\mathrm{int}} \to H_A + H_B$$

短距離相互作用系：H_{int} は表面積に比例→非常に小さい

ほとんどの場合はこの定義でよいが、H_{int} が小さいにも関わらず二つの部分系が独立とは見なせない場合がある。

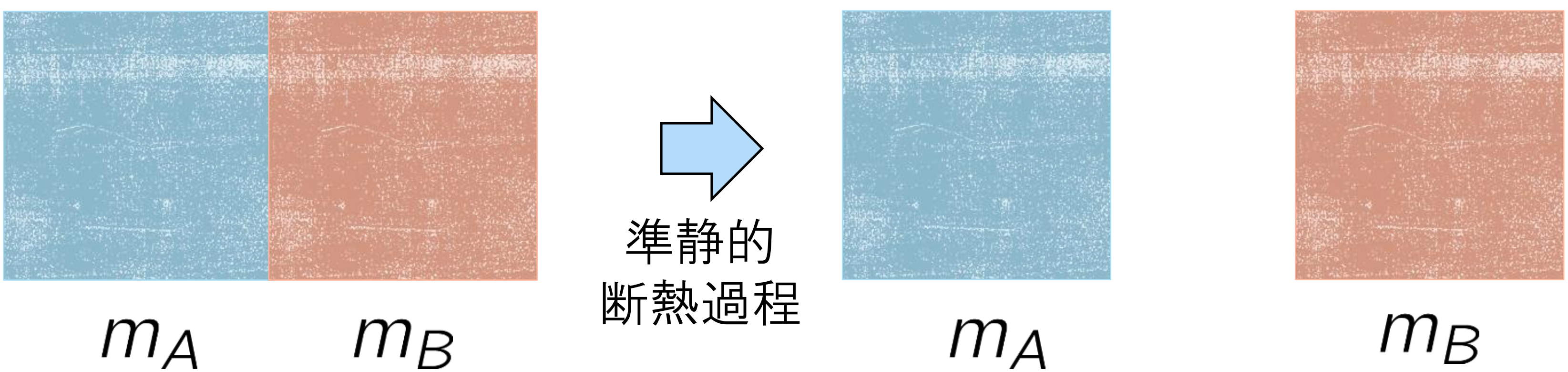
相互作用自体は短距離的だが、その影響が非常に遠くまで及ぶ場合

「相加性」の熱力学的定義

「二つの部分系が独立」を熱力学的に解釈する:

二つの部分系を準静的断熱過程によって外から仕事せずに切り離すことができる

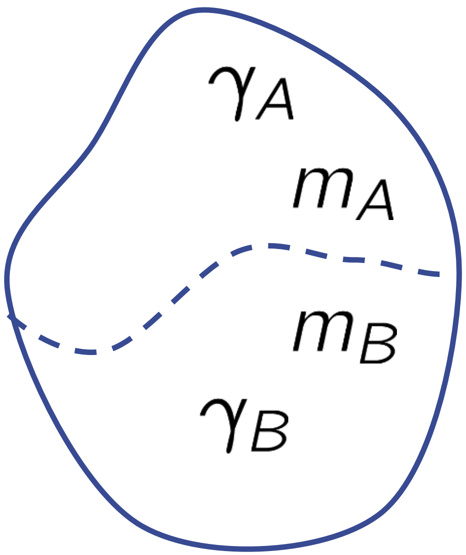
$$H_A + H_B + H_{\mathrm{int}} \to H_A + H_B$$



$$\boxed{\frac{W}{V} = \varepsilon - \varepsilon' \approx 0}$$

「相加性」の統計力学的表現

$$\gamma = \gamma_A \cup \gamma_B \qquad \frac{|\gamma_A|}{|\gamma|} = \lambda \qquad \frac{|\gamma_B|}{|\gamma|} = 1 - \lambda$$



AとBの間で完全相加的な熱力学量Mのやりとりを禁止した複合系のエントロピー

$$s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B)$$

Mのやりとりを許せばエントロピー最大の状態が実現

$$s_{\gamma_A\cup\gamma_B}(\varepsilon, m) = \max_{\substack{m_A, m_B: \\ \lambda m_A + (1-\lambda) m_B = m}} s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B)$$

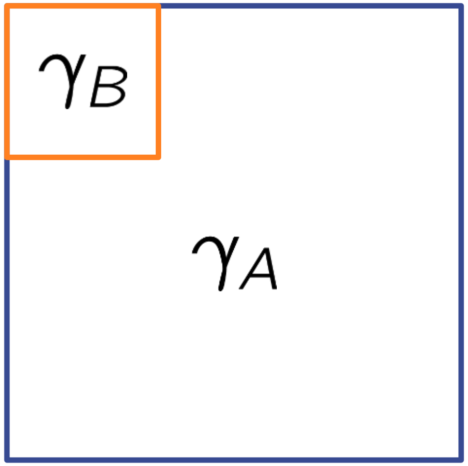
AとBを引き離す準静的断熱過程：エントロピーは不変

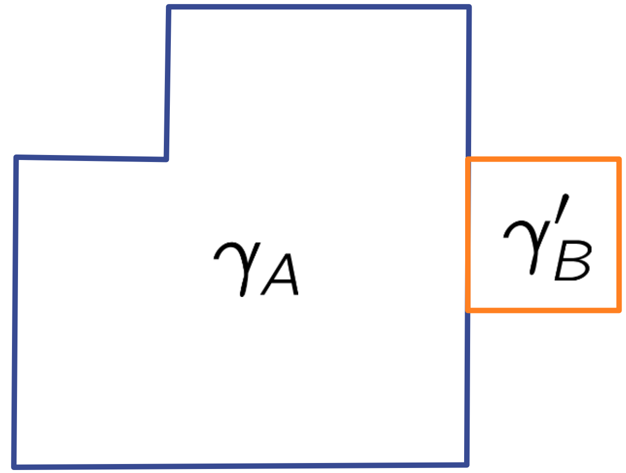
相加性：エネルギー密度も不変 $\varepsilon = \varepsilon'$

$$s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B) = \max_{\substack{\varepsilon_A, \varepsilon_B: \\ \lambda\varepsilon_A + (1-\lambda)\varepsilon_B = \varepsilon}} [\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon_B, m_B)]$$

