



熱力学的系における スピードの原理限界

白石直人 (慶應理工)

N. Shiraishi, K. Funo, and K. Saito, Phys. Rev. Lett. 121, 070601 (2018)

N. Shiraishi, K. Saito, and H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. 117, 190601 (2016)

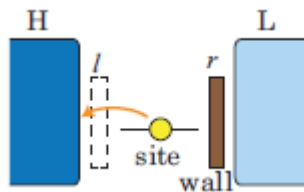
N. Shiraishi and K. Saito, in preparation



研究対象（今日の話以外）

情報熱力学

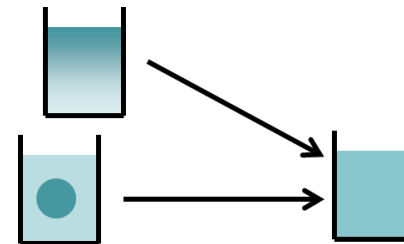
(自律的マクスウェルの悪魔)



NS and T. Sagawa, PRE 91, 012130 (2015)

孤立量子系の熱化

(ETHの反例の構成)



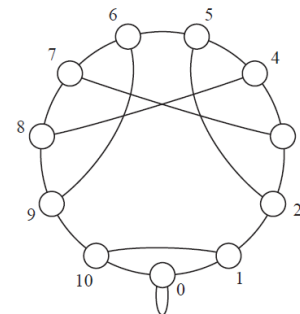
NS and T. Mori, PRL 119, 030601 (2017)

非可積分性

$$\begin{array}{cccccc} Y & Y & & & & \\ & X & X & & & \\ & & Y & Y & & \\ & & & X & X & \\ \hline & & & Z & Z & \\ -2 & Y & Z & Z & Z & Y & Z \end{array} \quad \begin{array}{cccccc} X & X & & & & \\ & Y & Y & & & \\ & & X & X & & \\ & & & Z & Z & \\ \hline & & & Y & Y & \\ 2 & Y & Z & Z & Z & Y & Z \end{array}$$

NS, arXiv:1803.02637 (2018)

計算の困難性



NS and J. Takahashi, arXiv:1807.03739 (2018)



イントロダクション

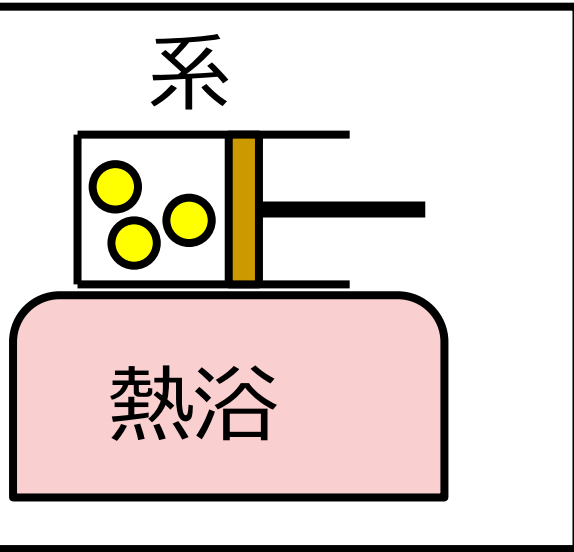
道具：ゆらぐ系の熱力学

有限速度操作の不等式

緩和過程の不等式



熱力学第二法則



エントロピー生成

$$\sigma := \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{bath}}$$

熱力学第二法則

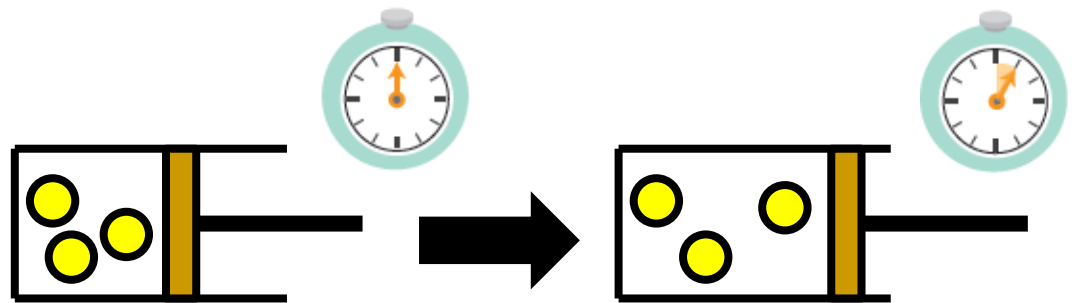
$$\sigma \geq 0$$

準静的過程は等号達成

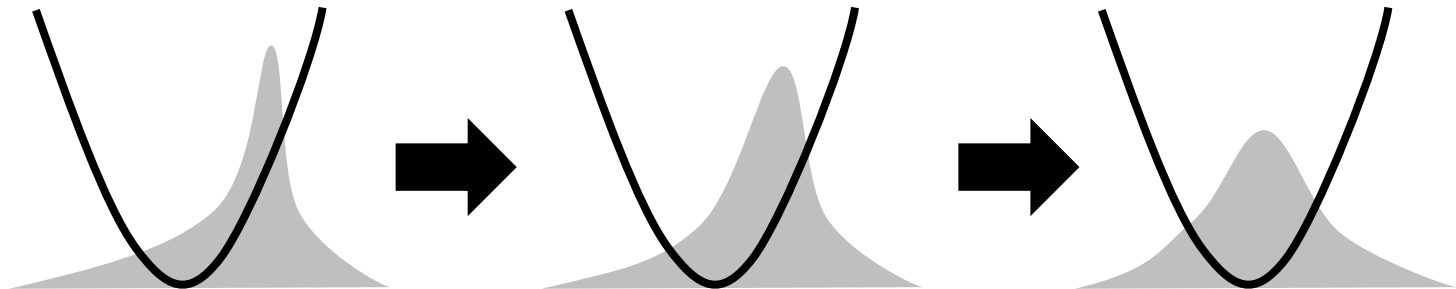
準静的でない過程

明らかに準静的ではない過程は多数存在

有限速度の操作

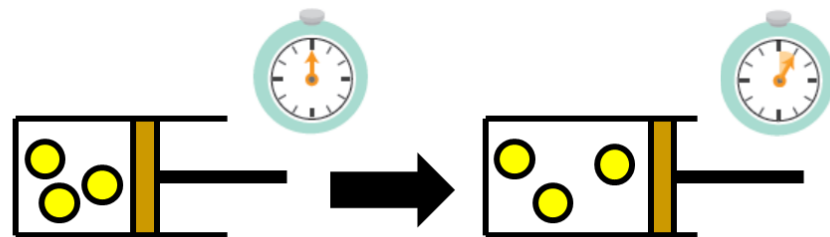


緩和過程

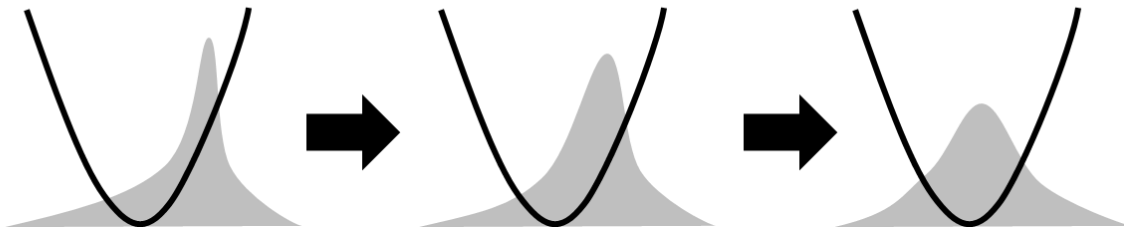


第二法則よりも強いバウンド？

有限速度の操作



緩和過程



エントロピー生成は真にゼロより大きいはず！

しかし我々は第二法則 $\sigma \geq 0$ より強いバウンド
を未だに知らない！



イントロダクション

道具：ゆらぐ系の熱力学

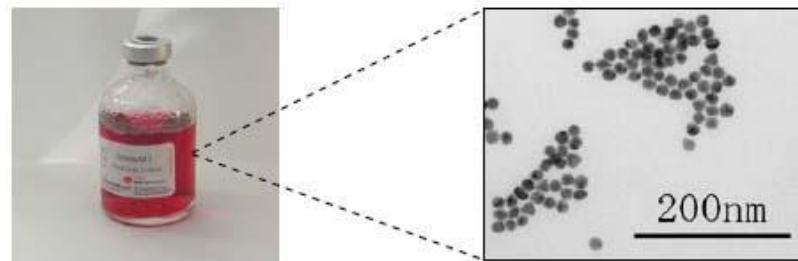
有限速度操作の不等式

緩和過程の不等式



ゆらぐ系の熱力学の設定

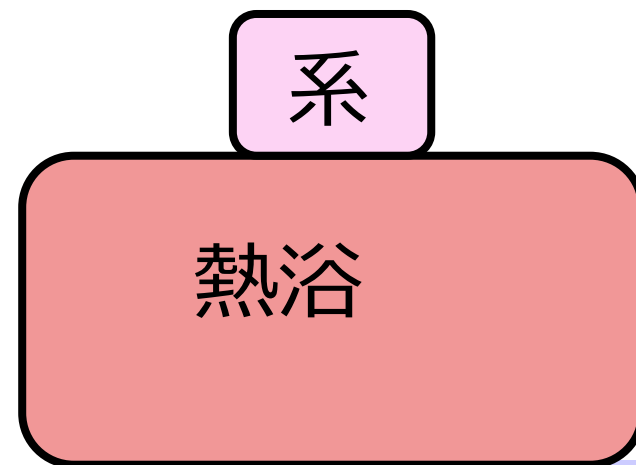
系：熱浴の熱ゆらぎを受けて確率的に時間発展



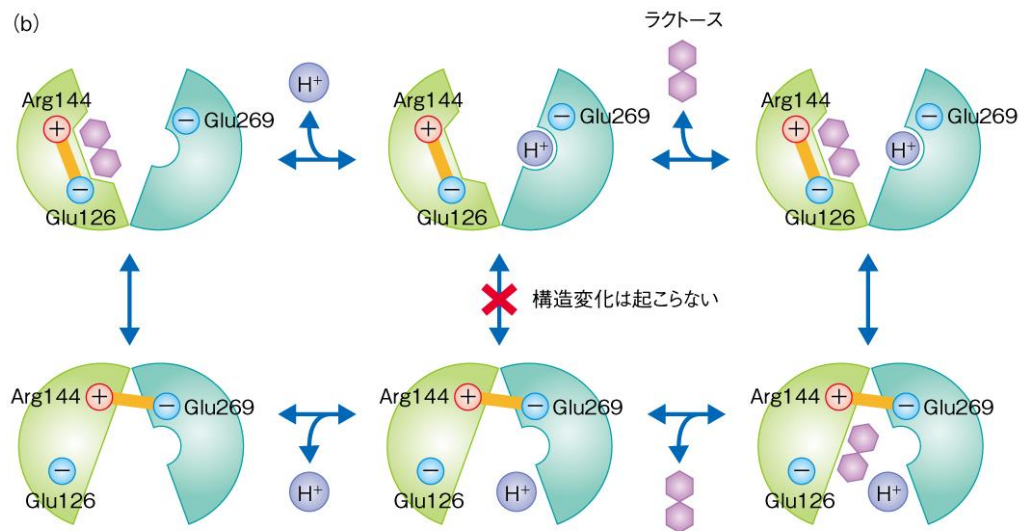
コロイド粒子

本講演を通しての設定

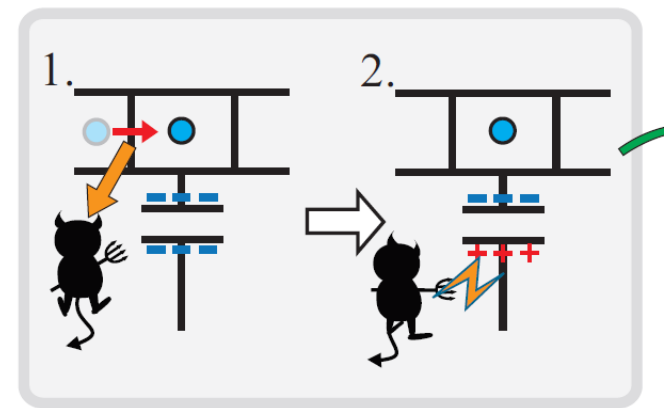
- ・ 熱浴は常に平衡状態
→ **マルコフ過程**で系を記述
- ・ 古典系を対象とする



