

経路確率法によるマスター方程式の導出

北大理 和田 宏, 山下 明宏
東工大理 石川 琢磨

§0 序 論

1)
経路確率法 (Path Probability Method 以下 PPM と略記) は平衡統計力学におけるクラスター変分法 (CVM)²⁾ を非平衡へ拡張したもので、相転移における緩和現象、原子拡散による材料の劣化、超イオン伝導、結晶成長、合金の相分離等、種々の問題に適用されてきている。

平衡統計力学の分配関数 Z は、体系のエネルギーが系を特徴づける状態変数の組 m の関数であるとして、自由エネルギー $F(m) = E(m) - TS(m)$ を使って $Z = \sum_m e^{-\beta F(m)}$ と書くことができる。ここで $E(m)$ は体系のエネルギーで、 $S(m)$ は m を持つミクロな状態数 $G(m)$ から $S(m) = k \ln G(m)$ によって決まるエントロピーである。クラスター変分法は、体系の粒子数 N (我々の取扱いはスピンの数) と比較して、少数粒子からなる基本クラスターが取り得る状態を確率変数として選び、この確率変数を使って自由エネルギーを表現し、状態分布関数 $Q(m) = e^{-\beta F(m)} / Z$ を最大 (自由エネルギー最小) とすることによって、熱平衡を定めようとする方法である。点、対、三角形とクラスターのサイズを大きくするにつれて近似の精度が上っていくが、組織的に状態数を計算できることが利点である。

他方、PPM では、平衡系で使われる確率変数 (時間に関する 1 時点確率) を与えておいて、さらに基本クラスターが時刻 t と $t+\Delta t$ で取りうる状態を結ぶ 2 時点結合確率変数を定義する。そして体系全体の Δt 間の変化の確率である経路確率関数を求める。体系の最確運動はこの経路確率関数を最大とする条件により決定される。体系の示す一つの状態変化に対して等価な経路が多数存在するが、この縮重度は平衡統計力学の状態数 $G(m)$ を参照にして計算することが可能である。

しかしながら、PPM は次の諸点が明らかにされてきていない。(I) 体系の平均運動の導出に使われるのみで、揺ぎの取扱いの処方箋がない。(II) CVM の拡張であるにもかかわらず、対近似以上の問題が取扱われていない。(III) 他の方と関係が不明で非平衡統計力学における位置づけが明らかではないこと等である。

我々は以上の諸点を、PPM は暗黙裏に、マルコフ過程を仮定していることを利用して、強磁性イジング模型を例として取り上げ、それに対するマスター方程式を導出することによって明らかにしようとした。

ここで使われる N 個のスピンからなるハミルトニアンはイジング・スピン $\sigma_i = \pm 1$ を使って

$$\beta \mathcal{H} = -K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - L \sum_i \sigma_i - V \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \sigma_k \quad (1)$$

である。第一項は最近接交換相互作用、第二項はゼーマン項、三角近似の場合には、第三項の最近接の三体相互作用も含める。 β は $1/kT$ である。

§ 1. 点近似

複雑さを避けるため、LLMの説明とマスター方程式の導出をまず点近似で行う。³⁾ 体系の中の任意の格子点にあるスピンの注目して、時刻 t での状態を取り1時点確率を $p_1(\sigma, t)$ ($\sigma = \pm 1$) とし、さらに、注目するスピンが時刻 t での状態を取り $t+\Delta t$ で σ' を取り2時点結合確率変数を $p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ とする。定義から $p_1(\sigma, t) = \sum_{\sigma'=\pm 1} p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ である。体系の1スピン当りの磁化 m を使うと1時点確率は $p_1(\sigma, t) = \frac{1}{2}(1+m\sigma)$ と書ける。

今、 σ の状態のスピンが環境効果を取り込んで単位時間当りに反転する確率を $\Theta(\sigma)$ とする。時刻 t から Δt の間に、系全体で $N p_1(\sigma, t)$ 個のスピンのうち $N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ 個だけ反転するとすれば、 $N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ 個が反転しないままである。また、 $N p_1(\sigma, t)$ 個から反転してくるスピン数 $N p_2(\sigma', t | \sigma, t+\Delta t)$ はどのスピンでもよいので、結局、系全体として Δt 間に $N p_1(\sigma, t)$ ($\sigma = \pm 1$) の状態から $N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ ($\sigma' = \pm 1$) 個だけ反転が起る確率は

$$P(t, t+\Delta t) = \prod_{\sigma=\pm 1} \frac{(N p_1(\sigma, t))!}{\prod_{\sigma'=\pm 1} (N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t))!} (\Theta(\sigma) \Delta t)^{N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)} (1 - \Theta(\sigma) \Delta t)^{N p_2(\sigma, t | \sigma, t+\Delta t)} \quad (2)$$

