

令和6年度 卒 業 研 究

非平衡相共存系における局所平衡の破綻とその検証

環境理工学群
(学籍番号：1250195)
遠藤 瞳
(Hitomi Endo)

高知工科大学

概要

本研究では、熱流の下で界面が存在するときの分数階微分型1次元ハミルトン・ポッツモデルの解析を行った。

近年、大域熱力学と呼ばれる、非平衡定常状態の熱力学を記述する新たな理論体系が提唱された。この理論は界面が存在する2相共存系において、界面温度が平衡状態の転移温度と異なるという、局所平衡近似が与える予言とは異なる非自明な予言を与える。

この予言をシミュレーションで検証すべく、分数階微分型1次元ハミルトン・ポッツモデルを提案した。このモデルは通常の整数階微分を用いたハミルトン・ポッツモデルとは異なり、空間微分を分数階微分に拡張することによって、1次元系でも秩序・無秩序の相転移が起こり、小規模なシミュレーションでの検証が可能となる。

シミュレーションでは、界面温度が転移温度よりも高くなり、大域熱力学の予言と一致する結果が得られた。

目次

1	はじめに	3
1.1	背景	3
1.2	目的	3
1.3	構成	4
2	先行研究	4
2.1	大域熱力学	4
2.1.1	大域熱力学による予言	5
2.2	2次元ハミルトン・ポッツモデル	5
3	研究内容	6
3.1	モデルの概要	6
3.2	分数階微分	8
3.2.1	分数階微分の詳細	8
3.2.2	分数階微分の導入	10
3.3	手法	12
3.3.1	平衡状態	12
3.3.2	臨界指数と転移温度の決定	13
3.3.3	非平衡状態	14
4	研究結果と考察	16
4.1	平衡状態	16
4.2	平衡状態における臨界指数	19
4.3	非平衡状態	19
4.4	大域熱力学との比較	21
5	まとめと今後の展望	22
5.1	まとめ	22
5.2	今後の展望	22

1 はじめに

1.1 背景

近年、非平衡定常状態の熱力学を記述する新たな理論体系である大域熱力学 [1, 2, 3] が提唱されている。この理論は、従来の非平衡熱力学、非平衡統計物理学において当然のように取り入れられてきた局所平衡近似の正当性に疑問を呈し、非平衡状態における熱力学的記述を拡張することを目指している。従来の平衡熱力学では、平衡状態の系を少数のマクロ変数（温度、圧力、化学ポテンシャルなど）で記述していた。しかし、非平衡状態ではこれらの変数だけでは系全体の挙動を正確に記述することが難しいため、新たなアプローチが求められている。

平衡状態では、系の温度や圧力はどの場所においても一様となる。しかし、異なる2つの熱浴を接触しているような非平衡定常状態の場合は、系内部に温度勾配が生じ、場所ごとに温度が異なる。また、界面が存在する2相共存状態では、孤立系の平衡状態の場合には系全体の温度が一様で転移温度になる。一方、異なる2つの熱浴と接触して熱の流れがある場合、温度が場所によって異なる。

流体物理学や非平衡統計物理学でよく使われている局所平衡近似の過程の下では、局所的な系の性質は平衡状態の性質と一致するため、界面温度は転移温度と一致する。しかし、大域熱力学によると、界面温度が転移温度とは異なると言われている。

どちらの結果が正しいかという点に着目した場合、局所平衡近似や大域熱力学といったようなマクロな系を記述する理論からはその正当性を判別することができない。そのため、この問題を解決するためには、ミクロなシミュレーションか実験的な検証が必要である。

1.2 目的

本研究の目的は、分数階微分を導入した1次元ハミルトン・ポッツモデルを用いて、熱流下での相共存系における局所平衡の破綻を検証することである。具体的には、以下の3つを目的とする。

1. 先行研究で用いられた2次元ハミルトン・ポッツモデルは非常に規模の大きな計算で追試が困難なため、より小規模で計算可能な1次元ハミルトン・ポッツモデルのシミュレーションを行う。
2. 分数階微分を導入することで1次元系でも相転移が起こる条件を確立し、シミュレーションでの検証を可能にする。
3. 熱流がある場合、界面温度が転移温度と一致するかどうかを検証し、大域熱力学の予言と比較する。

1.3 構成

2章では先行研究について述べる。3章では研究内容について述べる。4章では研究結果と考察について述べる。5章ではまとめと今後の展望について述べる。

2 先行研究

2.1 大域熱力学

従来の局所平衡近似に基づく非平衡熱力学では、系の各部分が局所的に平衡状態にあると仮定し、それぞれの部分の挙動を統合することで、非平衡状態における系全体の挙動を記述してきた [4, 5, 6, 7]。しかし、このアプローチは、強い熱流や急激な温度勾配が存在する場合、その妥当性が失われることが知られている。特に、相転移や準安定状態のように、系全体が非平衡効果に強く影響を受ける場合、局所的な平衡の仮定では十分な記述が得られない。その他、局所平衡近似が成り立たない特異な例としては気液臨界点近傍においてシア流が印加されると臨界ゆらぎが抑制される現象などが議論されている [8, 9]。

これに対し、大域熱力学は、系を局所的に分割するのではなく、系全体を一つの単位として扱うことで非平衡定常状態の特徴をより正確に捉えることを目指している [1, 2]。ここで非平衡定常状態とは、熱や物資の巨視的な流れは存在しつつも、マクロな時間変化が存在しない系のことであり、流れが存在するという点において平衡状態とは異なる。大域熱力学のアプローチの核心となるのが、大域温度という新しい概念である。大域温度は、系全体のエネルギー分布を反映し、非平衡状態であっても熱力学的基本関係を満たすように設計されている。具体的には、大域温度 $\tilde{T}$ は、密度を重みとした局所温度の空間平均として定義される。

$$\tilde{T} = \frac{\int_0^{L_x} dx \rho(x) T(x)}{\int_0^{L_x} dx \rho(x)} \quad (1)$$

ここで、 $\rho(x)$ は位置 x における密度、 $T(x)$ は位置 x における局所温度、 L_x は系全体の長さ (システムサイズ) を表している。平衡状態の統計力学によると、温度とは運動エネルギーの平均値として定義されているが、これを非平衡状態に拡張し、局所的な運動エネルギーの平均値として局所温度を定義したものが式 (1) の $T(x)$ である。

さらに、この大域熱力学の枠組みにおいて、熱流下での気相-液相共存の熱力学の性質を決定するための変分原理を定式化した。この変分原理は、平衡状態におけるマクスウェル関係式の自然な拡張に対応しており、非平衡定常状態における系の挙動を理論的に導出する。この理論的枠組みを用いると、気体-液体界面のような1次相転移の界面の温度が転移温度からずれるといった非自明な結果を定量的なレベルで得ることができる。この結果は、界面近傍に過冷却気体が安定に存在することを示しており、非平衡熱力学における新しい知見を提供することが期待されている。

大域温度の導入により、従来の局所平衡近似が破綻する状況でも大域熱力学は適用可能であり、熱流下での気体-液体転移や相共存系の熱力学的挙動のような現象解析に有効であると思われる。

2.1.1 大域熱力学による予言

これまで述べてきたように、大域熱力学においては、界面温度と転移温度がずれるという予言がされている。界面温度と転移温度の関係は大域熱力学において式 (2) のように予言されている [1, 2, 3]。

$$\theta = T_c - \frac{X(L_x - X)}{2L_x} \left\{ J \left(\frac{1}{\kappa^o} - \frac{1}{\kappa^d} \right) + \frac{\phi T_c \Delta \rho_c}{L_x \bar{\rho}} \right\} + O(\varepsilon^2) \quad (2)$$