状況設定（例：イメージ）



(<http://leading.lifesciencedb.jp/2-e009>)



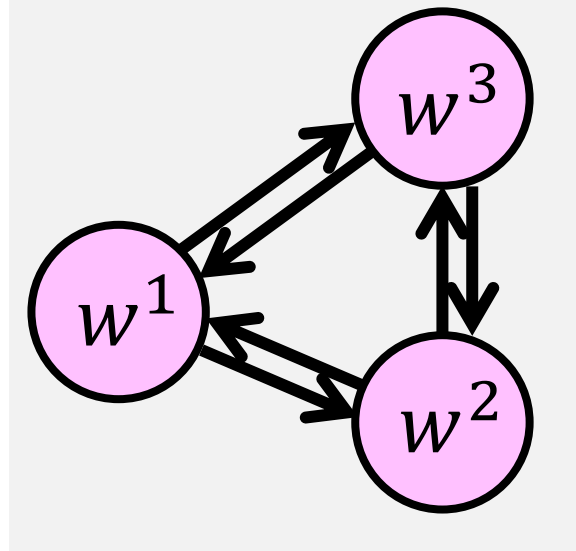
(<https://phys.org/news/2016-01-maxwell-demon-self-contained-information-powered-refrigerator.html>)

状態は離散的。安定な状態が複数ある。
(連続空間中を動く粒子が対象の場合は、空間を離散化する)

古典確率過程での記述

状態は**確率分布** p で指定される
 p の時間発展は**マスター方程式**で与えられる

$$\frac{d}{dt}p_{w,t} = \sum_{w'} R_{ww'} p_{w',t}$$



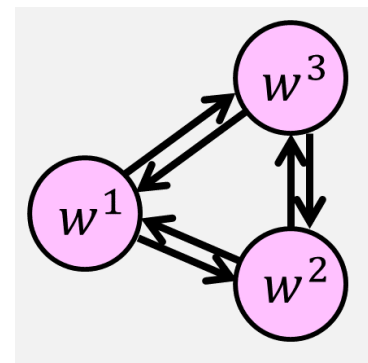
遷移レートの規格化条件 $\sum_w R_{ww'} = 0$
($R_{w,w'}$ のみ負、他は非負)

局所詳細釣り合い

局所詳細釣り合い(LDB)

分布がカノニカル分布ならば、ミクロにも流れが一切生じないこと

$$\frac{R_{ww'}}{R_{w'w}} = e^{-\beta(E_w - E_{w'})}$$



(熱浴が複数ある場合には、個々の熱浴ごとに上の条件式を課す)

エントロピー生成率の定義

エントロピー生成率（一熱浴の場合）

$$\dot{\sigma} = \underbrace{- \sum_w \beta E_w \frac{dp_w}{dt}}_{\text{熱浴のエントロピー増加}} + \underbrace{\frac{d}{dt} \left(- \sum_w p_w \ln p_w \right)}_{\text{系の（シャノン）エントロピー増加}}$$

熱浴のエントロピー増加
(dQ/T)

系の（シャノン）エ
ントロピー増加

エントロピー生成率の定義

エントロピー生成率（一熱浴の場合）

$$\dot{\sigma} = - \sum_w \beta E_w \frac{dp_w}{dt} + \frac{d}{dt} \left(- \sum_w p_w \ln p_w \right)$$

$$= \sum_{w,w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{R_{w'w} p_w}{R_{ww'} p_{w'}}$$

局所詳細釣り合いを仮定すると

第二法則（確認）

エントロピー生成率を積分すると、エントロピー生成（エントロピー増加量）になる。

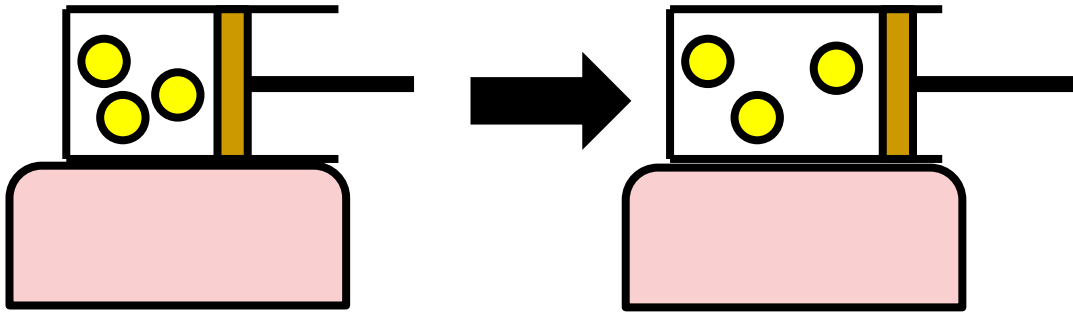
$$\sigma = \int_0^{\tau} dt \dot{\sigma}$$

$\dot{\sigma} \geq 0$ なので $\sigma \geq 0$ も成り立つ。
（どちらも第二法則と呼ばれる）

エントロピー生成率の、定常流 がある場合への拡張

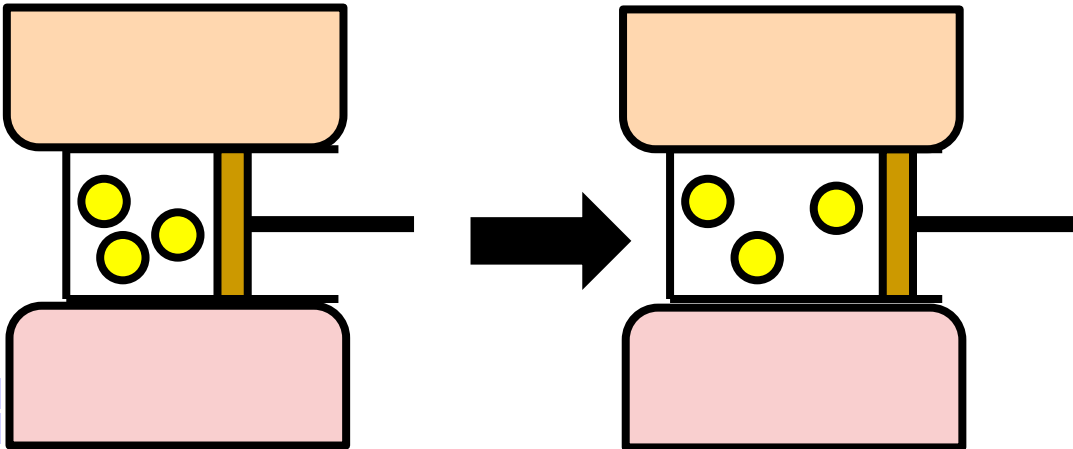
単一熱浴の場合

準静的で $\sigma \rightarrow 0$



複数熱浴の場合

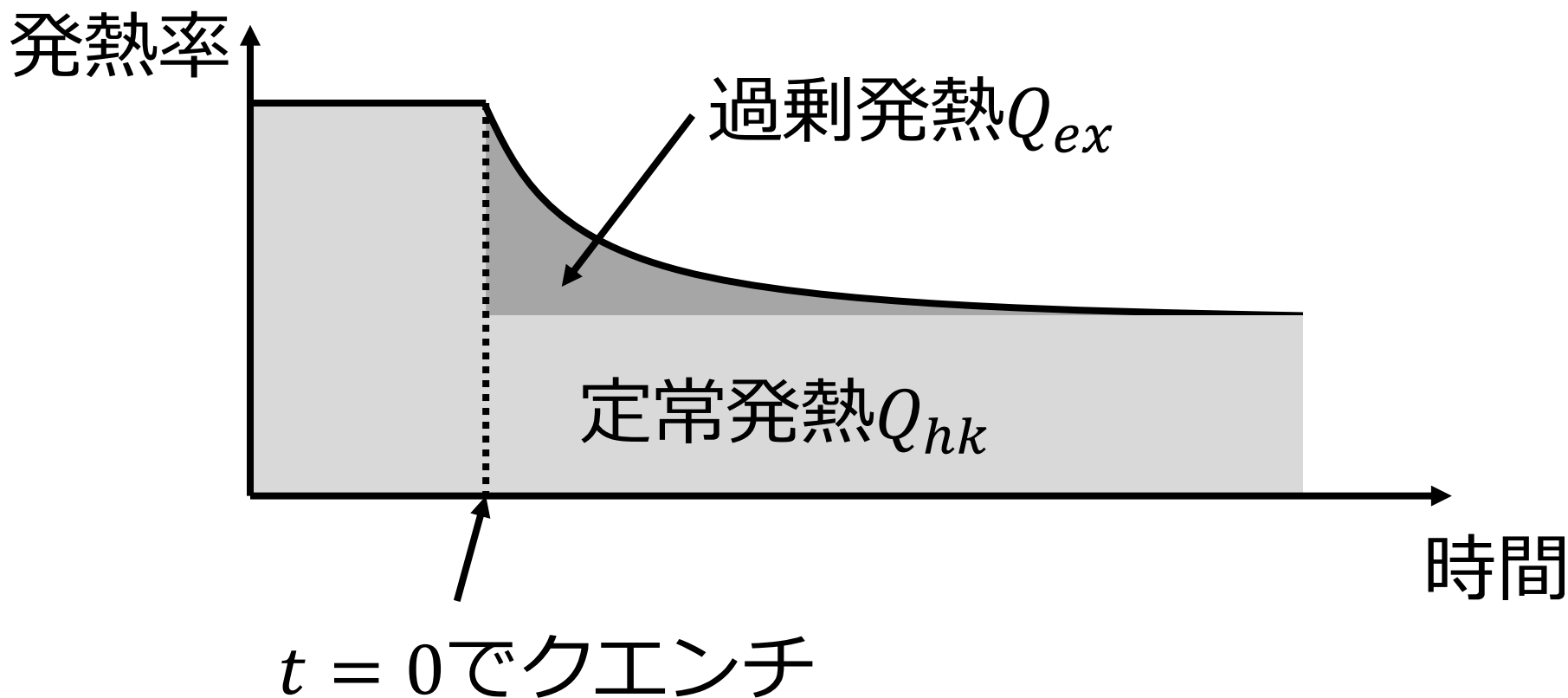
準静的で $\sigma \rightarrow \infty$



**準静的過程で
ゼロになる量
を導入したい**



状態変化に寄与する部分だけ抽出



状態変化に寄与するのは Q_{ex} だろう！

Hatano-Sasaエントロピー生成率

定常発熱 Q_{HK} を引くと

Hatano-Sasaエントロピー生成率

$$\dot{\sigma}_{HS} := \sum_{w,w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{p_{w'}^{ss} p_w}{p_w^{ss} p_{w'}}$$

一般化第二法則 $\dot{\sigma}_{HS} \geq 0$ などが証明できる。

$$\beta Q_{w \rightarrow w'} = \ln \frac{e^{-\beta E_{w'}}}{e^{-\beta E_w}} = \ln \frac{p_{w'}^{eq}}{p_w^{eq}} \leftrightarrow \beta Q_{w \rightarrow w'}^{ex} = \ln \frac{p_{w'}^{ss}}{p_w^{ss}}$$

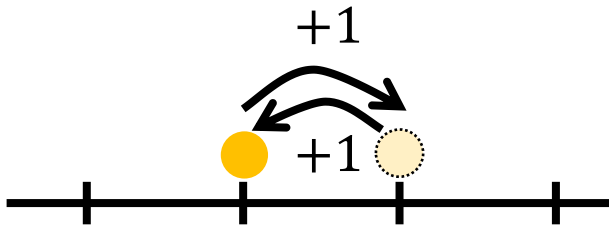
activityの導入

activity: 単位時間当たりの平均のジャンプ回数

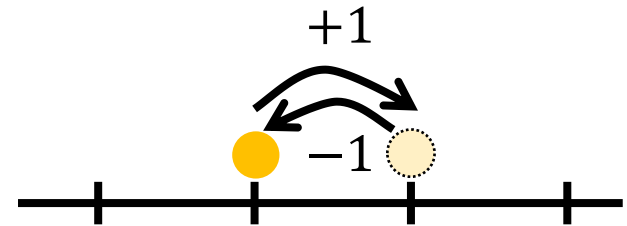
$$A(t) := \sum_{w, w'} R_{w'w} P_w(t)$$

activityは系の**タイムスケール**を特徴づける量

Activity



cf) カレント



Glassy dynamics: J. P. Garrahan, et al., PRL 98, 195702 (2007).