相加性の帰結その1

エントロピー密度は系の形 γ に依存しない　$s_\gamma(\varepsilon, m) = s(\varepsilon, m)$





$$s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B) = \max_{\substack{\varepsilon_A,\varepsilon_B: \\ \lambda\varepsilon_A+(1-\lambda)\varepsilon_B=\varepsilon}} [\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon_B, m_B)]$$

$s_{\gamma_B} = s_{\gamma'_B}$ ⇒

$$= \max_{\substack{\varepsilon_A,\varepsilon_B: \\ \lambda\varepsilon_A+(1-\lambda)\varepsilon_B=\varepsilon}} \left[\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma'_B}(\varepsilon_B, m_B)\right]$$

相加性 ⇒

$$= s_{\gamma_A,\gamma'_B}(\varepsilon, m_A, m_B)$$

$$\Rightarrow \quad s_{\gamma_A\cup\gamma_B}(\varepsilon, m) = s_{\gamma_A\cup\gamma'_B}(\varepsilon, m)$$

相加性の帰結その2

エントロピー密度は上に凸な関数である

$$s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B) = \max_{\substack{\varepsilon_A,\varepsilon_B: \\ \lambda\varepsilon_A+(1-\lambda)\varepsilon_B=\varepsilon}} [\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon_B, m_B)]$$

完全相加的な熱力学量のやりとりをゆるすと

$$s_{\gamma_A\cup\gamma_B}(\varepsilon, m) = \max_{\substack{m_A,m_B: \\ \lambda m_A+(1-\lambda)m_B=m}} \max_{\substack{\varepsilon_A,\varepsilon_B: \\ \lambda\varepsilon_A+(1-\lambda)\varepsilon_B=\varepsilon}} [\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon, m_B)]$$

$$\geq \lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon_B, m_B)$$

$$s(\lambda\varepsilon_A + (1-\lambda)\varepsilon_B, \lambda m_A + (1-\lambda) m_B) \geq \lambda s(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s(\varepsilon_B, m_B)$$

$s(\varepsilon, m)$はεとmの両方について上に凸

エントロピーが上に凸であったとしても相加性が成り立つとは限らない

分布の等価性

エントロピーの凸性から分布の等価性が導かれる

カノニカル分布の熱力学母関数：自由エネルギー

$$f(\beta, m) = \inf_{\varepsilon}\left[\varepsilon - \frac{1}{\beta}s(\varepsilon, m)\right]$$

これは常に正しい

逆変換 $$s(\varepsilon, m) = \inf_{\beta>0}[\beta\varepsilon - \beta f(\beta, m)]$$

これは一般には正しくない

エントロピーが上に凸であれば逆変換が可能

カノニカル分布とミクロカノニカル分布は等価

比熱は非負

カノニカル分布での比熱

$$c = \frac{\beta^2}{N}\left[\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\right] \geq 0$$