ここで、 θ は界面温度、 T_c は転移温度を示している。 X は界面位置、 J は熱流、 κ^o と κ^d それぞれ低温側と高温側の熱伝導度、 ϕ は高温側と低温側の熱浴の温度差を表している。この式の右辺第二項が界面温度と転移温度のずれを表している。つまり、界面温度が転移温度より高いか低いかは両相の熱伝導度の違いによって異なる。また ε は非平衡度を表しており、右辺第三項は平衡状態から大きくずれたときの補正を与えている。この項も計算可能であるが、非常に複雑な形をとっており、ここでは省略する。

2.2 2次元ハミルトン・ポッツモデル

前節で示した大域熱力学の非自明な界面温度の振る舞いをミクロな理論から検証する試みがすでに行われている。しかし気液共存状態に対する粒子系のシミュレーションにおいて、局所平衡の破れは確認されていない [10]。この原因として、粒子系のシミュレーションにおいて熱力学的な振る舞いを見るためには莫大な粒子数および巨大なシステムサイズが必要となり、局所平衡の破れを見るにはシミュレーションのスケールが小さすぎるものが考えられる。実際、局所平衡の破れを確認するためには、少なくとも 10^7 個の粒子数が必要であると見積もられている [11]。粒子のシミュレーションではなく、連続場モデルを用いた研究も存在する。先行研究では、定常的な熱伝導下で相共存が起こる連続場モデルを数値シミュレーションで解析し、その際の界面温度を調べる研究が行われた [3]。この研究では熱伝導を伴う秩序パラメータダイナミクスの標準モデルが存在しないため、2次元 n 状態ハミルトン・ポッツモデルが提案されている。ハミルトニアンは、以下のよう

$$\mathcal{H}(q, p) = \int_D d^2 \mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} [(p_i)^2 + |\nabla q_i|^2] + V(q) \right\} \quad (3)$$

ここで、 $q_i (i = 1, \dots, n-1)$ は場の変数、 p_i は q_i に共役な運動量、 $|\nabla q_i|^2$ は場の空間的な変化を表す勾配エネルギーの項である。 $V(q)$ は位置エネルギーの項であり、場の相互作用を表し、準安定状態のエネルギー地形を決定している。

先行研究では、まず、孤立系において秩序状態と無秩序状態の共存をハミルトン方程式の数値解析により確認した。次に、境界に熱流を加えつつ全エネルギーを固定すること

で、定常熱伝導下での相共存を実現した。この系の特徴は、界面温度が平衡転移温度からずれることであり、これは平衡状態における準安定状態が熱流によって安定化されていることを示している。さらに、このずれは式 (2) で示される「大域熱力学」の予言と定量的に一致している。

先行研究の結果を図 1 に示す。

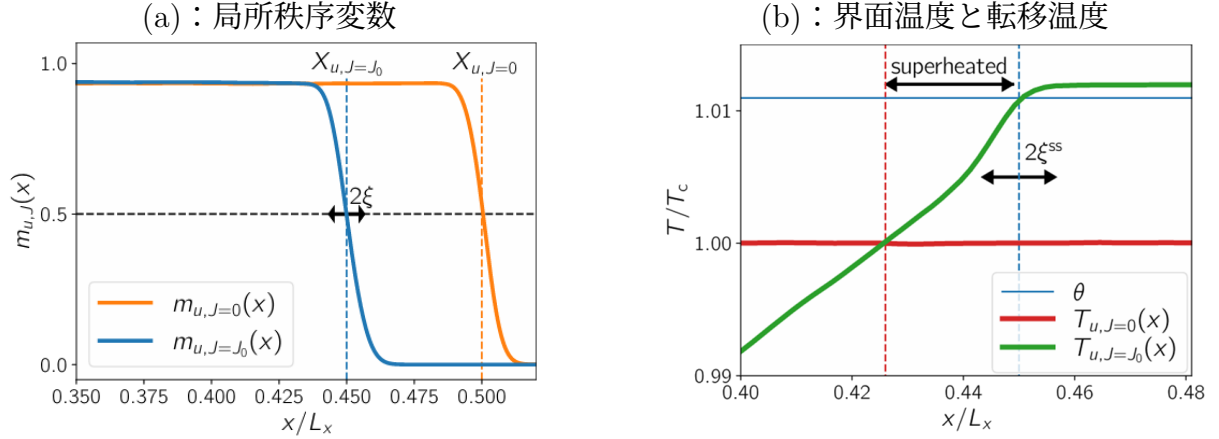


図 1: 先行研究の結果。

図 1(a) の橙色の線は平衡状態、青色の線は非平衡状態の局所秩序変数の場所依存性を示している。急激に値が変化する場所を界面の位置として定義する。 ξ は界面の厚さを示している。図 1(b) の緑の線は系の局所温度の場所依存性、青色の線は界面の位置における界面温度、赤色の線は平衡状態の転移温度を示している。この結果から界面温度は転移温度より高くなるという結果が得られている。つまり、転移温度よりも高い過加熱の秩序状態が存在することになり、数値シミュレーションの結果は大域熱力学の妥当性を支持している。局所平衡熱力学の破れは他のモデルや実験でも観察される可能性があるが、系の条件を注意深く選ぶ必要がある。今後の課題は、熱伝導系の定常分布を理論的に導出することや、さらに実験において観測することである。

3 研究内容

3.1 モデルの概要

本研究では、離散ポッツモデル [12] の連続拡張版であるハミルトン・ポッツモデルを分数量微分に拡張し、1次元における秩序無秩序界面の解析を行った。今回用いたハミルトニアンは次のようになる。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int dx \left[\sum_{i=1}^{n-1} \left\{ p_i^2 + \left(\frac{\partial^{1/|2|} q_i}{\partial x^{1/|2|}} \right)^2 \right\} + \prod_{j=1}^n Q_j \right] \quad (4)$$

ここで、 q_i は n 状態のハミルトン・ポッツモデルにおける $n-1$ 成分の 1次元の実数場であり、 p_i は q_i に共役な運動量場である。式 (4) は運動エネルギー p_i^2 、微分エネルギー

$\left(\frac{\partial^{1/|2|} q_i}{\partial x^{1/|2|}}\right)^2$ 、および位置エネルギー Q_j の3つの項から構成される。位置エネルギー Q_j は次のように設定される。

$$Q_j = \sum_{i=1}^{n-1} (q_i - \bar{q}_{ij})^2 \quad (5)$$

位置エネルギーは $q_i = \bar{q}_{ij}$ のときに最小になる。また、位置エネルギーは掛け算の形になっており、 n 個の $\bar{q}_{ij}$ のどれか一つが選ばれる。 n 個の $\bar{q}_{ij}$ とは、 $n-1$ 次元正単体における頂点の座標を示しており、図2に示すように $n=2, 3, 4$ の場合、 n 個の点がそれぞれ等価になるように配置している。

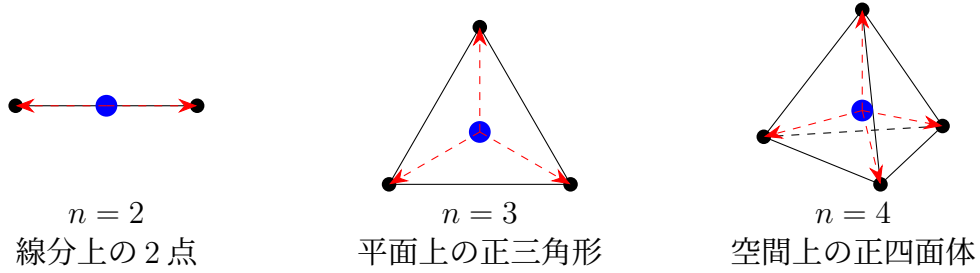


図2: $n-1$ 次元空間における n 個の頂点を持つ正単体の例。

$\bar{q}_{ij}$ は正単体の頂点であることから具体的に3つの関係式

$$\sum_{j=1}^n \bar{q}_{ij} = 0 \quad \sum_{i=1}^{n-1} (\bar{q}_{ij})^2 = 1 \quad \sum_{i=1}^{n-1} (\bar{q}_{ij} - \bar{q}_{ij'}) = K(1 - \delta_{jj'}) \quad (6)$$