Nonequilibrium steady state: M. Baiesi, et al., PRL 103, 010602 (2009).



ゆらぐ系の熱力学で重要な量 (ここまでのまとめ)

- ・ エントロピー生成 : σ
熱力学的不可逆性を特徴づける量
- ・ Hatano-Sasaエントロピー生成 : σ_{HS}
エントロピー生成の一般化
- ・ activity : A
系のタイムスケールを特徴づける量





イントロダクション

道具：ゆらぐ系の熱力学

有限速度操作の不等式

緩和過程の不等式



問題：Speed limit

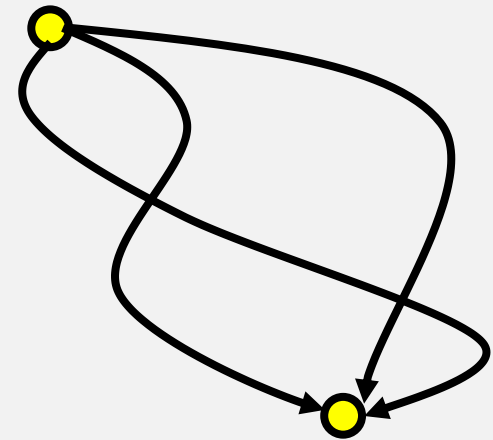
問題: 与えられた始状態から与えられた終状態への操作を考える。

「操作の素早さ」への制約は何かあるか？

操作の仕方 (R の変え方)
は自由に選べる

**何が「素早い状態変化」
のコストなのか？**

initial state



final state

Speed limit: 先行研究

Quantum speed limit

Mandelstam-Tamm不等式:

$$\frac{\mathcal{L}(\rho_i, \rho_f)}{\Delta E / \hbar} \leq \tau$$

(L. Mandelstam and I. Tamm, J. Phys. (USSR) 9, 249 (1945))

エネルギーゆらぎが操作速度の限界を与える
(背景：不確定性関係)

では古典系では？



Classical speed limits: いくつかの試み

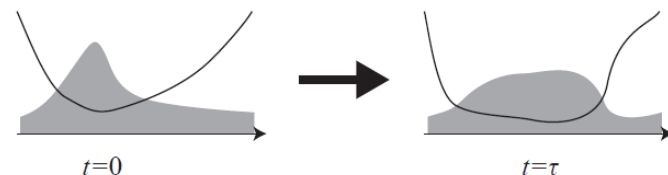
古典のハミルトン系/開放系への形式的な拡張

S. Deffner, New J. Phys. 19, 103018 (2017), B. Shanahan, A. Chenu, N. Margolus, A. del Campo, Phys. Rev. Lett. 120, 070401 (2018), M. Okuyama and M. Ohzeki, Phys. Rev. Lett. 120, 070402 (2018), S. Ito, Phys. Rev. Lett. 121, 030605 (2018)

物理的な描像/意味が全く不明！

Overdamped Langevin系

K. Sekimoto and S.-i. Sasa, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 3326 (1997).
E. Aurell, et.al., J. Stat. Phys. 147, 487 (2012).



**物理的意味は明快。
しかし対象が限定的！**

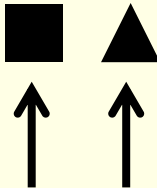
設定と目標

対象: 一般の離散状態Markov過程

始分布と終分布(p と p') が与えられている。

以下のような不等式を導きたい

$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{\blacksquare \blacktriangle} \leq \tau$$



物理的意味の明確な量

主結果 1

局所詳細釣り合いが成り立つならば

$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

$$\mathcal{L}(p, p') := \sum_w |p_w - p'_w|$$

$$\langle A \rangle := \int_0^\tau dt A(t)$$

不等式の物理的意味

状態間の距離

$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

エントロピー生成:
これが素早い状態
変化のコスト！

系のタイムスケール

エントロピー生成率の不等式

$$(a - b) \ln \frac{a}{b} \geq \frac{2(a - b)^2}{a + b}$$

これを用いると、局所詳細釣り合いがある場合

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= \sum_{w, w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{R_{w'w} p_w}{R_{ww'} p_{w'}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{w, w'} (R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}) \ln \frac{R_{w'w} p_w}{R_{ww'} p_{w'}} \\ &\geq \sum_{w \neq w'} \frac{(R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \end{aligned}$$

導出(瞬間の関係式)

$$\begin{aligned}\sum_w \left| \frac{d}{dt} p_w \right| &= \sum_w \left| \sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}) \right| \\ &= \sum_w \left| \sum_{w'(\neq w)} \sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \frac{R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}}{\sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}}} \right| \\ &\leq \sum_w \sqrt{\sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'})} \sum_{w'(\neq w)} \frac{(R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}}\end{aligned}$$

シュワルツの不等式 $\left| \sum_i a_i b_i \right|^2 \leq \left(\sum_i a_i^2 \right) \left(\sum_i b_i^2 \right)$

導出(瞬間の関係式)

$$\begin{aligned}\sum_w \left| \frac{d}{dt} p_w \right| &= \sum_w \left| \sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}) \right| \\&= \sum_w \left| \sum_{w'(\neq w)} \sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \frac{R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}}{\sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}}} \right| \\&\leq \sum_w \sqrt{\sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'})} \sum_{w'(\neq w)} \frac{(R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \\&\leq \sqrt{\sum_{w' \neq w} (R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'})} \cdot \sum_{w' \neq w} \frac{(R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \\&\leq \sqrt{2A\dot{\sigma}}\end{aligned}$$

導出 (speed limit)

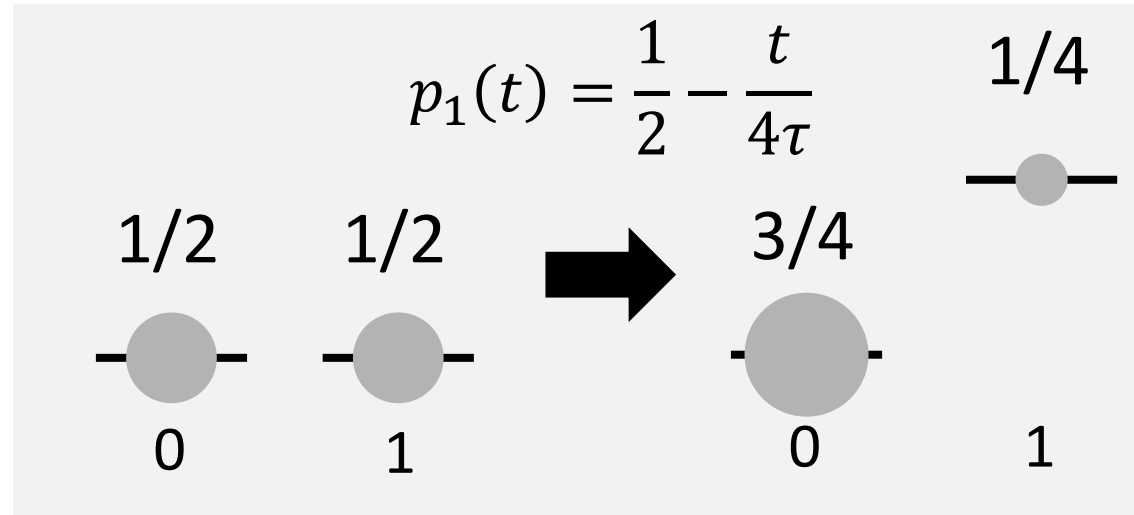
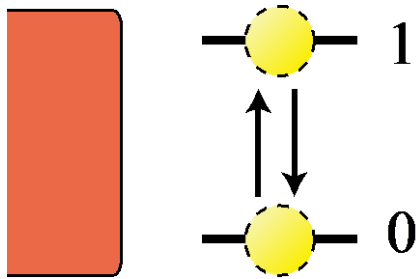
$$\begin{aligned}\mathcal{L}(p_i, p_f) &\leq \sum_w \int_0^\tau dt \left| \frac{d}{dt} p_w \right| \\ &\leq \int_0^\tau dt \sqrt{2\dot{\sigma} A} \leq \sqrt{2\tau\sigma\langle A \rangle}\end{aligned}$$

これは得たかった不等式そのもの！

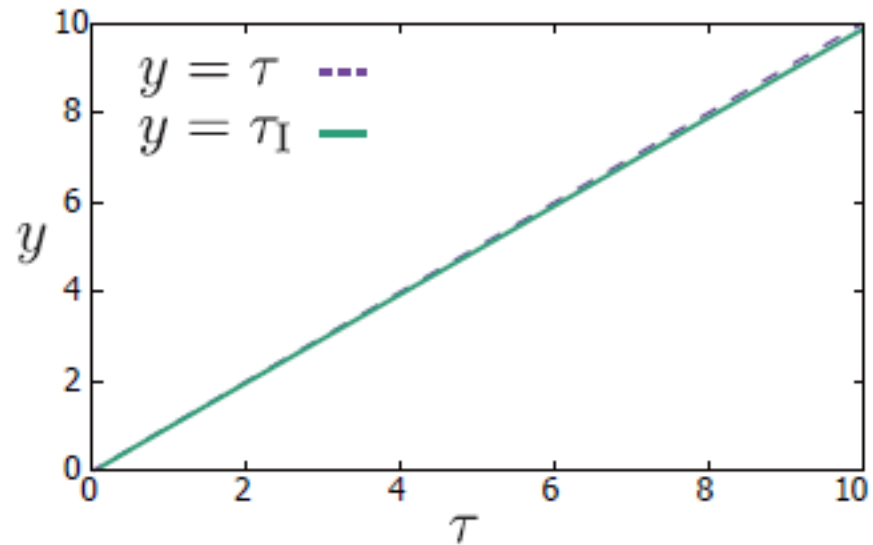
$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