分布の等価性より、ミクロカノニカル分布での比熱は非負

同様に、スピン系で磁化と磁場の変数変換を考えると帯磁率が非負であることもいえる。

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} \geq 0$$

ただしZeemanエネルギーは $-hM$ とする

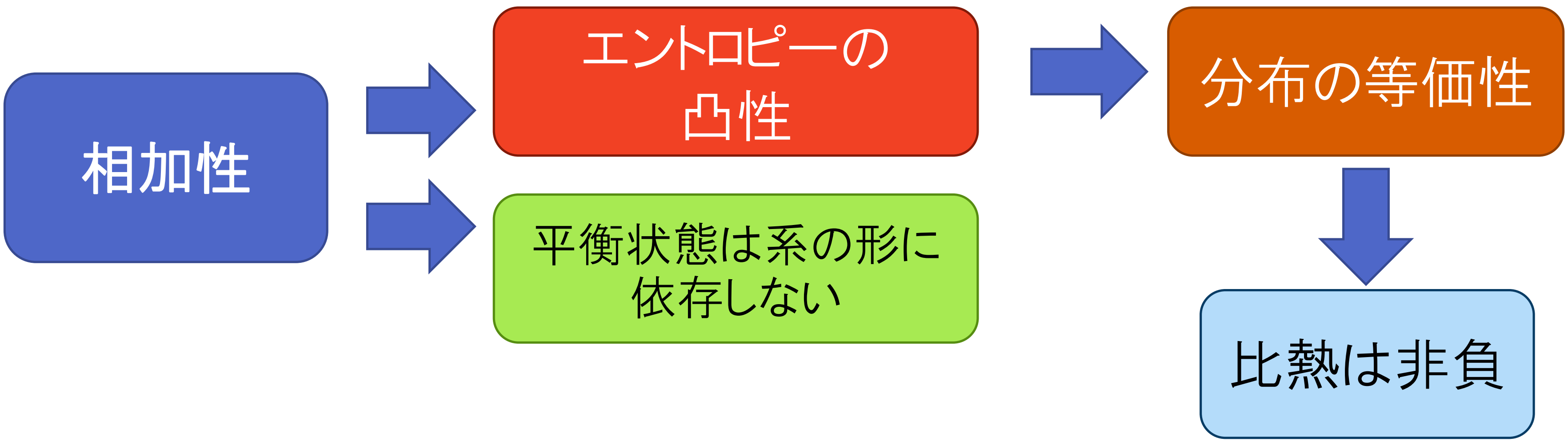
相加性のまとめ

熱力学的定義

二つの部分系を準静的断熱過程によって外から仕事せずに切り離すことができる

統計力学的表現

$$s_{\gamma_A,\gamma_B}(\varepsilon, m_A, m_B) = \max_{\substack{\varepsilon_A,\varepsilon_B:\\ \lambda\varepsilon_A+(1-\lambda)\varepsilon_B=\varepsilon}} [\lambda s_{\gamma_A}(\varepsilon_A, m_A) + (1-\lambda) s_{\gamma_B}(\varepsilon_B, m_B)]$$



アウトライン

- 「相加性」の厳密な定義とその帰結
- 厳密統計力学に基づく結果
- 平衡状態と「準平衡状態」
- モデル
- 準平衡状態における長距離相互作用
（相加性の破れ）

短距離相互作用系は相加性を満たす

D. Ruelle, "Statistical Mechanics: Rigorous Results"

二体相互作用のみを考える。
相互作用ポテンシャルが(i)十分強い斥力を持ち、
(ii)長距離で十分速く減衰するならば、
そのような系では熱力学的極限が存在し、相加性を満たす。

（条件はもっと緩くできる）

(i) $$V(r) > \frac{C}{r^d} \quad (r \to 0)$$

(ii) $$|V(r)| < \frac{C'}{r^{d+\nu}} \quad (r \to \infty)$$

この結果は強い

短距離相互作用の影響が遠くまで伝わることで**見かけ上**長距離相互作用系に見えるということはあるか？

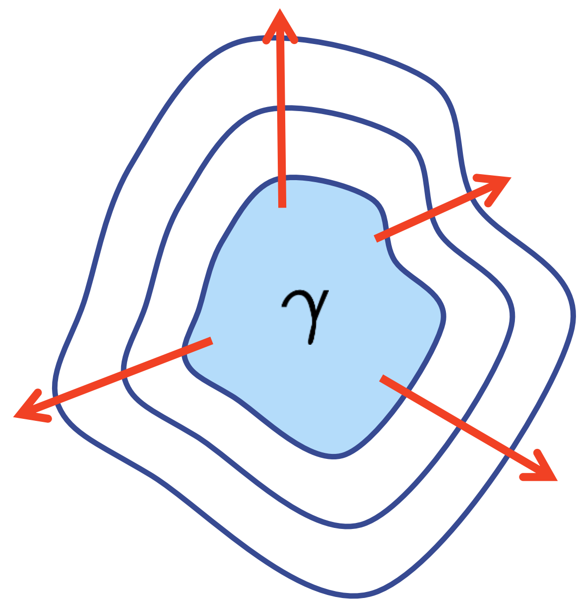
実効的に相互作用の距離が延びることはあっても、**相加性が破れるほどに長距離的にはならない**。

おまけ(長距離相互作用系では？)

長距離相互作用系では一般に、うまくスケールすると非自明な熱力学的極限が存在することが厳密に証明される。

ただし、熱力学的極限でのエントロピー密度は、一般に系の形状に依存する。(T. Mori, unpublished)

$$s_{\gamma}(\varepsilon, m)$$



長距離相互作用系では相加性は簡単に破れる

アウトライン

- 「相加性」の厳密な定義とその帰結
- 厳密統計力学に基づく結果
- 平衡状態と「準平衡状態」
- モデル
- 準平衡状態における長距離相互作用
（相加性の破れ）

「準」平衡状態

マクロな系は放っておくと平衡状態に落ち着く
平衡状態はハミルトニアン H で特徴づけられる統計分布を用いて記述される

（ミクロカノニカル分布、カノニカル分布、グランドカノニカル分布）

しかし統計分布を特徴づける H は真の H とは限らない

統計分布を特徴づける H を $\tilde{H}$ と書いて真のハミルトニアンとは区別し、$\tilde{H}$ の平衡統計分布で記述される状態を**準平衡状態**と呼ぼう。

ただし準平衡状態では圧倒的な確かさで $H \approx \tilde{H}$

準平衡状態の例　その1

自明な例　容器の中の気体

容器内の気体と、容器を構成するすべての原子の自由度を取り込んだハミルトニアンを真のHとする。

容器はいつかは壊れて、中の気体は外に漏れだしてゆく

容器が壊れる時間スケールが気体の緩和時間と観測する時間スケールよりも十分長ければ、容器は事実上壊れないものとして扱ってよい。
→ 容器を単なるポテンシャルエネルギーで置き換えたハミルトニアン$\tilde{H}$

真のハミルトニアンから見れば、容器内の平衡ガスは厳密には準平衡状態である。

R. Feynman, "Statistical Mechanics"

…if all the "fast" things have happened and all the "slow" things not, the system is said to be in *thermal equilibrium*.