を満たしていると都合が良い。ここで K は定数である。式(6)を満たす $\bar{q}_{ij}$ の候補として

$$\bar{q}_{ij} = \begin{cases} \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n-1}} \delta_{ij} - \frac{\sqrt{n}+1}{(n-1)^{3/2}} & 1 \leq j \leq n-1 \\ \frac{1}{\sqrt{n-1}} & j = n \end{cases} \quad (7)$$

がある。このとき $K = 2n/(n-1)$ となる。 $2 \leq n \leq 5$ における $\bar{q}_{ij}$ の値を書き下すと、 $n=2$ のときは

$$\bar{q}_{11} = -1 \quad \bar{q}_{12} = 1 \quad (8)$$

$n=3$ のときは

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \bar{q}_{11} & \bar{q}_{21} \end{pmatrix} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{3}-1 & -\sqrt{3}-1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \bar{q}_{12} & \bar{q}_{22} \end{pmatrix} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}-1 & \sqrt{3}-1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \bar{q}_{13} & \bar{q}_{23} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

$n = 4$ のときは

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \bar{q}_{11} & \bar{q}_{21} & \bar{q}_{31} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{12} & \bar{q}_{22} & \bar{q}_{32} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{13} & \bar{q}_{23} & \bar{q}_{33} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{14} & \bar{q}_{24} & \bar{q}_{34} \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{10}$$

$n = 5$ のときは

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \bar{q}_{11} & \bar{q}_{21} & \bar{q}_{31} & \bar{q}_{41} \end{pmatrix} &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 3\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{12} & \bar{q}_{22} & \bar{q}_{32} & \bar{q}_{42} \end{pmatrix} &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} -\sqrt{5}-1 & 3\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{13} & \bar{q}_{23} & \bar{q}_{33} & \bar{q}_{43} \end{pmatrix} &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & 3\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{14} & \bar{q}_{24} & \bar{q}_{34} & \bar{q}_{44} \end{pmatrix} &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & -\sqrt{5}-1 & 3\sqrt{5}-1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \bar{q}_{15} & \bar{q}_{25} & \bar{q}_{35} & \bar{q}_{45} \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{11}$$

となる。

3.2 分数階微分

3.2.1 分数階微分の詳細

式 (4) の右辺第二項に現れる空間微分は q_i の歪エルミートな分数階微分であり、フーリエ変換による微分の定義から導かれる。

区間 $0 \leq x \leq L$ で定義された関数 $q(x)$ の複素フーリエ級数展開は、

$$q(x) = \frac{1}{N} \sum_{n=-\infty}^{\infty} Q(n) e^{\frac{2i\pi nx}{L}} \tag{12}$$

と表される。ここで、複素フーリエ係数 $Q(n)$ は、

$$Q(n) = \int_0^L dx q(x) e^{-\frac{2i\pi nx}{L}} \tag{13}$$

で与えられる。式 (12) と式 (13) はそれぞれフーリエ変換と逆フーリエ変換の関係を表しており、

$$Q(n) = F[q(x)] \tag{14}$$

$$q(x) = \tilde{F}[Q(n)] \quad (15)$$

のように書くことができる。ここで、 F はフーリエ変換、 $\tilde{F}$ は逆フーリエ変換を表す。
微分の定義は、

$$\frac{\partial q(x)}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{q(x + \Delta x) - q(x)}{\Delta x} \quad (16)$$

で表される。式 (12) を x で微分すると、

$$\frac{\partial q(x)}{\partial x} = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\frac{2i\pi n}{L} \right) Q(n) e^{\frac{2i\pi n x}{L}} \quad (17)$$

となる。 $H(n) = \left(\frac{2i\pi n}{L} \right) Q(n)$ とすると、式 (17) は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial q(x)}{\partial x} &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} H(n) e^{\frac{2i\pi n x}{L}} \\ &= \tilde{F}[H(n)] \end{aligned} \quad (18)$$

となる。式 (14)、(15)、 $H(n) = \left(\frac{2i\pi n}{L} \right) Q(n)$ より式 (18) は、

$$\frac{\partial q(x)}{\partial x} = \tilde{F} \left[\left(\frac{2i\pi n}{L} \right) F[q(x)] \right] \quad (19)$$

となる。ここで、 $k = \frac{2\pi n}{L}$ とすると、

$$\frac{dq(x)}{dx} = \tilde{F} [ikF[q(x)]] \quad (20)$$

となる。つまり、フーリエ空間では、 ik を掛けることが微分に相当する。2 階微分は、

$$\frac{d^2 q(x)}{dx^2} = \tilde{F} \left[\left(\frac{2i\pi n}{L} \right)^2 F[q(x)] \right] \quad (21)$$

となる。 m 階微分では、

$$\frac{d^m q(x)}{dx^m} = \tilde{F} \left[\left(\frac{2i\pi n}{L} \right)^m F[q(x)] \right] \quad (22)$$

となる。さらに $1/2$ 階微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^{1/2} q(x)}{\partial x^{1/2}} &= \tilde{F} \left[\left(\frac{2i\pi n}{L} \right)^{1/2} F[q(x)] \right] \\ &= \tilde{F} \left[\sqrt{\frac{2i\pi n}{L}} F[q(x)] \right] \\ &= \tilde{F} [\sqrt{ik} F[q(x)]] \end{aligned} \quad (23)$$

と定義することができる。つまり、 $\sqrt{ik}$ を掛けることが $1/2$ 階微分に相当する。これを 2 回行くと 1 階微分になる。しかし、 $1/2$ 階微分は歪エルミートとはならない。そこで、歪エルミートとなるような $1/|2|$ 階微分を以下のように定義する。

$$\begin{aligned}
\frac{d^{1/|2|}q(x)}{dx^{1/|2|}} &= \tilde{F} \left[\left(\frac{2i\pi n}{L} \right)^{1/|2|} F[q(x)] \right] \\
&= \tilde{F} \left[\left(i \sqrt{\frac{2\pi|n|}{L}} \frac{n}{|n|} \right) F[q(x)] \right] \\
&= \tilde{F} \left[\left(i \sqrt{\frac{2\pi|n|}{L}} \frac{2\pi n}{L} \frac{L}{2\pi|n|} \right) F[q(x)] \right] \\
&= \tilde{F} \left[\frac{ik}{\sqrt{|k|}} F[q(x)] \right]
\end{aligned} \tag{24}$$

2 階微分がエルミートであることは、方程式の安定性や平衡状態の存在を与える要因になることが数学的に分かっている。

3.2.2 分数階微分の導入

1 次元系では基本的に相転移は起こらないが、分数階微分を導入することで相転移が期待できる。ここで、状態密度に着目する。式 (4) のハミルトン・ポッツモデルのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \int dx \sum_i h_i^2(x) \tag{25}$$

のように x に依存する関数 $h_i(x)$ の二乗の和で構成されている (2 次形式)。 $h_i(x)$ のフーリエ変換

$$h_i(x) = \frac{1}{L} \sum_k \tilde{h}(k) e^{ikx} \tag{26}$$

を代入すると、式 (25) は

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \int dx \sum_i \frac{1}{L^2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \tilde{h}_i(k_1) \tilde{h}_i(k_2) e^{i(k_1+k_2)x} \\
&= \frac{1}{L} \sum_k \sum_i |\tilde{h}_i(k)|^2
\end{aligned} \tag{27}$$