バウンドの強さを調べてみる： 1

設定：二準位系

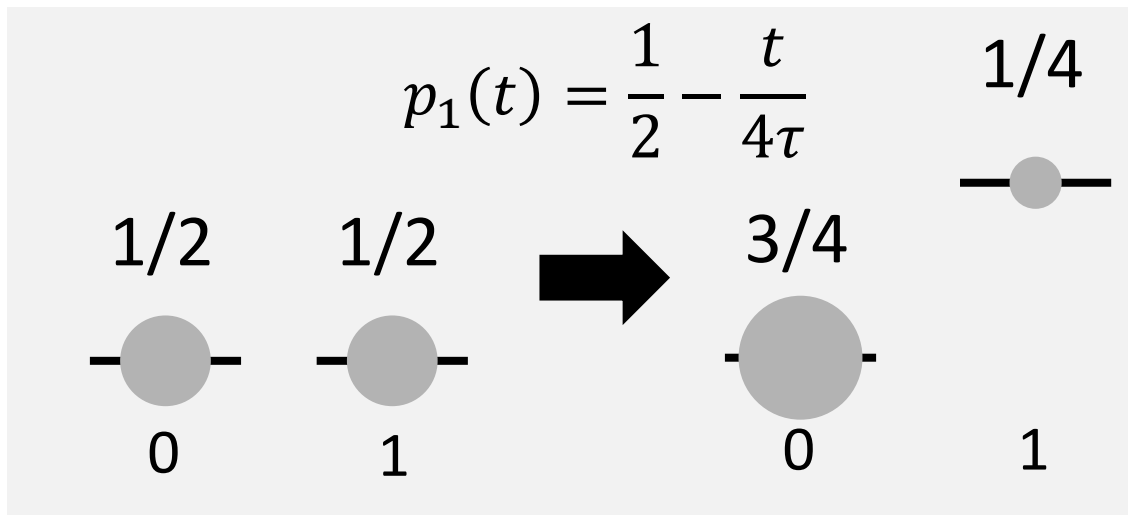
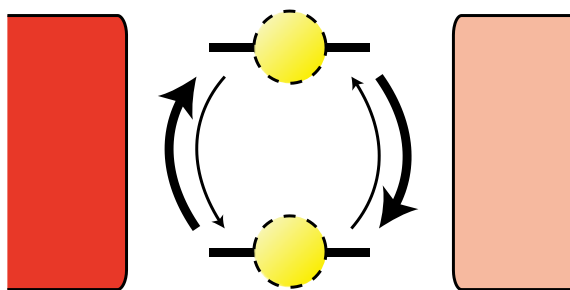


$$\tau_I := \frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

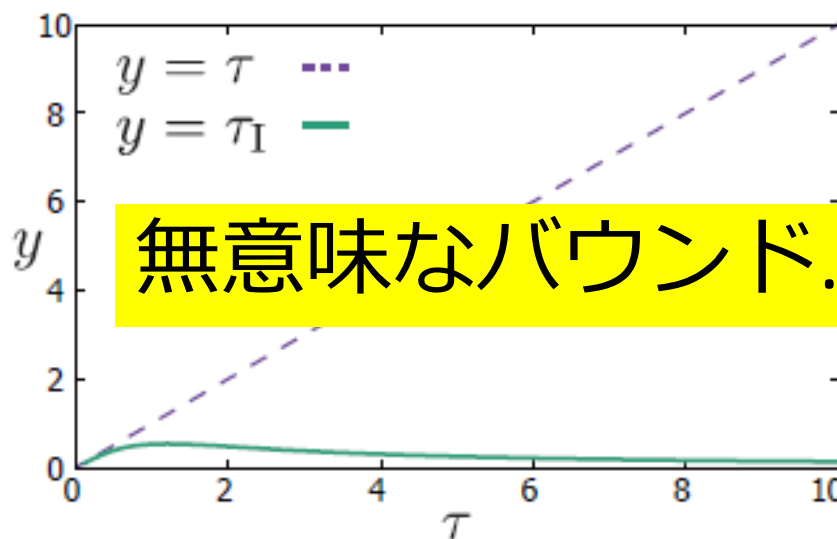


バウンドの強さを調べてみる：2

設定：二準位系



$$\tau_I := \frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$



主結果 2

一般に (LDBはなくてもいい)

$$\frac{c^* \mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma_{HS}\langle A \rangle} \leq \tau$$

$c^* = 0.896 \dots > 8/9$: 定数

参考 :
$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

dualレートを導入

$$\tilde{R}_{ww'} := \frac{R_{w'w} p_w^{ss}}{p_{w'}^{ss}}$$

定常性 $\sum_w R_{w'w} p_w^{ss} = 0 \rightarrow$ 規格化条件 $\sum_w \tilde{R}_{ww'} = 0$

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{HS} &:= \sum_{w,w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{p_{w'}^{ss} p_w}{p_w^{ss} p_{w'}} \\ &= \sum_{w,w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{R_{w'w} p_w}{\tilde{R}_{ww'} p_{w'}} \end{aligned}$$

補題：相対エントロピーの不等式

$\sum_x p_x = \sum_x q_x$ に対し、相対エントロピーは

$$\begin{aligned} D(p_x || q_x) &:= \sum_x p_x \ln \frac{p_x}{q_x} \\ &= \sum_x p_x \ln \frac{p_x}{q_x} + q_x - p_x \\ &\geq \sum_x \frac{c^* (p_x - q_x)^2}{p_x + q_x} \quad (c^* = 0.896 \dots) \end{aligned}$$

(九大の原隆氏との議論による)

Hatano-Sasaエントロピー生成率の不等式

$$D(p||q) \geq \sum_x \frac{c^*(p_x - q_x)^2}{p_x + q_x}$$

これを用いるとHatano-Sasaエントロピー生成率は

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{HS} &= \sum_{w \neq w'} R_{w'w} p_w \ln \frac{R_{w'w} p_w}{\tilde{R}_{ww'} p_{w'}} \\ &\geq \sum_{w \neq w'} \frac{c^*(R_{w'w} p_w - \tilde{R}_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + \tilde{R}_{ww'} p_{w'}} \end{aligned}$$

導出(瞬間の関係式)

$$\sum_w \left| \frac{d}{dt} p_w \right| = \sum_w \left| \sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w - \tilde{R}_{ww'} p_{w'}) \right|$$

$$\sum_{w'(\neq w)} R_{w'w} = -R_{ww} = -\frac{R_{ww} p_w^{ss}}{p_w^{ss}} = -\tilde{R}_{ww} = \sum_{w'(\neq w)} \tilde{R}_{w'w}$$

$$\leq \sum_w \sqrt{\sum_{w'(\neq w)} (R_{w'w} p_w + \tilde{R}_{ww'} p_{w'})} \sum_{w'(\neq w)} \frac{(R_{w'w} p_w - \tilde{R}_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + \tilde{R}_{ww'} p_{w'}}$$

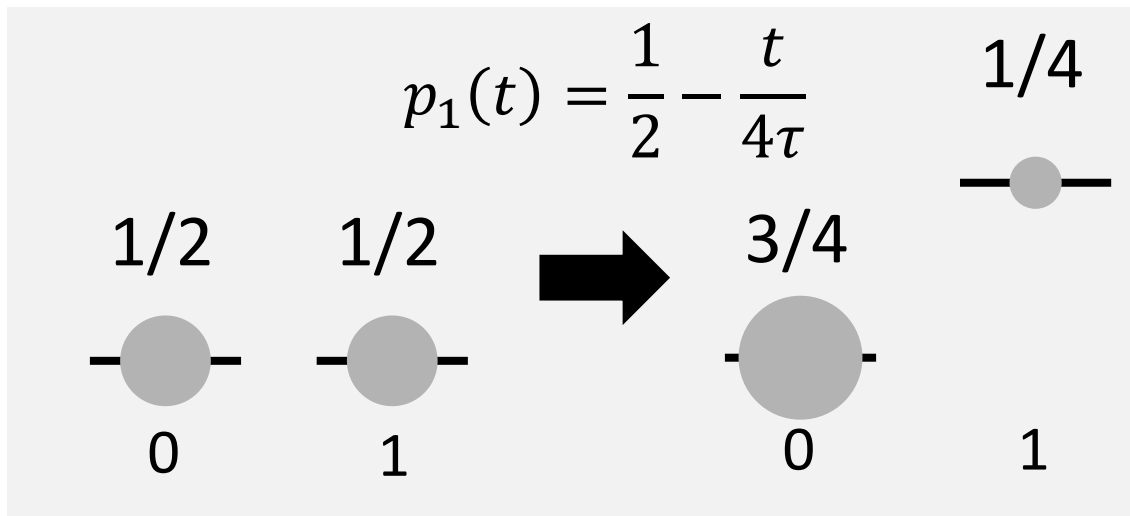
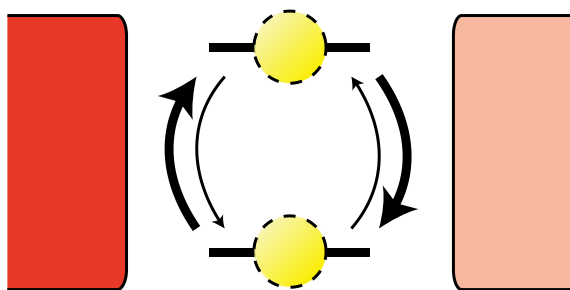
$$\leq \sqrt{\sum_{w' \neq w} (R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'})} \cdot \sum_{w' \neq w} \frac{(R_{w'w} p_w - \tilde{R}_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + \tilde{R}_{ww'} p_{w'}}$$

$$\leq \sqrt{2A\sigma_{HS}/c^*}$$



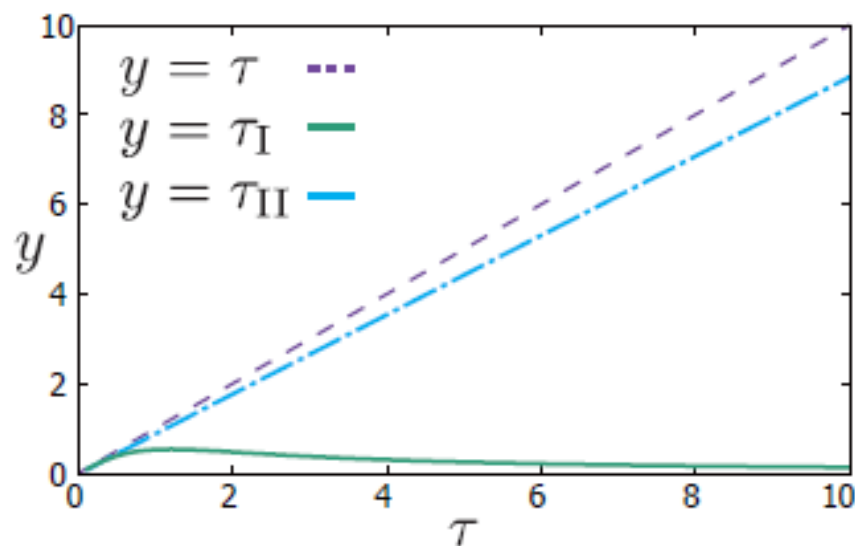
バウンドの強さを調べてみる

設定：二準位系



$$\tau_I := \frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$$

$$\tau_{II} := \frac{c^* \mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma_{HS}\langle A \rangle} \leq \tau$$



結果の整理

	一熱浴 LDBあり	複数熱浴 LDBあり	LDBなし
$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma\langle A \rangle} \leq \tau$	○ (強い)	○	×
$\frac{c^* \mathcal{L}(p, p')^2}{2\sigma_{HS}\langle A \rangle} \leq \tau$	○	○ (強い)	○

(LDB : 局所詳細釣り合い)