準平衡状態の例　その2

可積分系に小さな摂動が加わった系

$$H = \sum_k \alpha_k \mathcal{I}_k + \epsilon V \qquad [\mathcal{I}_k, \mathcal{I}_l] = 0$$

ϵ が極めて小さければ、かなり長い時間 $\langle \mathcal{I}_k(t) \rangle$ は初期値 $I_k^{(0)}$ から変化せず、ほぼ定常の状態に落ち着く。
さらに長い時間が経った後、真の平衡状態に緩和するだろう。

$$\tilde{H} = \sum_k \alpha_k \mathcal{I}_k - \sum_k h_k \left(\mathcal{I}_k - I_k^{(0)} \right) \qquad \langle \mathcal{I}_k \rangle_{\mathrm{GGE}} = I_k^{(0)}$$

"Generalized Gibbs Ensemble", ("panta-canonical ensemble")

$$\rho_{\mathrm{GGE}} = \frac{e^{-\beta \tilde{H}}}{\mathrm{Tr} e^{-\beta \tilde{H}}} = \frac{\exp[-\sum_k \beta_k \mathcal{I}_k]}{\mathrm{Tr} \exp[-\beta_k \mathcal{I}_k]}$$

"prethermalization"

準平衡状態のまとめ

- 時間スケールが十分分離しているときには、真のハミルトニアン H ではなく有効ハミルトニアン $\tilde{H}$ が「平衡状態」を特徴づける。
→真の平衡と区別するために「準平衡状態」とよぶ。
- ただし、ここでは $\tilde{H}$ は何でもよいわけではなく、準平衡状態にとどまっている限りは真のエネルギーとほぼ等しいとしておく。

$$H \approx \tilde{H}$$

問題提起

真のハミルトニアンが短距離相互作用系で相加性を満足していたとしても、**有効ハミルトニアンが相加性を破る**ことはあるか？

相加性は平衡統計力学の結果。
平衡統計力学は、与えられたハミルトニアンのもとで時間発展し、無限に長い時間が経った後の状態を扱う。
→準平衡状態はカバーしていない。

アウトライン

- 「相加性」の厳密な定義とその帰結
- 厳密統計力学に基づく結果
- 平衡状態と「準平衡状態」
- モデル
- 準平衡状態における長距離相互作用
（相加性の破れ）

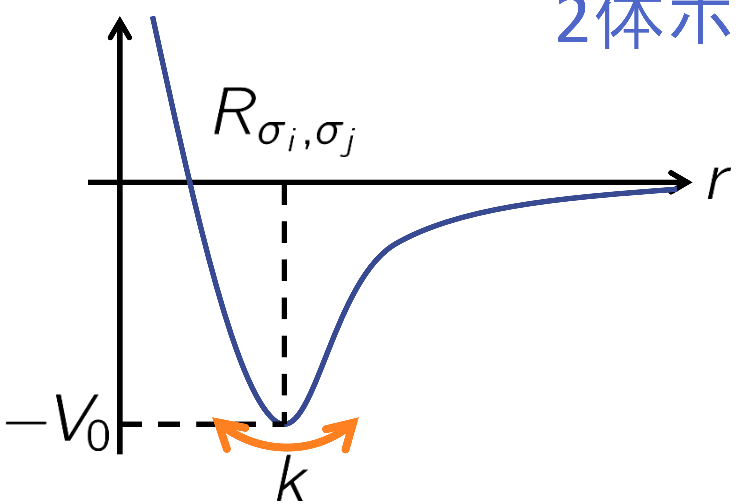
内部状態を持った粒子系

各粒子のミクロ状態 $\xi_i = (\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i, \sigma_i)$

$$H(\boldsymbol{\xi}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2} + \sum_{i<j}^{N} V_{\sigma_i,\sigma_j}(|\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_j|) - h\sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

$\sigma_i = \pm 1$ 粒子の内部状態(スピン)