となり、空間積分の代わりに波数 k の和における $\tilde{h}_i(k)$ の 2 次形式となる。ここでフーリエ変換の公式

$$\frac{1}{L} \int dx e^{ikx} = \delta_{k,0} \tag{28}$$

および、実数関数 $h_i(x)$ のフーリエ変換が $\tilde{h}_i(-k) = \tilde{h}_i^*(k)$ を満たすことを用いた。 L が十分大きいとき、波数 k の和を積分に置き換えることで

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \sum_i |\tilde{h}_i(k)|^2 \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \sum_i |\tilde{h}_i(k)|^2\end{aligned}\tag{29}$$

が得られ、波数 k に対する状態密度 $\rho(k) = 1/\pi$ が得られる。一方、2次元空間の場合には

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d^2k \sum_i |\tilde{h}_i(k)|^2 \\ &= \int_0^{\infty} dk k \sum_i |\tilde{h}_i(k)|^2\end{aligned}\tag{30}$$

となり、 $\rho(k) = k$ が得られる。

次にエネルギーに対する状態密度 $\rho(E)$ を考える。そのためには波数 k とそれに対するエネルギー E との関係を決めなければならない。今、系のエネルギーは勾配エネルギーが主な寄与であるとする整数階微分の場合は

$$E = c_1 k^2\tag{31}$$

分数階微分の場合は

$$E = c_2 |k|\tag{32}$$

となる。ここで $c_{1,2}$ は比例定数である。この関係から k による積分を E による積分で書き直せば1次元整数階微分の場合は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\pi\sqrt{c_1}} \int_0^{\infty} \frac{dE}{\sqrt{E}} \sum_i |\tilde{h}_i(E)|^2\tag{33}$$

2次元整数階微分の場合は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{c_1} \int_0^{\infty} dE \sum_i |\tilde{h}_i(E)|^2\tag{34}$$

1次元分数階微分の場合は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{\pi\sqrt{c_2}} \int_0^{\infty} dE \sum_i |\tilde{h}_i(E)|^2\tag{35}$$

となる。

1次元整数階微分のモデルでは、状態密度は $\sqrt{E}$ に反比例し、 $E = 0$ で発散するため、低エネルギー状態が非常に多く存在する。このため、秩序状態が安定化されず、相転移が起こりにくくなる。

一方で、1次元分数階微分と、2次元整数階微分のモデルでは状態密度はどちらも定数となる。2次元整数階微分のモデルで相転移が起こるので、同じ状態密度を与える、1次元分数階微分のモデルでも相転移が期待できる。

それぞれのエネルギー状態密度をまとめると以下ようになる。

1次元整数階微分

$$\rho(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (36)$$

1次元分数階微分

$$\rho(E) \propto 1 \quad (37)$$

2次元整数階微分

$$\rho(E) \propto 1 \quad (38)$$

3.3 手法

本研究では、システムサイズを L_x とし、1次元の空間を N 個の点に分ける。すると、点と点の距離は $\Delta x = L_x/N_x$ となる。つまり、 $L_x = N_x \Delta x$ と表すことができる。 $\Delta x = 1/4$ で計算を行い、平衡状態のときは、データサイズ N_x を変えながら計算を行った。非平衡状態のときは、データサイズ $N_x = 1024$ で固定して計算を行った。

3.3.1 平衡状態

1次元分数階微分の $n = 2, 3, 4, 5$ 状態で平衡状態の相転移を考える。平衡状態の解析には duplicated Langevin 方程式を用いた。方程式は次のとおりである。

$$\begin{aligned} \Delta q_1 &= (p_1 - p_2) \Delta t, & \Delta p_1 &= - \left(\frac{\delta H}{\delta q_1} + \frac{\delta H}{\delta q_2} + \gamma p_1 \right) \Delta t + \Delta W_1 \\ \Delta q_2 &= (p_2 + p_1) \Delta t, & \Delta p_2 &= - \left(\frac{\delta H}{\delta q_2} - \frac{\delta H}{\delta q_1} + \gamma p_2 \right) \Delta t + \Delta W_2 \end{aligned} \quad (39)$$

duplicated Langevin 方程式とは、Langevin 方程式を改良したものである。よく知られた Langevin 方程式は

$$\begin{aligned} \Delta q &= p \Delta t \\ \Delta p &= - \left(\frac{\delta H}{\delta q} + \gamma p \right) \Delta t + \Delta W \end{aligned} \quad (40)$$

となる。ただし、 ΔW は位置と時間両方に対してランダムな値となり、平均と分散は

$$\langle \Delta W \rangle = 0 \quad \langle (\Delta W)^2 \rangle = 2\gamma k_B T (\Delta x) (\Delta t) \quad (41)$$

である。この Langevin 方程式に対し、全く同じ 2 つのコピーを用意してそれぞれの Langevin 方程式を考えると以下ようになる。

$$\begin{aligned}\Delta q_1 &= p_1 \Delta t, & \Delta p_1 &= - \left(\frac{\delta H}{\delta q_1} + \gamma p_1 \right) \Delta t + \Delta W_1 \\ \Delta q_2 &= p_2 \Delta t, & \Delta p_2 &= - \left(\frac{\delta H}{\delta q_2} + \gamma p_2 \right) \Delta t + \Delta W_2\end{aligned}\tag{42}$$

しかし、このままでは 2 つの Langevin 方程式がただ並べられているだけである。ここで、2 つの Langevin 方程式を式 (39) のように混合する。この方程式を用いることで平衡状態への緩和が早くなることが知られている [13]。

3.3.2 臨界指数と転移温度の決定

臨界指数とは、物理系が臨界点近傍で示す普遍的な振る舞いを記述するための指数である。臨界点とは、相転移が起こる点のことで、例えば気体と液体の臨界点や、磁性体のキュリー点などが該当する。臨界指数を求めることで、臨界現象の普遍性を理解し、相転移のメカニズムを解明することができる。

以下に臨界指数を整理する。

1. 比熱の臨界指数 (α)

$$C \propto |T - T_c|^{-\alpha}\tag{43}$$

2. 秩序変数の臨界指数 (β)

$$\langle q \rangle \propto (T_c - T)^\beta \quad (T < T_c)\tag{44}$$

3. 帯磁率 (γ)

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}\tag{45}$$

4. 相関距離 (ξ)

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}\tag{46}$$

ここで、比熱 C は、系の温度を単位量だけ変化させたときに必要な熱量であり、平衡状態では揺動散逸関係式より

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)\tag{47}$$

のように表される。また、秩序変数 $\langle q \rangle$ は q の空間平均の絶対値を取ったもののアンサンブル平均を取ったものとする。つまり、

$$\langle q \rangle = \left\langle \left| \frac{1}{L_x} \int dx q \right| \right\rangle \quad (48)$$

のように表される。帯磁率 χ は q の分散から得られる。つまり、 $\chi = \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2$ と表される。

臨界指数は、以下のようなスケーリング関係式によって関連づけられる。

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (49)$$

これは、比熱、秩序変数、帯磁率の臨界指数の間の関係を表している。

臨界指数を求めるために、有限サイズスケーリングと呼ばれる手法を用いる。臨界現象では、系の相関距離 ξ が臨界点近傍において発散する。しかし、有限系では、相関距離 ξ が系のサイズによって制限される。このため、有限系では臨界点近傍での物理量の振舞いが、無限系とは異なる。有限サイズスケーリングは、この有限サイズ効果を考慮し、無限系での臨界挙動を推定するための理論的な枠組みである。