一般には**Hatano-Sasaエントロピー生成**が分布
変化の速度をつかさどる

熱流とエントロピー生成の不等式 (パワーと効率の式) と比較してみる

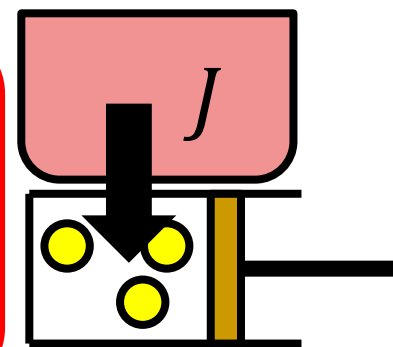
設定

定常分布はカノニカル分布（ほとんど熱浴の定義そのもの）

着目する量

J : 熱浴とエンジン間の熱流

σ : エントロピー生成率



$$(J = - \sum_{w'} E_{w'} \frac{dP_{w'}}{dt})$$

結果

$$|J| \leq \sqrt{\Theta \sigma}$$

一般の場合

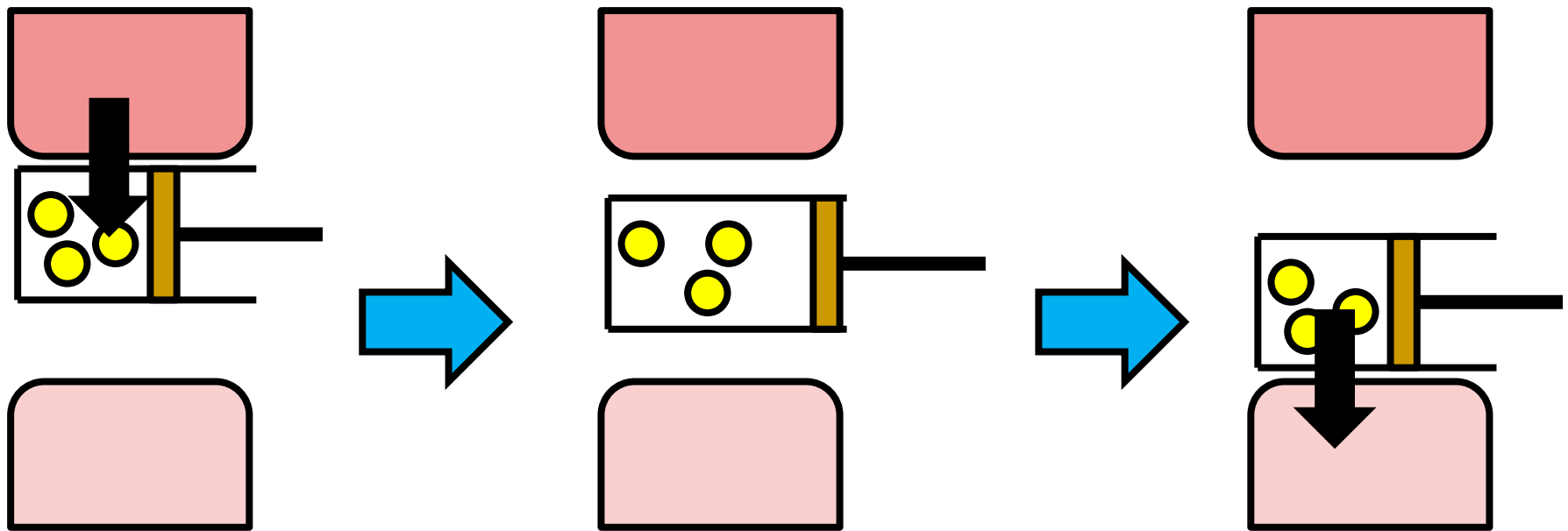
$$\Theta^{(1)} := \frac{1}{c^*} \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + R_{ww'} P_{w'})$$

局所詳細釣り合いがある場合

$$\Theta^{(2)} := \frac{1}{2} \sum_{w \neq w'} (E_{w'} - E_w)^2 R_{w'w} P_w$$

パワーと効率（イメージ）

二熱浴のサイクル操作を考える



サイクルには必ず等温過程があり、そこで
不可避免的なロスが生じる！

パワーと効率の不等式

二熱浴のサイクルの場合、仕事 W と効率 η に対し

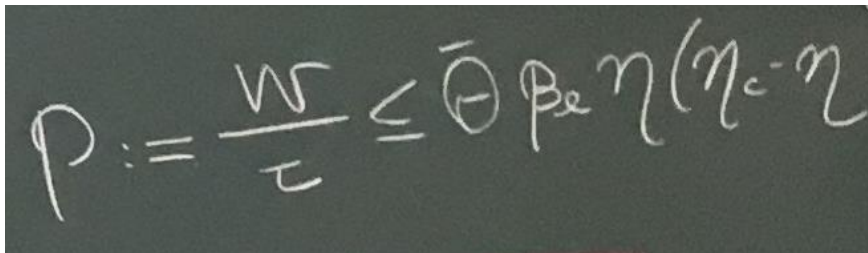
$$\frac{W}{\tau} \leq \bar{\Theta} \beta_L \eta (\eta_c - \eta)$$

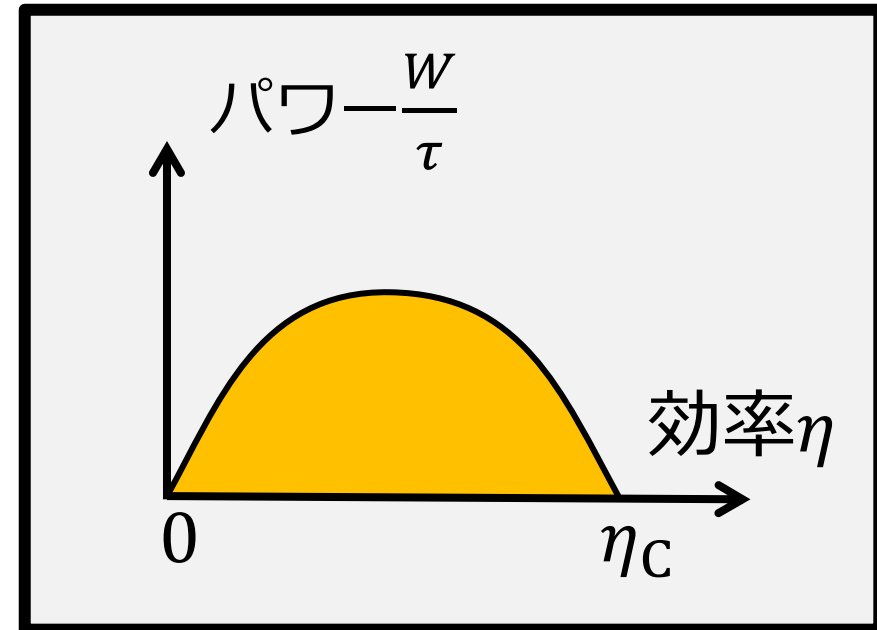
τ : 1サイクルの時間

$\bar{\Theta}$: Θ の時間平均

β_L : 低温熱浴の逆温度

η_c : カルノー効率


$$P := \frac{W}{\tau} \leq \bar{\Theta} \beta_L \eta (\eta_c - \eta)$$



導出はほとんどパラレル

Speed limit導出のカギとなった式 (LDBあり)

$$\sum_w \left| \frac{d}{dt} p_w \right| \leq \sqrt{2A\dot{\sigma}}$$

今回導きたい式 (LDBあり)

$$|J| = \left| \sum_w E_w \frac{d}{dt} p_w \right| \leq \sqrt{\Theta^{(2)} \dot{\sigma}}$$

(ただし、 $\Theta^{(2)} := \frac{1}{2} \sum_{w \neq w'} (E_{w'} - E_w)^2 R_{w'w} P_w$)



局所詳細釣り合いがない場合

LDBがない場合には、Hatano-Sasaが出てくる方の不等式と同様の変形を行うと、 $\theta^{(1)}$ が出てくる不等式が得られる。

ただし、定常分布がガウス分布なので、
Hatano-Sasaエントロピー生成は通常のエントロピー生成に一致する ($\dot{\sigma}_{HS} = \dot{\sigma}$)