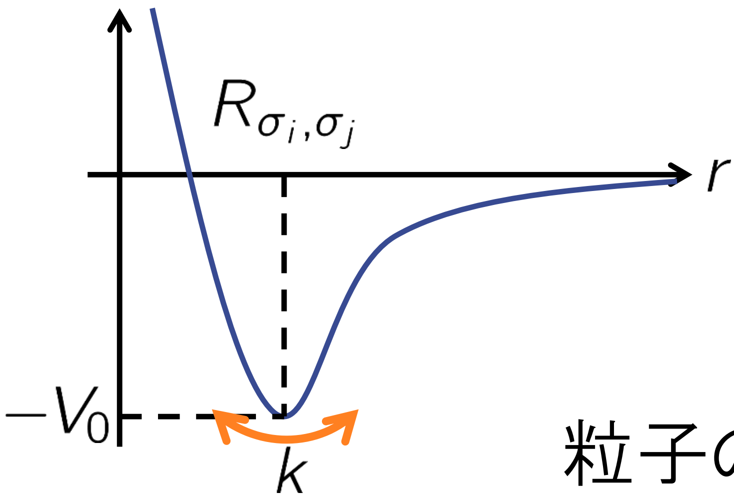
2体ポテンシャルは内部状態に依存



<u>重要なパラメータ</u>

- 最安定距離 R_{σ_i,σ_j}
- ポテンシャルの深さ V_0
- ばね定数 k

ポテンシャルの内部状態依存性



$\sigma_i = -1$ $\sigma_i = +1$

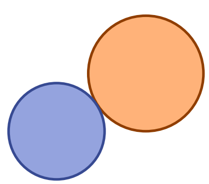
半径 $R(-1)$ $R(+1)$

粒子の大きさが内部状態によって異なる

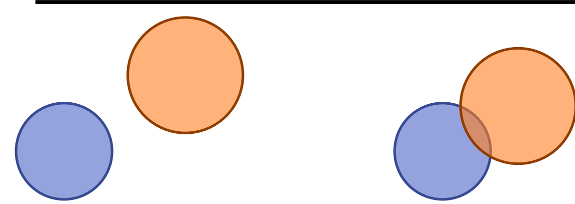
最安定距離は、粒子同士が接しているときの距離

$$R_{\sigma_i,\sigma_j} = R(\sigma_i) + R(\sigma_j)$$

<u>最も安定</u>



<u>エネルギー的に損</u>



相加性

このモデルでは熱力学的極限が存在し、相加性が満たされることを厳密に証明できる。

D. Ruelle, "Statistical Mechanics: Rigorous Results"

- ✓ エントロピー密度に形状依存性なし
- ✓ エントロピー密度は上に凸
- ✓ 分布の等価性
- ✓ 比熱、「帯磁率」は非負

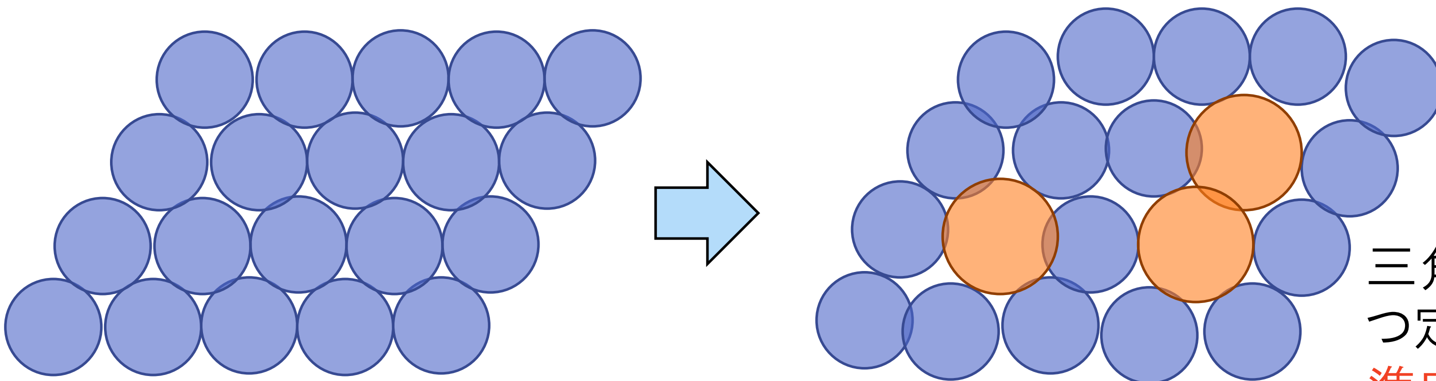
アウトライン

- 「相加性」の厳密な定義とその帰結
- 厳密統計力学に基づく結果
- 平衡状態と「準平衡状態」
- モデル
- 準平衡状態における長距離相互作用（相加性の破れ）