転移温度および臨界指数は以下のような有限サイズスケーリングの手順で求める。

1. 転移温度 T_c を求める。

温度 T に対して、Binder 比 $\frac{(\langle q^2 \rangle)^2}{\langle q^4 \rangle}$ をプロットすることで、異なるシステムサイズ L_x の Binder 比が交差する。この交差点が転移温度 T_c を与える。

2. ν を求める。

$(T - T_c)L_x^{1/\nu}$ に対して、Binder 比 $\frac{(\langle q^2 \rangle)^2}{\langle q^4 \rangle}$ をプロットする。異なるシステムサイズ L_x のデータが同じ曲線に乗るように臨界指数 ν を調整する。

3. α を求める。

$(T - T_c)L_x^{1/\nu}$ に対して、 $CL_x^{-\alpha/\nu}$ をプロットする。異なるシステムサイズ L_x のデータが同じ曲線に乗るように臨界指数 α を調整する。

4. β を求める。

$(T - T_c)L_x^{1/\nu}$ に対して、 $\langle q \rangle L_x^{\beta/\nu}$ をプロットする。異なるシステムサイズ L_x のデータが同じ曲線に乗るように臨界指数 β を調整する。

5. γ を求める。

$(T - T_c)L_x^{1/\nu}$ に対して、 $\chi L_x^{\gamma/\nu}$ をプロットする。異なるシステムサイズ L_x のデータが同じ曲線に乗るように臨界指数 γ を調整する。

3.3.3 非平衡状態

非平衡状態のとき、先行研究の2次元整数階微分型ハミルトン・ポッツモデルでは図3のように右から一定の熱を入れて、左から同じ量の熱を出すというシミュレーションを行っていた。



図 3: 先行研究の状況設定。

熱流 J はハミルトニアン密度の時間微分から得られる。整数階微分の場合はハミルトニアン密度の時間微分が式 (50) のような連続方程式となるため、簡単に熱流 J が得られる (式 (51))。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (50)$$

$$J = - \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial x} \quad (51)$$

しかし、分数階微分の場合は空間微分が分数階微分に置き換わってしまうため連続方程式にならず (式 (52))、このままでは熱流 J が得られない (式 (53))。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial^{1/|2|} J}{\partial x^{1/|2|}} = 0 \quad (52)$$

$$J = - \sum_i p_i \frac{\partial^{1/|2|} q_i}{\partial x^{1/|2|}} \quad (53)$$

したがって、分数階微分を用いた本研究では左右に異なる温度の熱浴を接続した状況のシミュレーションを行った (図 4)。



図 4: 非平衡状態の状況設定。

全系を $L_x < x < -\frac{L_x}{2}$ 、 $-\frac{L_x}{2} \leq x \leq \frac{L_x}{2}$ 、 $\frac{L_x}{2} < x < L_x$ の 3 つの領域に分けて、左側と右側の熱浴は異なる温度の Langevin 方程式を用いた。左側の熱浴の温度を T_1 、右側の熱浴

の温度を T_2 とする。方程式は次のとおりである。

$$\Delta q = p\Delta t, \quad \Delta p = -\left(\frac{\delta H}{\delta q} + \gamma p\right) \Delta t + \Delta W_1 \quad (54)$$

$$\Delta q = p\Delta t, \quad \Delta p = -\left(\frac{\delta H}{\delta q} + \gamma p\right) \Delta t + \Delta W_2 \quad (55)$$

式 (54) は温度 T_1 の熱浴、式 (55) は温度 T_2 の熱浴を示している。 $\Delta W_{1,2}$ は平衡状態のときと同様にランダムな力（ノイズ）を表している。ノイズの平均値は $\langle \Delta W_{1,2} \rangle = 0$ である。また、ノイズの分散は $\langle (\Delta W_{1,2})^2 \rangle = 2\gamma k_B T_{1,2}(\Delta x)(\Delta t)$ で表される。中央はエネルギーが保存するハミルトン方程式を解く。方程式は次のとおりである。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = p, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\delta H}{\delta q} \quad (56)$$

4 研究結果と考察

本章では本研究で得られた計算結果について示す。なお、平衡状態における duplicated Langevin 方程式 (39) および非平衡状態における Langevin 方程式 (54)、(55)、ハミルトン方程式 (56) のいずれも 2 次のシンプレクティック法を用いて計算している。境界条件として、平衡状態では複素離散フーリエ変換に基づく周期境界条件を、非平衡状態では実離散コサイン変換に基づくノイマン境界条件を用いている。また、時間発展のパラメーターは $\gamma = 1$, $k_B = 1$, $\Delta t = 0.01$ を用いた。

4.1 平衡状態

サンプル数 $N_s = 2^{21}$ における 2, 3, 4, 5 状態の秩序変数と比熱の結果を図 5 から図 8 に示す。2, 3, 4 状態では、4 つのシステムサイズで計算を行った。それぞれの転移温度は紫色の線で示している。