イントロダクション

道具：ゆらぐ系の熱力学

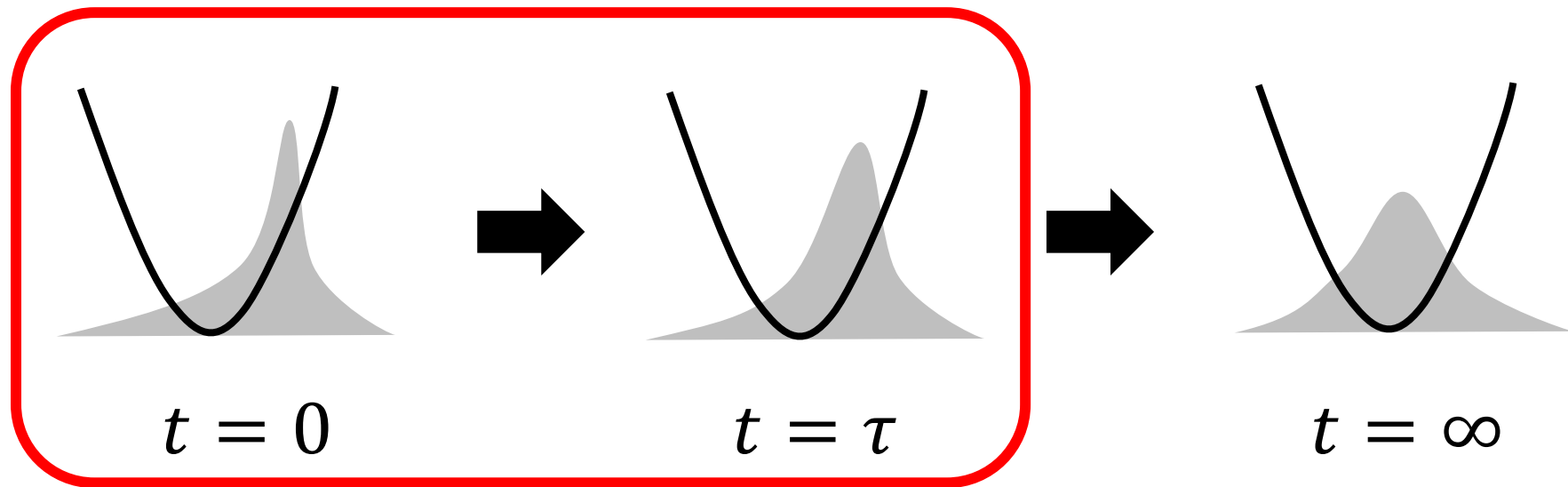
有限速度操作の不等式

緩和過程の不等式



問題設定：緩和過程の エントロピー生成

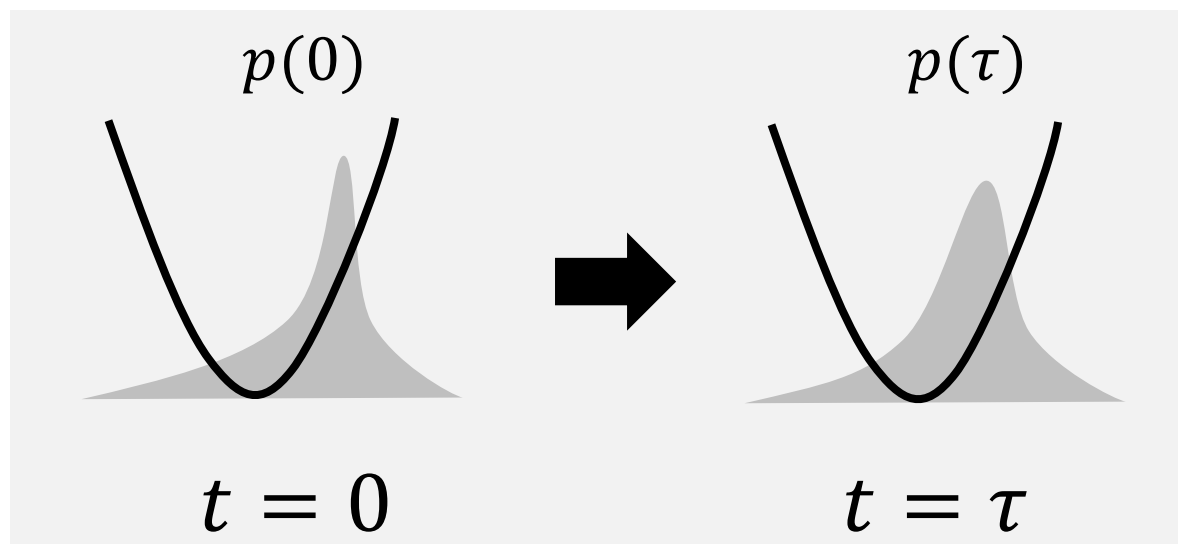
設定：単一熱浴下の緩和過程
局所詳細釣り合いを仮定する



目標： $0 \leq t \leq \tau$ のエントロピー生成 $\sigma_{[0,\tau]}$ を下から評価したい

主結果（緩和における不等式）

$$\sigma_{[0,\tau]} \geq D(p(0) || p(\tau))$$



エントロピー生成が、始状態と終状態の間の距離で押さえられる！

この不等式の特徴

$$\sigma_{[0,\tau]} \geq D(p(\mathbf{0})||p(\boldsymbol{\tau}))$$

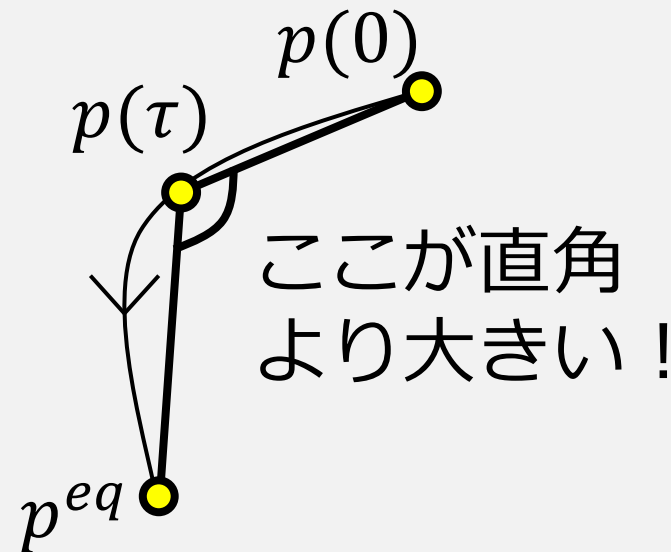
- 緩和過程でのみ成立（一般には不成立）
- 等号は $\tau = 0$ と $\boldsymbol{\tau} = \infty$ の両方で成立（場合によってはさらに非自明な等号達成もある）
($\tau = \infty$ の場合はK. Kawaguchi and M. Sano, JPSJ 80, 083003 (2011))
- 時間が離散的なマルコフ連鎖では不成立

幾何学的な意味合い

エントロピー生成は $\sigma_{[0,\tau]} = D(p(0)||p^{eq}) - D(p(\tau)||p^{eq})$ と書けるので、

$$D(p(0)||p^{eq}) \geq D(p(0)||p(\tau)) + D(p(\tau)||p^{eq})$$

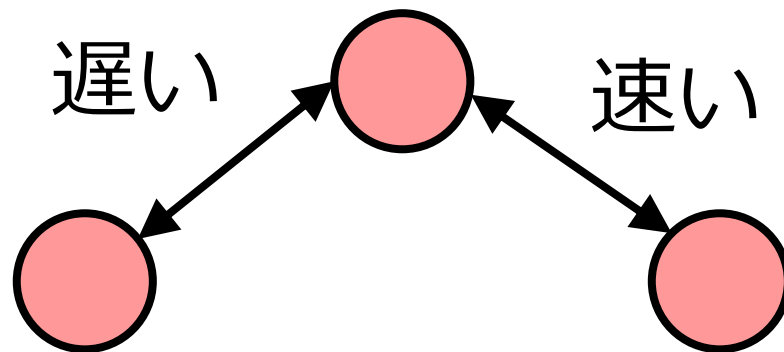
ということでもある。



数値実験で挙動を見る

設定：三状態系

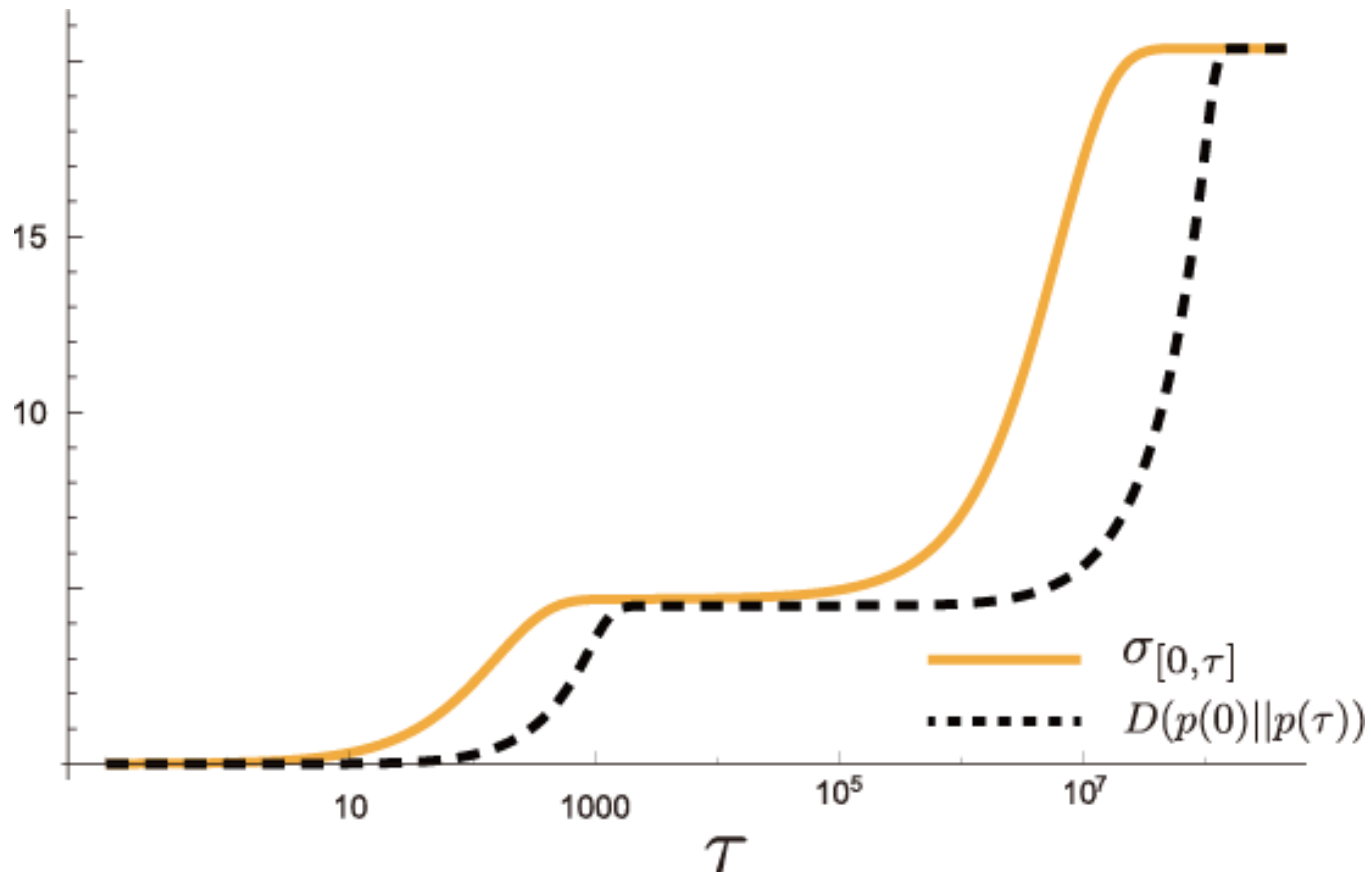
緩和挙動が異常（二段階緩和）なものを選ぶ



数値実験で挙動を見る

設定：三状態系

緩和挙動が異常（二段階緩和）なものを選ぶ



まとめ

- 有限速度系におけるエントロピー生成／Hatano-Sasaエントロピー生成に対する不等式を導いた

$$\frac{\mathcal{L}(p, p')^2}{2\langle A \rangle \sigma} \leq \tau \quad \frac{c^* \mathcal{L}(p, p')^2}{2\langle A \rangle \sigma^{HS}} \leq \tau$$

- 緩和過程における、エントロピー生成に対する不等式を導いた

$$\sigma \geq D(p(0) || p(\tau))$$

END



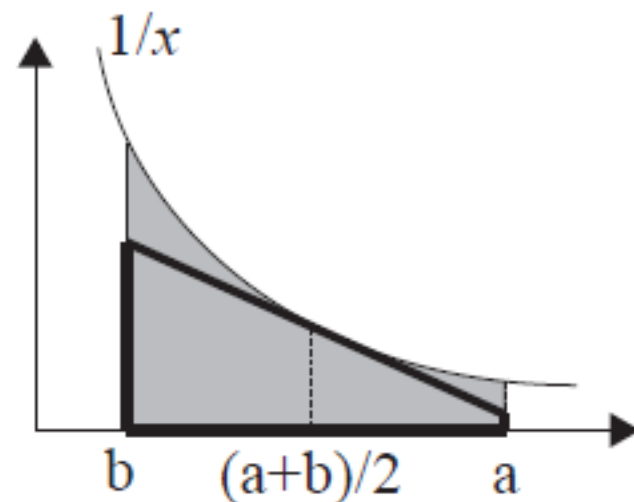




エントロピー生成率の不等式

以下のlogに関する不等式を用いる。

$$(a - b) \ln \frac{a}{b} \geq \frac{2(a - b)^2}{a + b}$$

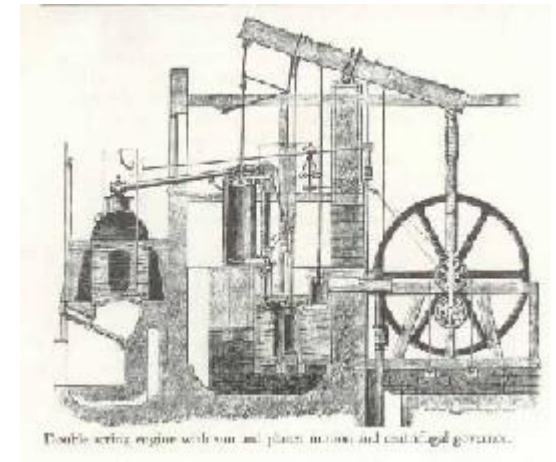




熱機関の特徴づけ：効率とパワー

効率：どれだけ熱を仕事に変えたか
上限はカルノー効率

パワー：単位時間でどれだけ仕事を取り出したか



広く信じられていること

効率とパワーは**相補的**である（効率が
高いほど原理的な最大パワーは低下する）

実は基本的な問題さえ未解決！

基本的な問題

有限パワーの熱機関はカルノー効率になるか？

この問題はカルノー以来の**未解決問題**！

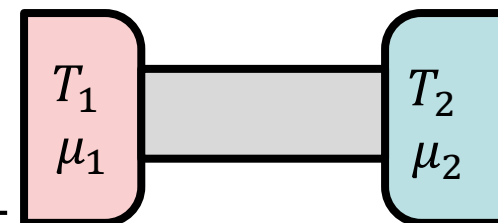
熱力学

特に禁じていない！

線形非平衡熱力学（熱電効果など）

時間反転対称性が破れている場合には、

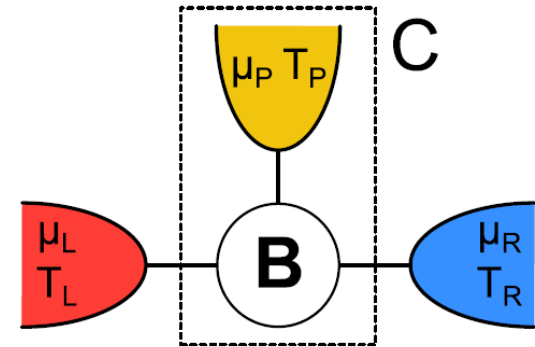
線形領域においてさえ特に禁じていない！



具体的モデル（線形領域）では...