特別な初期状態と準安定状態

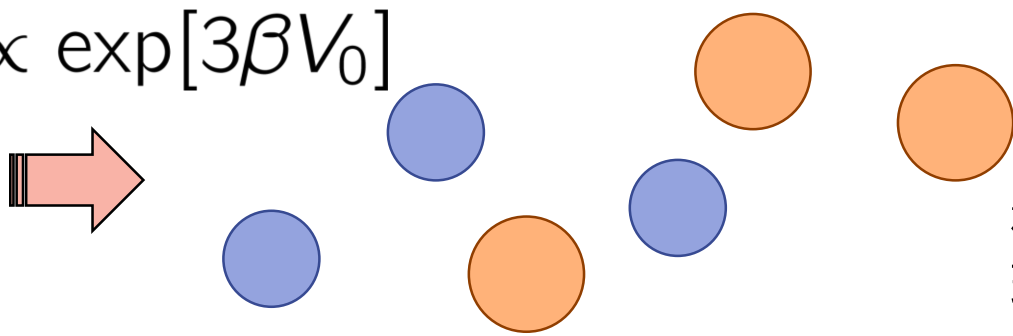
2次元空間を考える。

このモデルで記述される粒子で三角格子を作って広い空間の中に置く。



三角格子構造を保ちつつ定常状態に落ち着く
準安定状態

$t \propto \exp[3\beta V_0]$



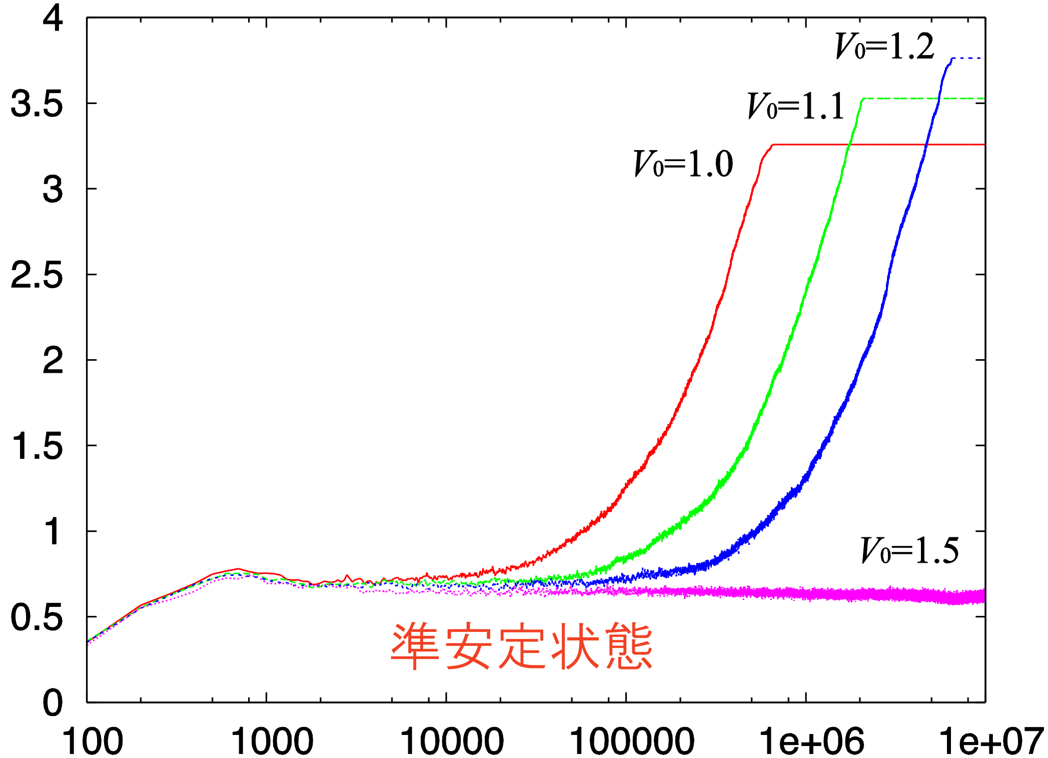
格子が壊れた後は希薄気体になり理想気体として近似してよい
真の平衡状態

実際の時間発展

座標と運動量はHamilton方程式で、
スピン自由度はモンテカルロ法で時間発展させる

$\varepsilon = E/N$

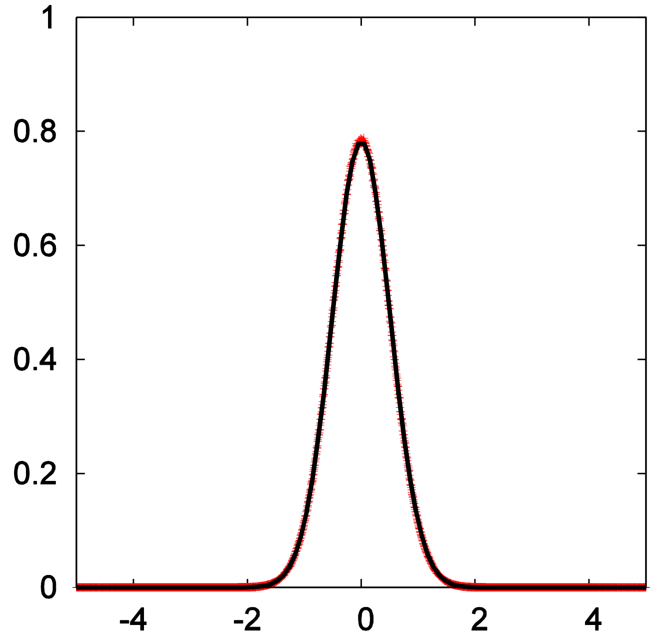
$k_B T = 0.26$



t (logスケール)

準安定状態での運動量分布

$$V_0 = 2.5$$



黒の実線：Maxwell分布

運動量自由度は平衡化している

この準安定状態は準平衡状態であることを示唆

準平衡状態の有効ハミルトニアン

これが準平衡状態だとすると、その有効ハミルトニアンは？

T. Mori, Phys. Rev. Lett. 111, 020601 (2013)

$$\tilde{H}(\boldsymbol{\xi}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2} + \sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{V}_{\sigma_i,\sigma_j}(|\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_j|) - h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

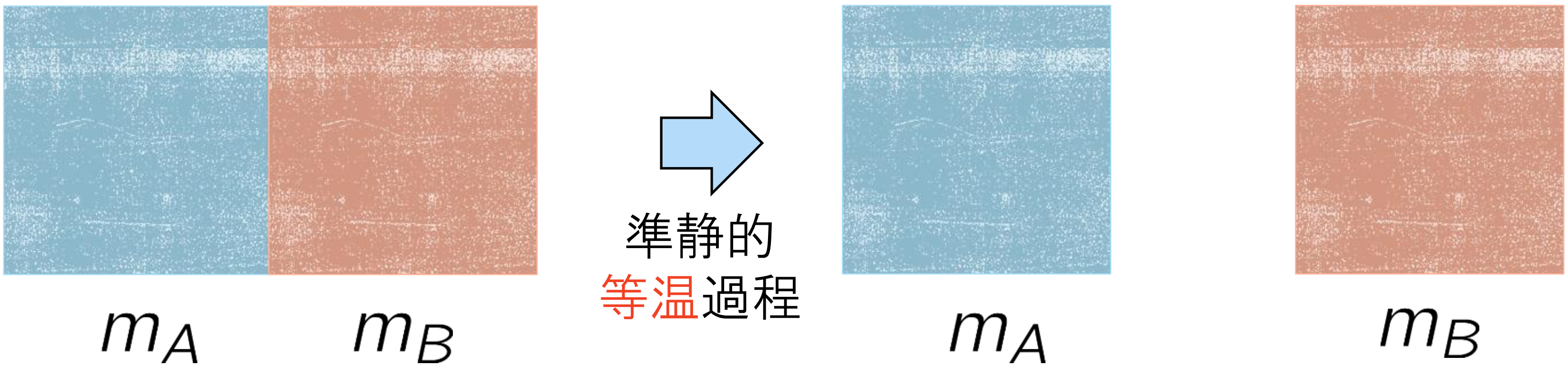
三角格子上の最近接ペア

三角格子の構造が保たれている間は、最近接粒子間距離は最安定距離から大きく逸脱しないだろう。

$$\tilde{V}_{\sigma_i,\sigma_j}(|\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_j|) = \frac{k}{2}\left(|\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_j| - R_{\sigma_i,\sigma_j}\right)^2$$