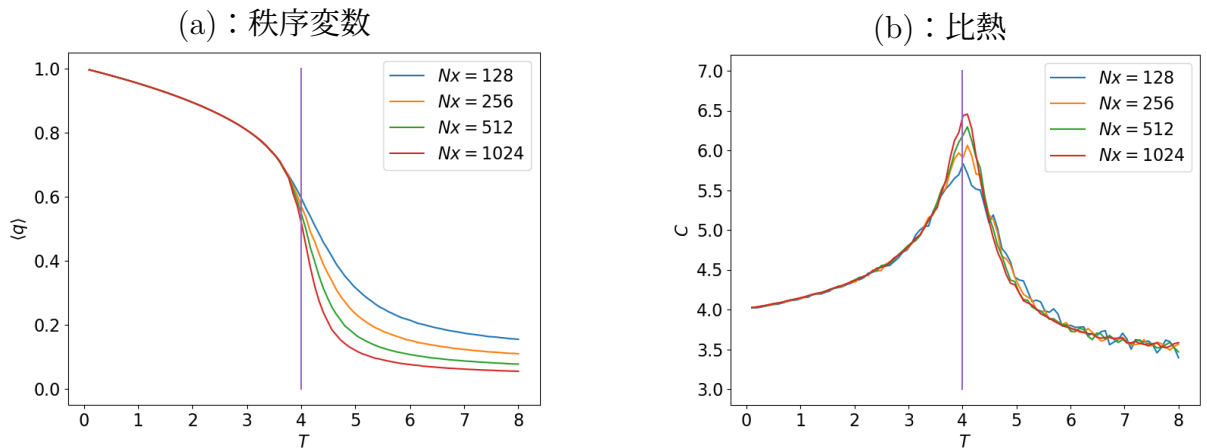


図 5: 2 状態 (転移温度 $T_c = 4.0$) における秩序変数と比熱。

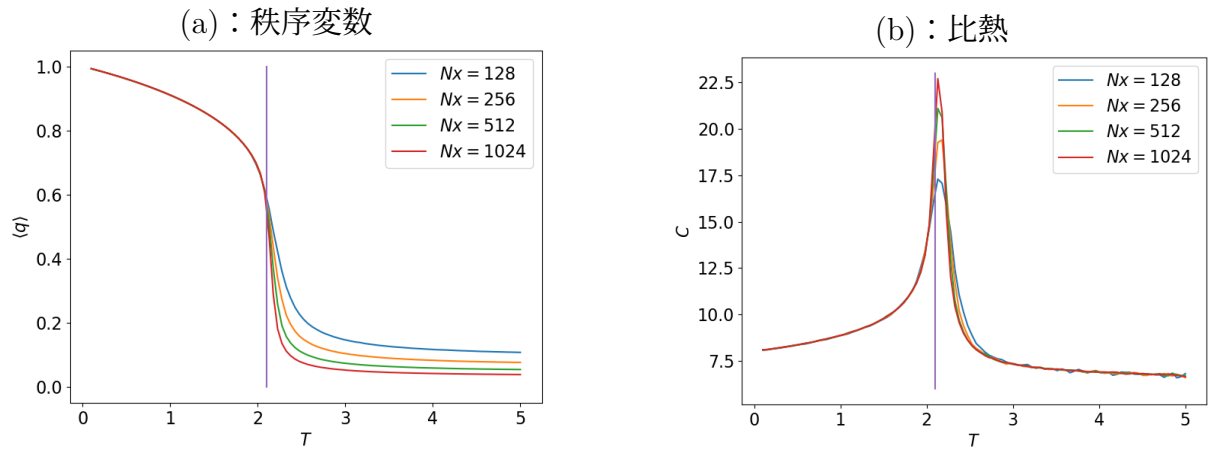


図 6: 3 状態 (転移温度 $T_c = 2.1$) における秩序変数と比熱。

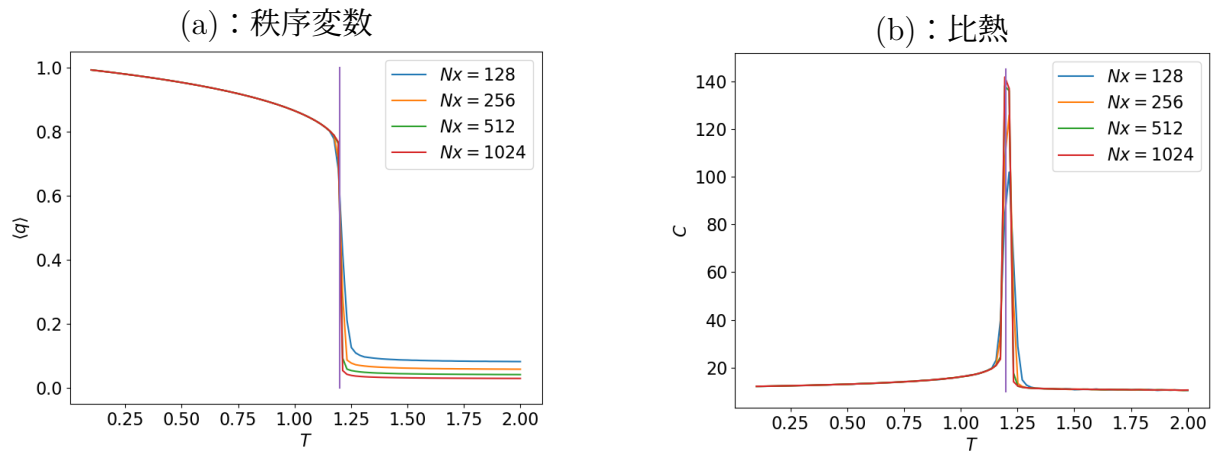


図 7: 4 状態 (転移温度 $T_c = 1.2$) における秩序変数と比熱。

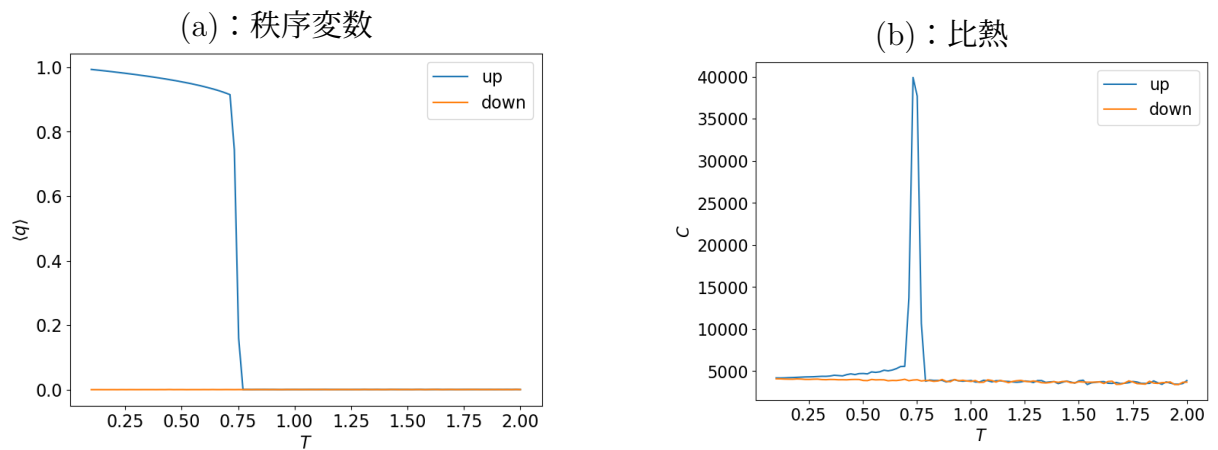


図 8: 5 状態における秩序変数と比熱。

2,3,4 状態の秩序変数はそれぞれ連続的に変化しており、2 次相転移を示している。比熱は転移温度でピークとなっている。

5 状態では秩序変数が不連続に変化する 1 次相転移がみられた。1 次相転移なので、温度を徐々に上げた場合と温度を徐々に下げた場合で秩序変数が不連続に変化する温度は異なる。図 8 では、温度を徐々に上げていった場合を青色の線、温度を徐々に下げた場合を橙色の線で示している。

5 状態の転移温度はこのシミュレーションからは明確には分からなかったので、エネルギーが保存する孤立系で相が共存する平衡状態に対するハミルトン方程式を用いたシミュレーション (図 9) を行うことで決定した。サンプル数 $N_s = 2^{17}, 2^{18}, 2^{19}, 2^{20}$ で計算を行った。

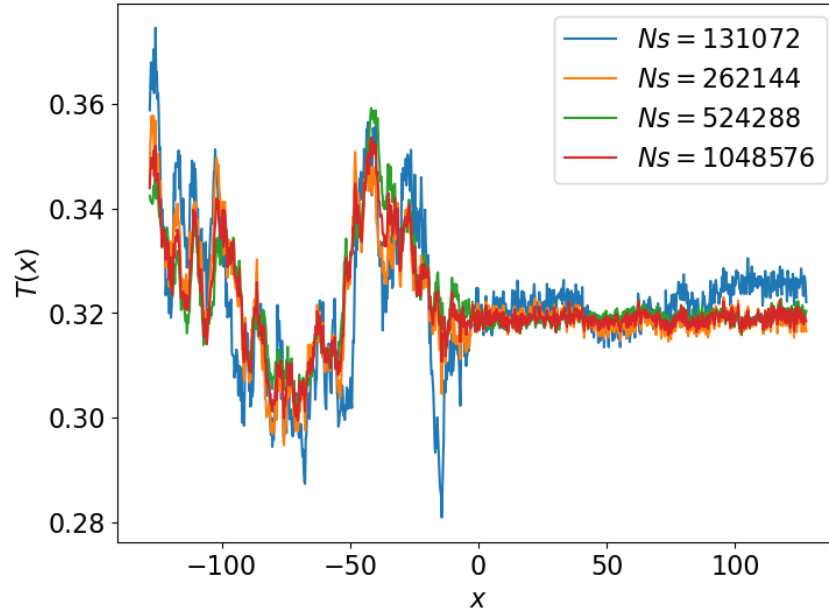


図 9: 相が共存する平衡状態の運動エネルギー。

x は位置、 $T(x)$ は位置 x に対する運動エネルギーを表している。この系では、左側が秩序相、右側が無秩序相となっている。

転移温度を決定するために、まず各サンプル数における運動エネルギーの平均値を計算する。運動エネルギーと温度は線形の関係にあるため、得られた運動エネルギーの平均値から転移温度を求める。