で与えられる。 $p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ は $p_1(\sigma, t)$ を与えたときの変化の経路と見ることができ、 $P(t, t+\Delta t)$ は経路確率関数と呼ばれる。 $\sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\sigma'=\pm 1} N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t) P(t, t+\Delta t) = 1$ を見ることは容易である。 $\Theta(\sigma)$ はスピン反転に伴う体系のエネルギー変化 $\beta \Delta E = N \sum_{\sigma=\pm 1} 2(zK m + L) \sigma p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ を使い、熱浴との相互作用 $e^{-\beta \Delta E/2}$ を(2)式の形に書き換えることにより得られる。 Θ を相互作用のないときの反転確率とすると点近似では次式が得られる。

$$\Theta(\sigma) = \theta e^{-(zK m + L) \sigma} \quad (3)$$

一般には $P(t, t+\Delta t)$ を最大にする2時点結合確率 $\hat{p}_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)$ を使い $\hat{p}_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t) = p_1(\sigma) \Theta(\sigma) \Delta t$ の関係式を利用して決定される。今の場合、 $P(t, t+\Delta t)$ の極値は $\hat{p}_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t) = p_1(\sigma) \theta \Delta t e^{-(zK m + L) \sigma}$ において実現されるので、これを使って磁化の平均運動が得られる：

$$\frac{dm(t)}{dt} = -\frac{1+m}{2} \theta e^{-(zK m + L)} + \frac{1-m}{2} \theta e^{(zK m + L)} \quad (4)$$

従来はこのようにして、体系の平均運動のみが取扱われてきた。

さて、体系の全磁化 $M = N m$ が Δt 間に M から M' へ変化する遷移確率を $\Psi(M', t+\Delta t | M, t)$ とし、体系が時刻 t で M を取る確率分布関数を $\bar{Q}(M, t)$ とすると、マルコフ過程において Δt だけ離れた分布関数と遷移確率を用いて

$$\bar{Q}(M', t+\Delta t) = \int \Psi(M', t+\Delta t | M, t) \bar{Q}(M, t) dM' \quad (5)$$

で結ばれている。

(2)式によって、 M からのあらゆる経路に対する確率が与えられているので、遷移確率は

$$\Psi(M', t+\Delta t | M, t) = \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{\sigma'=\pm 1} \frac{N p_1(\sigma)}{N p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t)} P(t, t+\Delta t) \delta(M' - M - N \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma (p_2(\sigma, t | \sigma', t+\Delta t) - p_2(\sigma, t | \sigma, t+\Delta t))) \quad (6)$$

によって計算することが出来る。マスター方程式の導出に必要な $O(\Delta t)$ まででは

$$\Psi(M', t+\Delta t | M, t) = \delta(M' - M) (1 - \sum_{\sigma=\pm 1} N p_1(\sigma) \Theta(\sigma) \Delta t) + \sum_{\sigma=\pm 1} \delta(M' - M + 2\sigma) N p_1(\sigma) \Theta(\sigma) \Delta t + \dots \quad (7)$$

である。(7)式を(5)式に代入し、 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限を取りとマスター方程式が得られる：

$$\frac{\partial \bar{Q}(M, t)}{\partial t} = N \sum_{\sigma=\pm 1} \left(\exp\left(2\sigma \frac{\partial}{\partial M}\right) - 1 \right) \theta \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N} \sigma\right) \exp\left(-\sigma \left(zK \frac{M}{N} + L\right)\right) \bar{Q}(M, t) \quad (8)$$

(8)式において, $Q(m,t) \equiv N\bar{Q}(M,t)$ とし, 系のスケール・パラメータとして, 系のサイズ $\epsilon \equiv 1/N$ を導入すると(8)式は

$$\epsilon \frac{\partial Q(m,t)}{\partial t} = \left(\exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial m} \cdot \frac{\partial}{\partial L}\right) - 1 \right) G(m;L) Q(m,t) \quad (9)$$

$$G(m;L) = \sum_{\sigma=\pm 1} \theta \frac{1+m\sigma}{2} e^{-\frac{1}{2}K m + L} \sigma$$

と書き換えることができる。 $G(m;L)$ は L 微分によって磁化の変化に関するモーメントを与えるので, モーメント母関数と呼ぶことができる。(9)式の $\exp(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial m} \cdot \frac{\partial}{\partial L})$ は L 微分を先に行うという条件付きの形式的な書き方である。(9)式から出発すると, (4)式の磁化の平均運動は ϵ -展開の特異項を零とすることにより得られる。⁽⁴⁾

§ 2. 対近似及び三角近似

基本クラスターのサイズを大きくして高い近似に達むにつれ計算は複雑となるが, 対近似, 三角近似においても解析的取扱いが可能である⁽⁵⁾。詳細は複雑なので, 導かれたマスター方程式のみを与える。

対, 三角近似においても, (9)式と同じ構成のマスター方程式が求められる。時刻 t の点近似の1時点確率 $p_1(\sigma,t)$ の他に, ボンドと三角クラスターの1時点確率 $p_2(\sigma,\sigma',t)$ と $p_3(\sigma,\sigma',\sigma'',t)$ を定義する(表I)。体系のオーダー・パラメータを

$$m = \langle \sigma \rangle \quad q = \frac{3}{2} \langle \sigma\sigma' \rangle \quad s = 2 \langle \sigma\sigma'\sigma'' \rangle \quad (10)$$