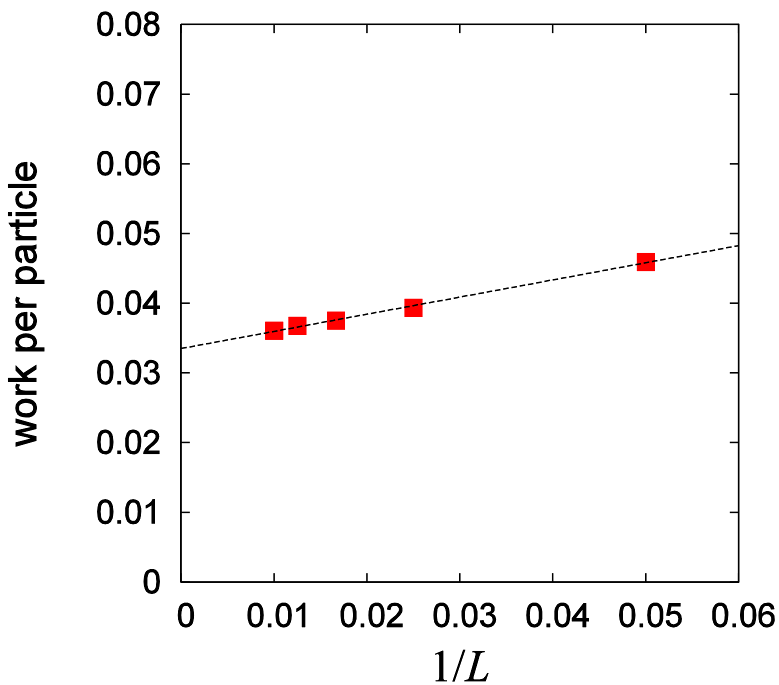
M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, Phys. Rev. Lett. 98, 247203 (2007)

準平衡状態の相加性の破れ



$$m_A = -1, m_B = 1$$

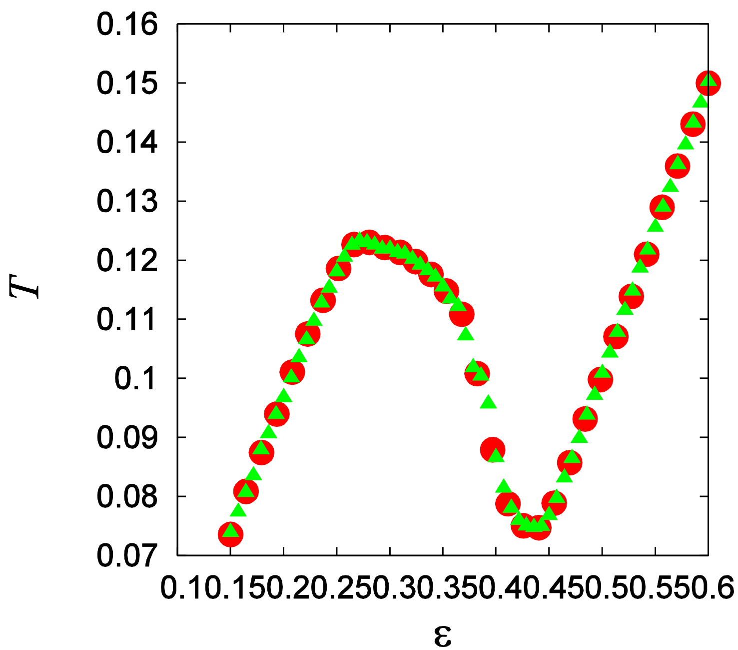
$$M = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

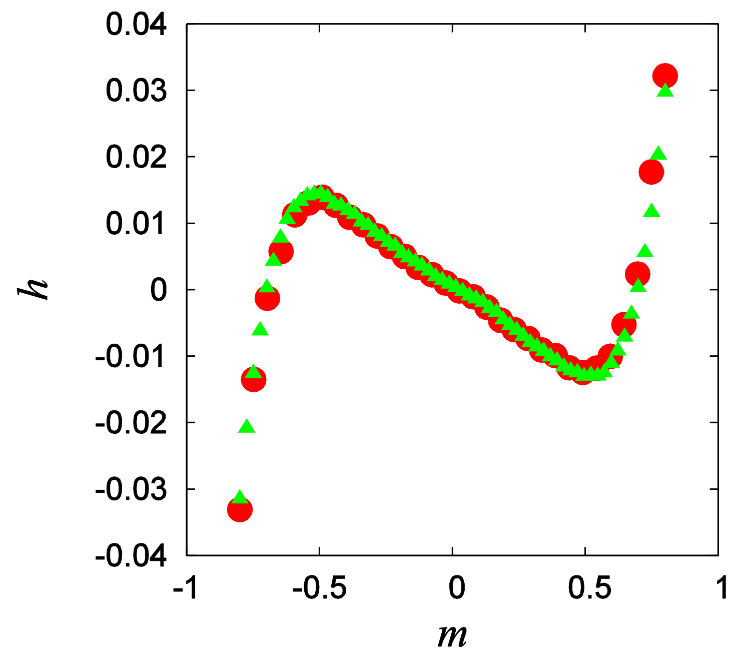


分布の等価性の破れ、負の比熱(帯磁率)