磁場ありのメゾ伝導体

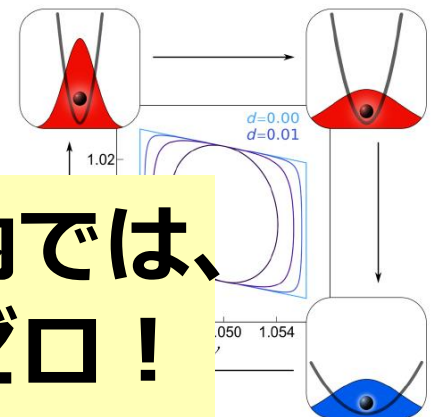
- K. Brandner, K. Saito, and U. Seifert, PRL 110, 070603 (2013).
V. Balachandran, G. Beneti, and G. Casati, PRB 87, 165419 (2013).
J. Stark, *et.al.* PRL 112, 140601 (2014).
R. Sanchez, B. Sothmann, and A. Jordan, PRL 114, 146801 (2015).
K. Yamamoto, *et.al.*, PRB 94, 121402(R) (2016).



時間反転対称でない外部操作

- K. Brandner, K. Saito, and U. Seifert, PRX 5, 031010 (2015).
K. Pro

これらモデルの線形領域の範囲内では、
カルノー効率では常にパワーはゼロ！



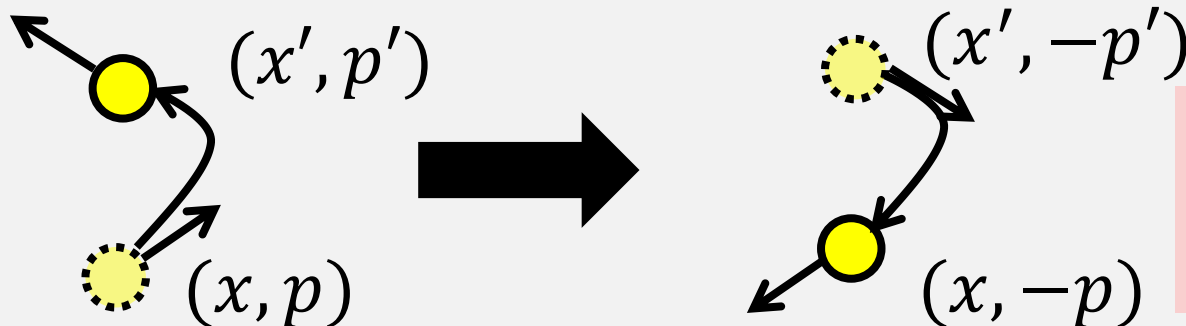


効率とパワーの相補性：これまで

- 「有限パワーかつカルノー効率」は一般論においては禁止できていない
 - **具体的モデルの線形領域の解析**では、「有限パワーかつカルノー効率」はすべて否定されている。
 - 一般の「効率とパワーのトレードオフ関係」は全く明らかになっていない！
- 

導出

$$\begin{aligned} & \left| \sum_w E_w \frac{d}{dt} p_w \right| \\ &= \left| \frac{1}{2} \sum_{w' \neq w} (E_w - E_{w'}) (R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}) \right| \\ &= \left| \frac{1}{2} \sum_{w' \neq w} (E_w - E_{w'}) \sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \frac{R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'}}{\sqrt{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}}} \right| \\ &\leq \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{w' \neq w} (E_w - E_{w'})^2 (R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'})} \sum_{w' \neq w} \frac{(R_{w'w} p_w - R_{ww'} p_{w'})^2}{R_{w'w} p_w + R_{ww'} p_{w'}} \\ &\leq \sqrt{\Theta^{(2)} \dot{\sigma}} \end{aligned}$$



重要なテクニック

- 連続系は適切な形で離散化できる
→ **離散系のみ考えればよい！**

- 時間発展演算子は浴、粒子ごとに分解できる

$$L = R^0 + \sum_{\nu, i} R^{\nu, i}$$

ハミルトンダイナミクス

熱浴 ν の粒子 i への寄与

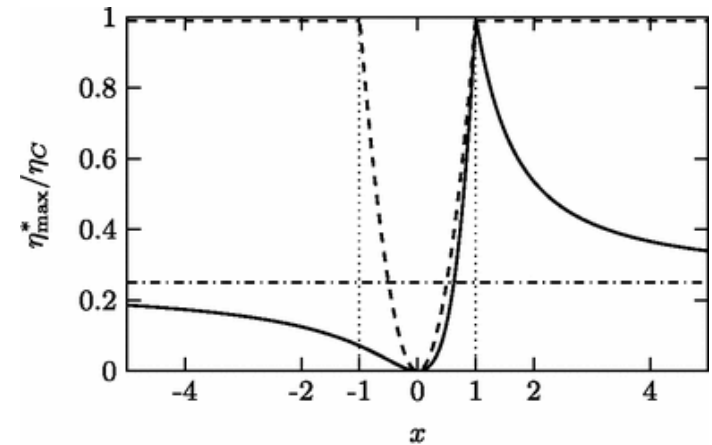
→ **瞬間量は単一熱浴で考えて足せばよい！**

メゾ伝導の制約条件

散乱行列のユニタリー性より

$$L_{ii}L_{jj} + L_{ij}L_{ji} - L_{ij}^2 - L_{ji}^2 \geq 0$$

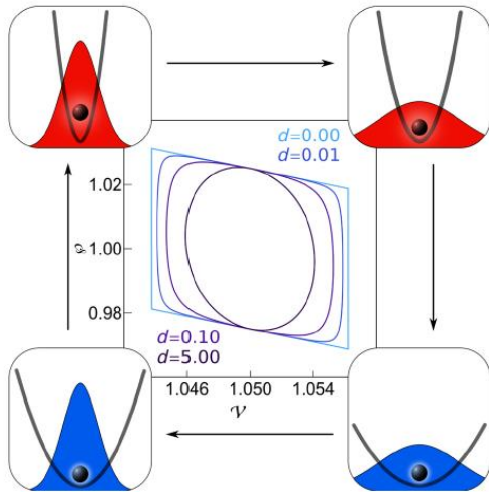
カルノー効率達成するのは
 $x = 1$ (磁場なし) のみ



K. Brandner, K. Saito, and U. Seifert, PRL 110, 070603 (2013).

V. Balachandran, G. Beneti, and G. Casati, PRB 87, 165419 (2013).

サイクルの場合のOnsager行列



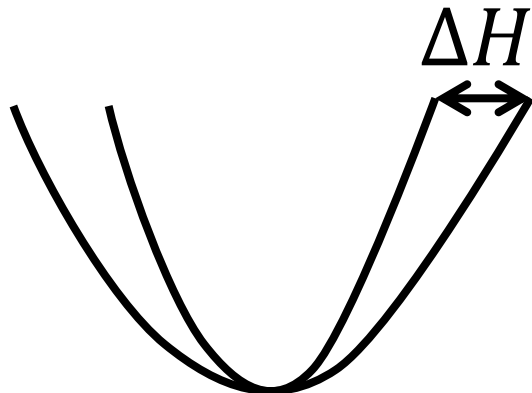
J_q : 高温熱浴から入った熱／時間

J_w : 取り出した仕事／時間

$$F_q := \beta_c - \beta_H$$

$$F_w := \Delta H / T_C$$

$$\dot{S} = J_q F_q + J_w F_w$$



これを用いてOnsager行列も定義できる。

一般の Θ の性質

- J, σ, Θ はすべて体積 V に比例
→ $|J| \leq \sqrt{\Theta} \sigma$ は**熱力学極限でも有意味**な式
- underdamped Langevin系では $\Theta^{(2)} = \langle \frac{\gamma |p|^2}{\beta m^2} \rangle$
- 線形領域では $\Theta^{(2)} = \kappa$ （熱伝導係数）かつ不等式は等号達成
- $\Theta^{(1)}$ は（物理的に妥当な）条件の下で有限

物理量の定義（１）

熱流は以下のように書ける

$$\begin{aligned} J &= - \sum_{w'} E_{w'} \frac{dP_{w'}}{dt} = - \sum_{w, w'} E_{w'} R_{w'w} P_w \\ &= - \sum_{w, w'} E_{w'} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \end{aligned}$$

規格化条件 $\sum_w \tilde{R}_{ww'} P_{w'} E_{w'} = 0$

物理量の定義 (1)

熱流は以下のように書ける

$$\begin{aligned} J &= - \sum_w E_{w'} \frac{dP_{w'}}{dt} = - \sum_{w,w'} E_{w'} R_{w'w} P_w \\ &= - \sum_{w,w'} E_{w'} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \\ &= - \sum_{w,w'} \Delta E_{w'} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \end{aligned}$$

■ (エネルギーゆらぎ : $\Delta E_{w'} := E_{w'} - \langle E \rangle$)

不等式の導出

$$\begin{aligned} & |J|^2 \\ &= \left| \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \right|^2 \\ &= \left| \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'} \sqrt{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}} \frac{R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}}{\sqrt{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}}} \right|^2 \\ &\leq \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \cdot \sum_{w \neq w'} \frac{(R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'})^2}{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}} \end{aligned}$$

シュワルツの不等式 $\left| \sum_i a_i b_i \right|^2 \leq \left(\sum_i a_i^2 \right) \left(\sum_i b_i^2 \right)$

不等式の導出

$$\begin{aligned} & |J|^2 \\ &= \left| \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \right|^2 \\ &= \left| \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'} \sqrt{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}} \frac{R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'}}{\sqrt{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}}} \right|^2 \\ &\leq \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \cdot \sum_{w \neq w'} \frac{(R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'})^2}{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}} \\ &\leq \frac{1}{c_0} \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}) \sum_{w \neq w'} R_{w'w} P(w) \ln \frac{R_{w'w} P(w)}{\tilde{R}_{ww'} P(w')} \\ &= \Theta \sigma \end{aligned}$$

熱流とエントロピー生成の不等式

$$|J| \leq \sqrt{\Theta^{(1)}} \sigma$$

ただし $\Theta^{(1)} := \frac{9}{8} \sum_{w \neq w'} \Delta E_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + R_{ww'} P_{w'})$

($\sum_{w \neq w'} \tilde{R}_{ww'} = R_{w'w} = \sum_{w \neq w'} R_{ww'}$ を用いた)

(参考 : $\Theta^{(2)} := \frac{1}{2} \sum_{w \neq w'} (E_{w'} - E_w)^2 R_{w'w} P_w$)