4.2 平衡状態における臨界指数

先行研究である2次元整数階微分型ハミルトン・ポッツモデルの臨界指数は次のような値が解析的に得られている [14]。

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{\pi} \cos^{-1} \frac{\sqrt{n}}{2} \\ y_t &= 3 - \frac{3}{2-2f} & y_h &= \frac{3}{2} + \frac{3}{8-8f} - \frac{f}{2} \\ \alpha &= 2 - \frac{2}{y_t} & \beta &= \frac{2-y_h}{y_t} & \gamma &= \frac{2y_h-2}{y_t} & \delta &= \frac{y_h}{2-y_h} & \nu &= \frac{1}{y_t} \end{aligned} \quad (57)$$

具体的な n に対する臨界指数は表 1 のようになる。

	α	β	γ	ν	$\alpha + 2\beta + \gamma$
2 状態	0	1/4	7/4	1	2
3 状態	1/3	1/9	13/9	5/6	2
4 状態	2/3	1/12	7/6	2/3	2

表 1: 2次元整数階微分型ハミルトン・ポッツモデルの臨界指数

1次元分数階微分における 2,3,4 状態の臨界指数は表 2 のような結果となった。

	α	β	γ	ν	$\alpha + 2\beta + \gamma$
2 状態	0.13	0.1	-0.31	1.9	0.02
3 状態	0.24	0.06	-0.54	2.2	0.9
4 状態	-	0.01	-	-	-

表 2: 1次元分数階微分型ハミルトン・ポッツモデルの臨界指数

4 状態については β 以外は決定するのが難しかったため、不明である。

2次元整数階微分は表 1 のようにスケーリング関係式を満たしている。しかし、1次元分数階微分のシミュレーション結果は表 2 のようにスケーリング関係式を満たしていない。

1次元分数階微分の臨界指数の決定にはより多くのサンプル数 N_s が必要である。また、よく知られたスケーリング関係式を満たしていないことから分数階微分型モデルにおける新たなスケーリング関係式の構築が必要である。

4.3 非平衡状態

サンプル数 $N_s = 2^{20}$ における 5 状態のときの計算結果を示す。

界面がある適当な初期状態から出発して十分に時間が経過後、非平衡定常状態となった後にさらに時間発展させて得られたものが図 10(a) と図 10(b) である。

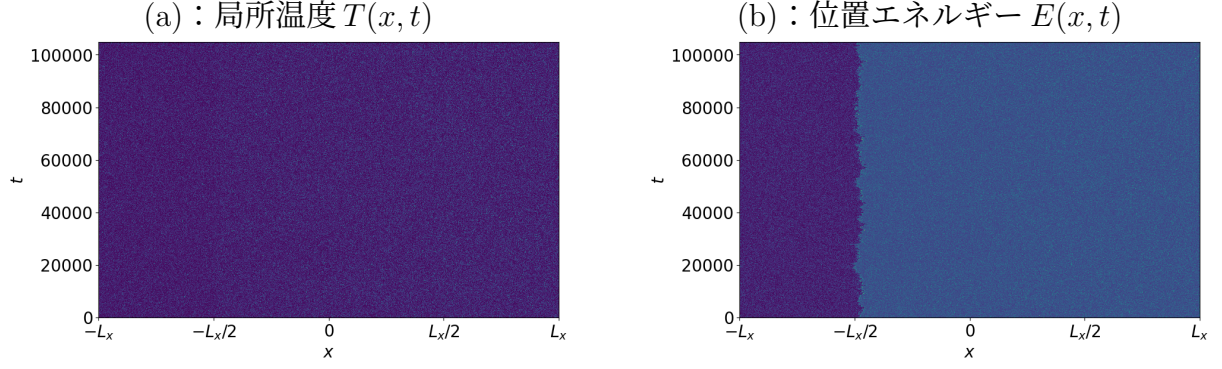


図 10: $T_1 = 0.58, T_2 = 0.7$ における非平衡定常状態の時間発展。

図 10(a) が局所温度の時間変化、図 10(b) が位置エネルギーの変化となっている。図 10(b) から界面が安定に存在していることがわかる。図 10(a) と図 10(b) を時間平均したものが図 11(a) から (c) である。

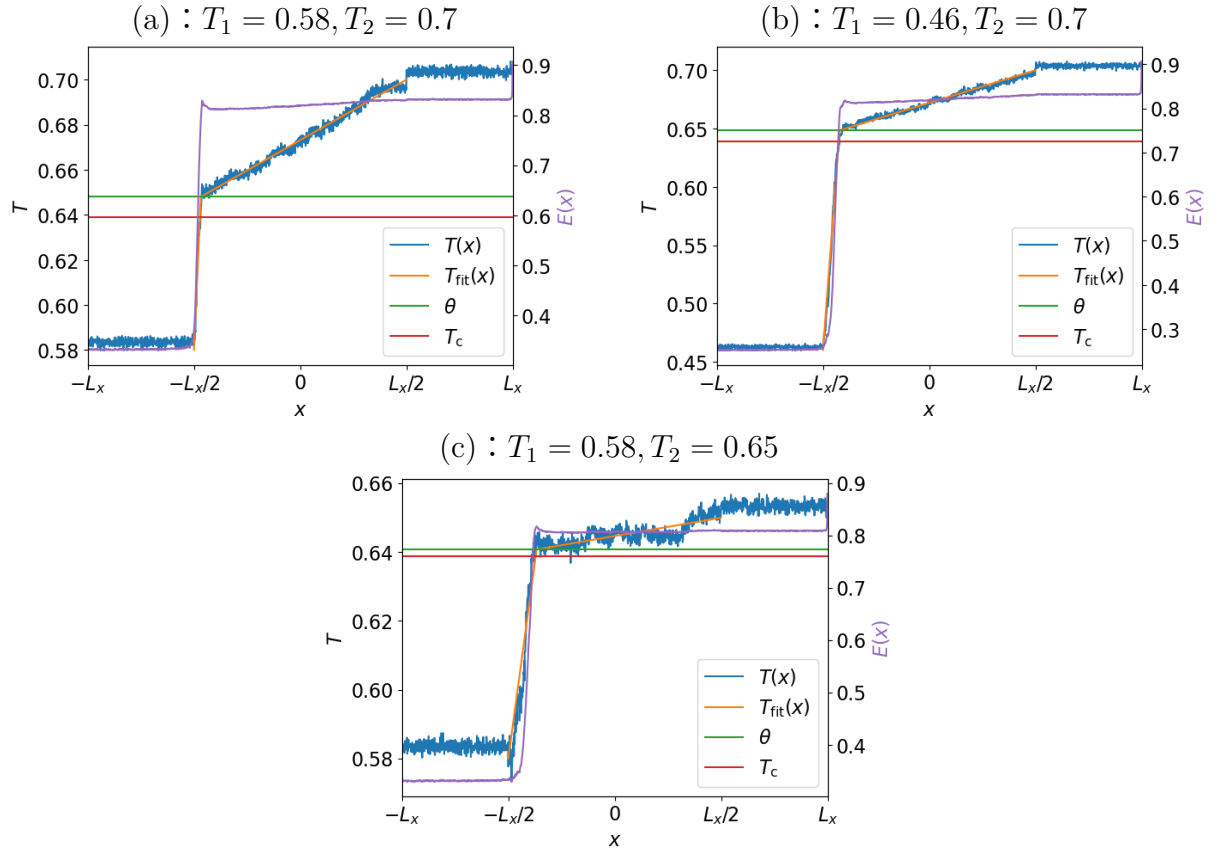


図 11: 非平衡定常状態における時間平均。

左の熱浴は転移温度よりも低く、右側の熱浴は転移温度よりも高くなっており、左側に秩序相、右側に無秩序相となる。青色の線が局所温度 $T(x)$ を示す。界面位置と界面温度は橙色の線 $T_{fit}(x)$ で示した傾きの異なる 2 直線による回帰を行い、決定した。また、緑色の線が界面温度 θ を見積もったもの、赤色の線が転移温度 T_c を示している。