で定義すると(z : 配位数), クラスターの1時点確率分布は

$$p_1(\sigma,t) = \frac{1}{2}(1+m\sigma) \quad p_2(\sigma,\sigma',t) = \frac{1}{4}(1+m(\sigma+\sigma') + \frac{z}{2}\sigma\sigma') \quad (11)$$

$$p_3(\sigma,\sigma',\sigma'',t) = \frac{1}{8}(1+m(\sigma+\sigma'+\sigma'') + \frac{z}{4}q(\sigma\sigma'+\sigma'\sigma''+\sigma\sigma'') + \frac{1}{2}s\sigma\sigma'\sigma'')$$

と書くことができる。これらのクラスターの出現確率を使ってマスター方程式は次のように与えられる。

(A) 対近似

$$\epsilon \frac{\partial Q(m,q,t)}{\partial t} = \left(\exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial m} \cdot \frac{\partial}{\partial L}\right) \exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial q} \cdot \frac{\partial}{\partial K}\right) - 1 \right) G(m,q;L,K) Q(m,q,t)$$

$$G(m,q;L,K) = \sum_{\sigma=\pm 1} \theta p_1(\sigma) e^{-L\sigma} \left(\frac{\sum_{\sigma'} p_2(\sigma,\sigma') e^{-K\sigma\sigma'}}{p_1(\sigma)} \right)^z \quad (12)$$

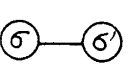
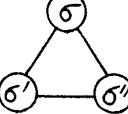
クラスター	出現確率
	$p_1(\sigma,t)$
	$p_2(\sigma,\sigma',t)$
	$p_3(\sigma,\sigma',\sigma'',t)$

表 I

(B) 三角近似

$$\epsilon \frac{\partial Q(m,q,s,t)}{\partial t} = \left(\exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial m} \cdot \frac{\partial}{\partial L}\right) \exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial q} \cdot \frac{\partial}{\partial K}\right) \exp\left(-2\epsilon \frac{\partial}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial V}\right) - 1 \right) G(m,q,s;L,K,V) Q(m,q,s,t)$$

$$G(m,q,s;L,K,V) = \sum_{\sigma=\pm 1} \theta p_1(\sigma) e^{-L\sigma} \lambda_+(\sigma)^z \quad (13)$$

反転スピン σ に対する環境効果 $\lambda_+(\sigma)^z$ は

$$\lambda_+(\sigma) = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{p}_3(\sigma,\sigma,\sigma)}{\hat{p}_2(\sigma,\sigma)} + \frac{\hat{p}_3(\sigma,\sigma,\sigma)}{\hat{p}_2(\sigma,\sigma)} + \sqrt{\left(\frac{\hat{p}_3(\sigma,\sigma,\sigma)}{\hat{p}_2(\sigma,\sigma)} - \frac{\hat{p}_3(\sigma,\sigma,\sigma)}{\hat{p}_2(\sigma,\sigma)} \right)^2 + \frac{4\hat{p}_3(\sigma,\sigma,\sigma)^2}{\hat{p}_2(\sigma,\sigma)\hat{p}_2(\sigma,\sigma)}} \right) \quad (14)$$

$$\hat{p}_2(\sigma,\sigma') = p_2(\sigma,\sigma') e^{K\sigma\sigma'} \quad \hat{p}_3(\sigma,\sigma',\sigma'') = p_3(\sigma,\sigma',\sigma'') e^{-V\sigma\sigma'\sigma''}$$

で与えられる。

三角近似の場合のモーメント関数の形は若干複雑であるが、平衡系のクラスター変分法から期待される平衡分布

$$Q_e(m, g, s) = e^{-N\beta f(m, g, s)}$$

$$\beta f(m, g, s) = -mL - gK - sV + \sum_{\sigma} p_1(\sigma) \ln p_1(\sigma) - \frac{g}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} p_2(\sigma, \sigma') \ln p_2(\sigma, \sigma') \\ + \frac{g}{3} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} p_3(\sigma, \sigma', \sigma'') \ln p_3(\sigma, \sigma', \sigma'') \quad (15)$$

が上のマスター方程式を満足していることを見るのは容易である。

§ 3. 結論と謝辞

PPMからマスター方程式がいかんとして導びかれるかが明らかになったので、揺ぎが関係する問題に対してもPPMを適用できるのみならず、スピン系の三角近似の例でもわかるように、対近似以上の高次近似を、問題によっては適用可能であると期待される。

最後に、常日頃、励ましと御指導を賜っている小口武彦先生にこの小稿を捧げます。

References

1. R. Kikuchi, Prog. Theor. Phys. S35 (1966) 1.
2. R. Kikuchi, Phys. Rev. 81 (1951) 988.
3. K. Wada, T. Ishikawa and A. Yamashita, Phys. Letters 110A (1985) 355.
4. R. Kubo, K. Matsuo and R.K. Kitahara, J. Stat. Phys. 9 (1973) 51.
5. K. Wada, A. Yamashita and T. Ishikawa, to be submitted to Physica A.