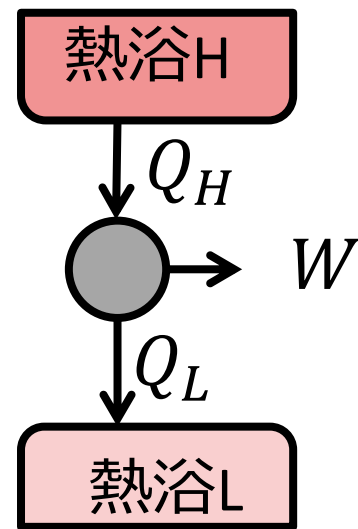
熱流／エントロピー生成不等式から パワー／効率不等式への変形

二熱浴のサイクルを考える。
まず熱力学より

$$\Delta S = -\beta_H Q_H + \beta_L Q_L$$

$$\eta(\eta_c - \eta) = \frac{W}{Q_H} \frac{\beta_L Q_L - \beta_H Q_H}{\beta_L Q_H}$$

$$= \frac{W \Delta S}{\beta_L Q_H^2}$$



不等式の時間積分

複数熱浴の場合の不等式 $\sum_i |J_i| \leq \sqrt{\Theta\sigma}$

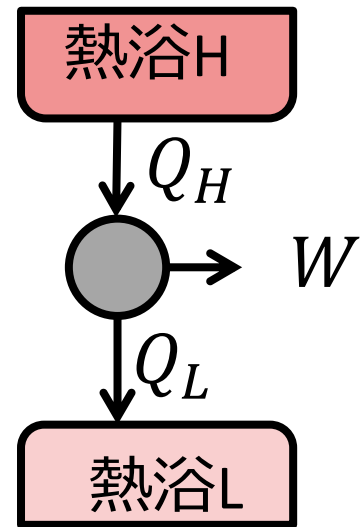
これを時間積分してシュワルツの不等式を使うと

$$\begin{aligned} \left(\int_0^\tau dt \sum_i |J_i| \right)^2 &\leq \left(\int_0^\tau dt \sqrt{\Theta\sigma} \right)^2 \\ &\leq \left(\int_0^\tau dt \Theta \right) \left(\int_0^\tau dt \sigma \right) = \tau \bar{\Theta} \Delta S \\ &\quad \left(\text{ここで } \bar{\Theta} := \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \Theta \right) \end{aligned}$$

$Q_H = \int dt J_H$ 等より、 **$(Q_H + Q_L)^2 \leq \tau \bar{\Theta} \Delta S$**

熱流／エントロピー生成不等式から パワー／効率不等式への変形

$$\begin{aligned}\eta(\eta_c - \eta) &= \frac{W \Delta S}{\beta_L Q_H^2} \\ &\geq \frac{W}{\beta_L Q_H^2} \frac{(Q_H + Q_L)^2}{\tau \bar{\Theta}} \\ &\geq \frac{W}{\beta_L} \frac{1}{\tau \bar{\Theta}}\end{aligned}$$



$$\frac{W}{\tau} \leq \bar{\Theta} \beta_L \eta(\eta_c - \eta)$$

Θ の上限

$|R_{ww}| \leq R_{max}$ と置くと

$$\Theta^{(1)} \leq \frac{1}{c_0} \left(\frac{d}{dt} \langle \Delta E^2 \rangle + 2R_{max} \langle \Delta E^2 \rangle \right)$$

エネルギーゆらぎ、その時間発展、 R_{max} を用いて上から評価可能

R_{max} の増加速度と分布関数の減少速度を用いたより良いバウンドも得ることが出来る

補題：相対エントロピーの不等式

$\sum_x p_x = \sum_x q_x$ に対し、相対エントロピーは

$$\begin{aligned} D(p_x || q_x) &:= \sum_x p_x \ln \frac{p_x}{q_x} \\ &= \sum_x p_x \ln \frac{p_x}{q_x} + q_x - p_x \\ &\geq \sum_x \frac{c_0 (p_x - q_x)^2}{p_x + q_x} \quad \left(c_0 = 0.896 \dots > \frac{8}{9} \right) \end{aligned}$$

ランジュバン系の場合の工夫

$$\frac{d}{dt}P_{x,v} = LP_{x,v} = L^0P_{x,v} + L^1P_{x,v}$$

L は、例えばフォッカー・プランク方程式なら

$$L := -v \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial v} \cdot \left(\gamma v + \frac{1}{m} \frac{dU}{dx} \right) + \frac{\gamma}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2}$$

これを、ハミルトンダイナミクス L^0 と
熱浴の寄与 L^1 に分割する！

エントロピー生成に効かない 寄与の除去

$$\frac{d}{dt}P_{x,v} = LP_{x,v} = L^0P_{x,v} + L^1P_{x,v}$$

L^0 : ハミルトンダイナミクス

$$L^0 := -v \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial v} \cdot \left(\frac{1}{m} \frac{dU}{dx} \right) + \text{ローレンツ力}$$

- ・ 磁場や相互作用はすべてここに入る
- ・ **エネルギーもエントロピーも変化させない！**

→ J と σ の議論では **L^0 は考慮しなくてよい！**

エントロピー生成に効く部分は...

$$\frac{d}{dt}P_{x,v} = LP_{x,v} = L^0P_{x,v} + L^1P_{x,v}$$

L^1 : 熱浴の寄与

$$L^1 := \frac{\gamma(x)}{m} \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \cdot v + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right\}$$

- ・ **速度にのみ寄与**（位置は動かさない）
→ 自由度は**速度だけ考慮**すればよい

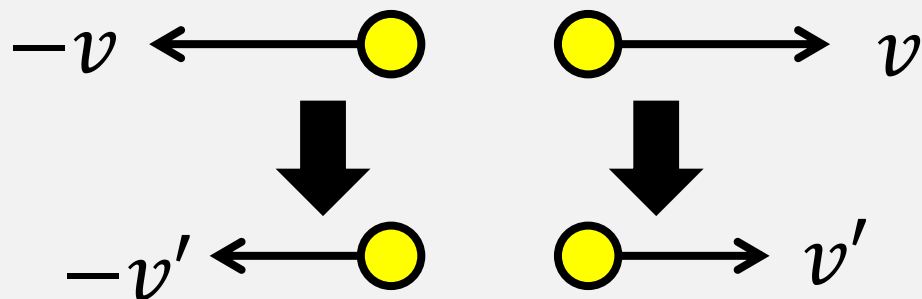
遷移レートの新たな性質

$$L^1 := \frac{\gamma(x)}{m} \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \cdot v + \frac{1}{\beta m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right\}$$

L^1 に対応する離散系の遷移行列 $R_{v',v}^1$ について

$$R_{v',v}^1 = R_{-v',-v}^1$$

ノイズの空間
対称性を反映！



詳細つり合い

$R_{v'v}^1 = R_{-v'-v}^1$ が成り立つと、詳細つり合い

$$\frac{R_{vv'}^1}{R_{v'v}^1} = e^{-\beta(E_v - E_{v'})}$$

が**変数の時間反転なしで**成り立つ！

(odd variableがある場合に一般に常に成り立つ

$$\frac{R_{vv'}^1}{R_{-v'-v}^1} = e^{-\beta(E_v - E_{v'})} \text{ とは異なる点に注意)$$

遷移レートの離散化

$$P_{p \rightarrow p \pm \epsilon} := \frac{\gamma}{\beta \epsilon^2} e^{-\frac{\beta}{4m}((p \pm \epsilon)^2 - p^2)}$$

と置くと、マスター方程式は $\epsilon \rightarrow 0$ で

$$\frac{d}{dt} P(p) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\gamma p}{m} P(p) \right) + \frac{\gamma}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial p^2} P(p)$$

というKramers方程式のそれと一致

遷移レートの離散化

$$P_{(x,p) \rightarrow (x,p+\epsilon)} := \frac{1}{\epsilon} F(x, p)$$

$$P_{(x,p) \rightarrow (x+\epsilon', p)} := \frac{1}{\epsilon'} \frac{p}{m}$$

と置くと、マスター方程式は $\epsilon, \epsilon' \rightarrow 0$ で

$$\frac{d}{dt} P(x, p) = -\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x} P(x, p) - \frac{\partial}{\partial p} F(x, p) P(x, p)$$

というLiouville方程式のそれと一致

J と σ の表現を書き直す

この遷移レートの条件を使うと、 $w := v$ として
 $\tilde{R}_{ww'} = R_{ww'}$ が成り立つので

$$\begin{aligned} J &= - \sum_{w,w'} E_{w'} (R_{w'w} P_w - R_{ww'} P_{w'}) \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{w,w'} (E_{w'} - E_w) (R_{w'w} P_w - R_{ww'} P_{w'}) \end{aligned}$$

エネルギーゆらぎがエネルギー差になった

(参考 : $J = - \sum_{w,w'} \underline{\Delta E_{w'}} (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'})$)

J と σ の表現を書き直す

$$\begin{aligned}\sigma &= \sum_{w \neq w'} R_{w'w} P_w \ln \frac{R_{w'w} P_w}{R_{ww'} P_{w'}} \\&= \frac{1}{2} \sum_{w \neq w'} (R_{w'w} P_w - R_{ww'} P_{w'}) \ln \frac{R_{w'w} P_w}{R_{ww'} P_{w'}} \\&\geq \frac{1}{2} \sum_{w \neq w'} \frac{2(R_{w'w} P_w - R_{ww'} P_{w'})^2}{R_{w'w} P_w + R_{ww'} P_{w'}}\end{aligned}$$

$$(\text{参考} : \sigma \geq \sum_{w \neq w'} \frac{c_0 (R_{w'w} P_w - \tilde{R}_{ww'} P_{w'})^2}{R_{w'w} P_w + \tilde{R}_{ww'} P_{w'}})$$

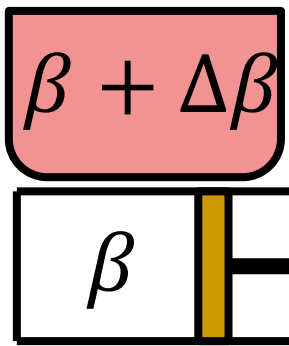


線形領域では改良版不等式はタイト

平衡近傍 $\Delta\beta \ll 1$ ではフーリエ則より

$$J = \kappa \Delta\beta \quad \Rightarrow \quad \sigma = \Delta\beta J = J^2 / \kappa$$

(κ : 熱伝導係数)



揺動散逸的な関係 $\langle J^2 \rangle_{eq} = 2\kappa$ より、

$$\Theta_2 = \kappa$$

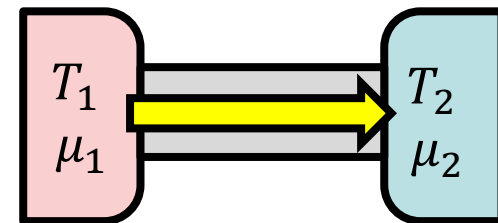
先の不等式 $J^2 \leq \Theta_2 \sigma$ は**線形領域では常に等号成立**するタイトな不等式



熱電効果の場合

$T_1 > T_2, \mu_2 > \mu_1$ とする。

熱流 J_q 、粒子流 J_n はともに $1 \rightarrow 2$ に流れる。



効率 $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \geq \eta := \frac{\Delta\mu J_n}{J_q - \mu_1 J_n}$ と定義される。

($\Delta\mu := \mu_2 - \mu_1$ ここで $J_q - \mu_1 J_n > 0$ は仮定する)



熱流と粒子流に対する不等式

同様の不等式変形により

$$2J_q \leq \sqrt{\Theta_q \sigma}$$

$$2J_n \leq \sqrt{\Theta_n \sigma}$$

ただし Θ_q は Θ^1 または Θ^2 、 Θ_n は

$$\Theta_n := \frac{9}{8} \sum_{w \neq w'} \Delta N_{w'}^2 (R_{w'w} P_w + R_{ww'} P_{w'})$$



熱電効果のパワーと効率の不等式

これらを用いると、パワーと効率の間に

$$\Delta\mu J_n \leq \frac{\Theta_q + (\mu_1)^2 \Theta_n}{2} \beta_2 \eta (\eta_c - \eta)$$

という不等式が成り立つ。