すべての結果から界面温度は転移温度よりも高くなっている。しかし、本研究ではサンプル数 N_s が少ないということもあり、計算結果が大きく変動して滑らかな振る舞いになっていない。

4.4 大域熱力学との比較

右側の熱浴の温度を $T_2 = 0.7$ に固定したまま左側の熱浴の温度を変えていき、大域熱力学の予言と比較したものを図 12 に示す。

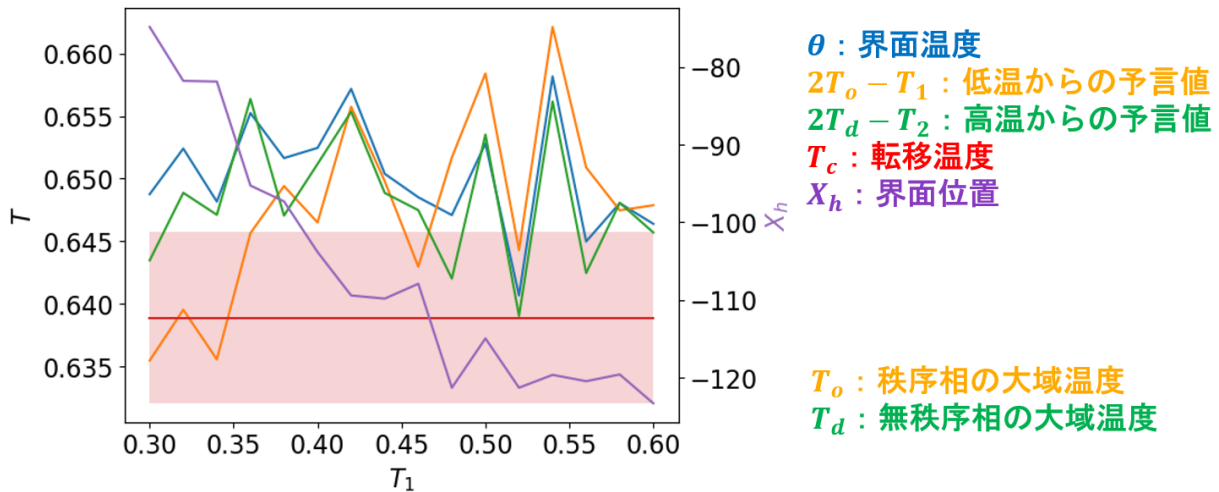


図 12: 大域熱力学との比較。

赤色の線と赤色の領域は平衡状態のシミュレーションから求めた転移温度 T_c および標準偏差を示している。青色の線は界面温度 θ 、紫色の線は界面位置 X_h を示している。また、 T_o は秩序相側の大域温度、 T_d は無秩序相側の大域温度であり、 $2T_o - T_1$ は低温からの予言値、 $2T_d - T_2$ は高温からの予言値を示している。

このグラフは得られた大域温度からの予言と実際の界面温度との比較をしており、予言もシミュレーションの結果を使っているため、完全な比較とは言えない。しかし、少なくとも界面温度が転移温度よりも高いという予言とは一致している。グラフでは黄色い線 $2T_o - T_1$ が低温で転移温度よりも低くなっている。これは、低温部分は温度差の大きな領域で、非平衡度が強く、予言がしにくい領域なので、図 12 のような結果になったのかもしれない。本当の大域熱力学の予言 (式 (2)) と比較するためには、熱流 J を計算しなければならない。

5 まとめと今後の展望

5.1 まとめ

本研究では、分数階微分型 1 次元ハミルトン・ポッツモデルを用いて平衡状態の数値解析および熱の流れがあるときの解析を行った。

平衡状態の場合、2, 3, 4 状態で 2 次相転移を示し、5 状態で 1 次相転移を示した。これは、2 次元ハミルトン・ポッツモデルと同じ結果となった。しかし、臨界指数に着目すると、1 次元系ではスケーリング関係式を満たさない。

熱流があるとき界面温度は転移温度より高くなり、大域熱力学の予言と一致する。しかし、分数階微分では熱流 J を定義できないので本当の予言 (式 (2)) と比較することができない。

5.2 今後の展望

- 分数階微分型のモデルにおける新たなスケーリング関係式の構築をする。
- 1 次相転移における転移温度の詳しい解析をする。
- サンプル数を増やしてグラフを滑らかにする。
- 熱流 J を定義し、大域熱力学との比較をする。

謝辞

本論文を完成させるにあたり、多くの方々のご指導とご支援をいただきました。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。

本研究室の指導教官である小林未知数先生には、研究の進め方から論文の完成に至るまで、多大なご助言とご指導を賜りました。また、研究を共に進めた小林研究室の皆様には、常に励ましと協力をいただきましたこと、心より感謝申し上げます。

最後に、卒業までの間に関わって下さったすべての方々に、深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] N. Nakagawa and S.-i. Sasa, “Liquid-gas transitions in steady heat conduction,” Phys. Rev. Lett., vol. 119, p. 260602, Dec 2017.
- [2] N. Nakagawa and S.-i. Sasa, “Global thermodynamics for heat conduction systems,” Journal of Statistical Physics, vol. 177, pp. 825–888, Dec 2019.
- [3] M. Kobayashi, N. Nakagawa, and S.-i. Sasa, “Control of metastable states by heat flux in the hamiltonian potts model,” Phys. Rev. Lett., vol. 130, p. 247102, Jun 2023.

- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics). Course of theoretical physics / by L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Vol. 6, Butterworth-Heinemann, Jan. 1987.
- [5] S. de Groot and P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics. Dover Books on Physics, Dover Publications, 1984.
- [6] J. A. McLennan, “Statistical mechanics of transport in fluids,” The Physics of Fluids, vol. 3, no. 4, pp. 493–502, 1960.
- [7] S.-i. Sasa, “Derivation of hydrodynamics from the hamiltonian description of particle systems,” Phys. Rev. Lett., vol. 112, p. 100602, Mar 2014.
- [8] A. Onuki and K. Kawasaki, “Nonequilibrium steady state of critical fluids under shear flow: A renormalization group approach,” Annals of Physics, vol. 121, no. 1, pp. 456–528, 1979.
- [9] A. Onuki, Phase Transition Dynamics. Cambridge University Press, 2002.
- [10] A. Røsjorde, D. Fossmo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and B. Hafskjold, “Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in condensation: I. local equilibrium,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 232, no. 1, pp. 178–185, 2000.
- [11] H. Nakano and Y. Minami, “Molecular dynamics study of shear-induced long-range correlations in simple fluids,” Phys. Rev. Res., vol. 4, p. 023147, May 2022.
- [12] F. Y. Wu, “The potts model,” Rev. Mod. Phys., vol. 54, pp. 235–268, Jan 1982.
- [13] M. Ohzeki and A. Ichiki, “Langevin dynamics neglecting detailed balance condition,” Phys. Rev. E, vol. 92, p. 012105, Jul 2015.
- [14] H. W. J. Blote, M. P. Nightingale, and B. Derrida, “Critical exponents of two-dimensional potts and bond percolation models,” Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 14, p. L45, feb 1981.