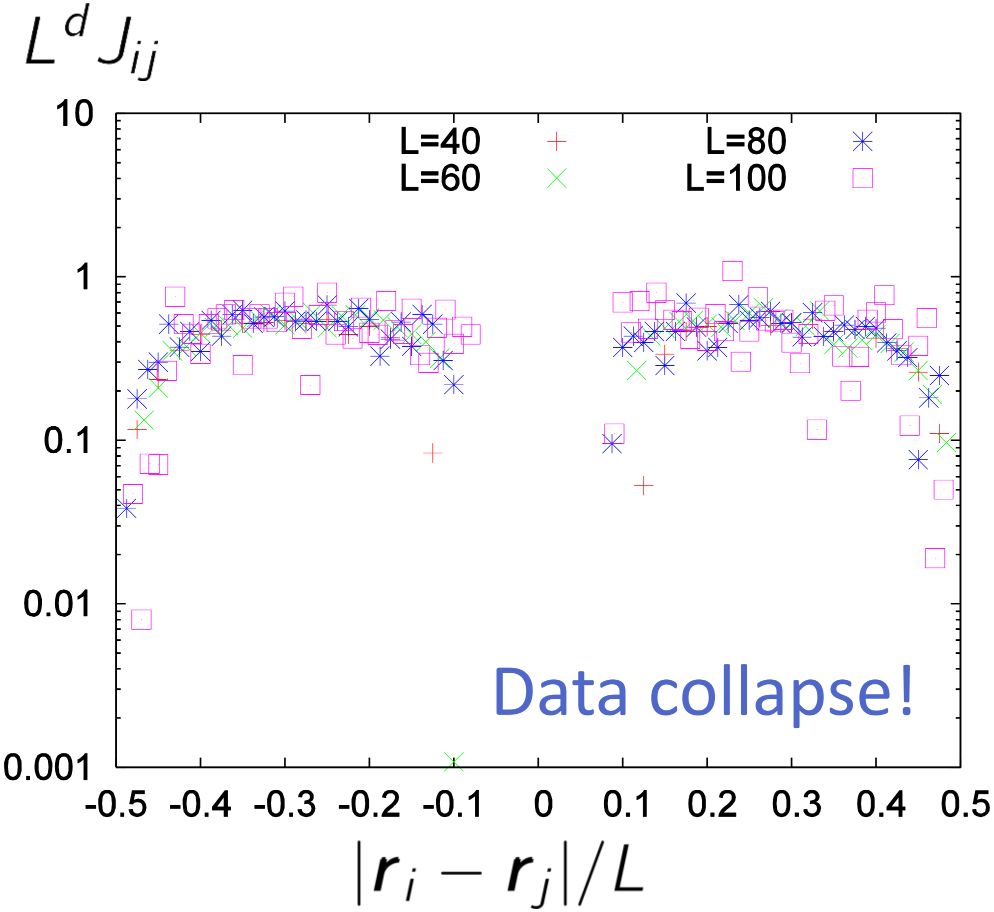
$\tilde{H}$のミクロカノニカル分布 ●
vs Hの孤立系でのダイナミクスの時間平均 ▲

$\tilde{H}$の磁化固定カノニカル分布 ●
vs Hの熱浴との相互作用下でのダイナミクスの時間平均 ▲

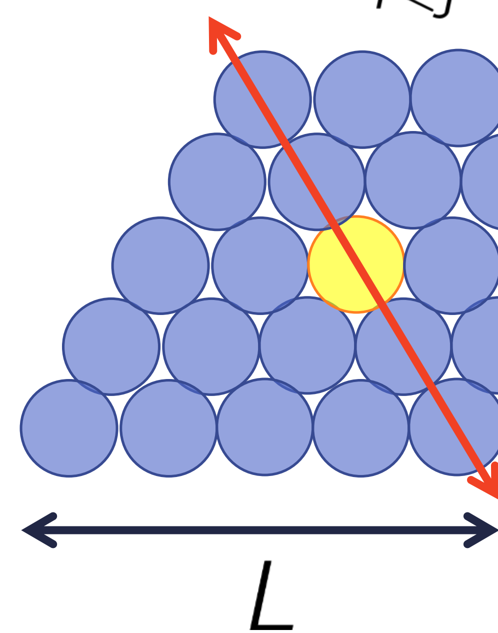




準平衡状態での長距離相互作用



$$\tilde{H}_{\rm spin} = -\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j$$



$$J_{ij} = L^{-d}\phi\left(\frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{L}\right)$$

相互作用長 $\propto L$

長距離相互作用

準平衡状態での長距離相互作用

真のハミルトニアンが短距離相互作用系で相加性を満足していたとしても、**有効ハミルトニアンが相加性を破る**ことはあるか？

平衡状態

実効的に相互作用の距離が延びることはあっても、相加性が破れるほどに長距離的にはならない。

準平衡状態

短距離相互作用の影響が相加性が破れるくらいに遠くまで及ぶことがある。

まとめ

- 相加性を熱力学的に定義し、統計力学的表現を書き下した。
- 相加性だけから、平衡状態が系の形状に依存しないこと、エントロピーの凸性、分布の等価性が導かれることを示した。
- 平衡状態で相加性を満たす系でも、準平衡状態では必ずしも相加性を満たさないことを示した。

<u>メッセージ</u>

真のハミルトニアンは相加性を満たすものであるべしと要請しても、準平衡状態を記述する有効ハミルトニアンが相加性を満たす保証はない。