

研究用ノート

けいぴー

2024 年 7 月 4 日

目次

第 I 部	卒業研究関連	3
1	研究室ゼミ	3
1.1	4/30	3
1.2	5/7	4
1.3	5/14	5
1.4	5/21	5
1.5	5/28	6
1.6	6/4	6
1.7	6/11	7
1.8	6/18	7
1.9	6/25	8
1.10	7/2	8
2	研究日記パート	8
2.1	4/24	8
2.2	4/27	10
2.3	4/30	11
2.4	5/2	11
2.4.1	調和振動子と langevin の時間スケール	12
2.5	5/4	15
2.6	5/6	15
2.7	5/7	15
2.8	5/9	16
2.9	5/10	18

2.10	5/14	19
2.11	5/16	19
2.12	5/17	20
2.13	5/21	21
2.14	5/24	22
2.15	5/26	22
2.16	5/27	22
2.17	5/28	23
2.18	6/1	24
2.19	6/4	24
2.20	6/6 ERATO 合同研究会	26
2.21	6/11	27
2.22	6/18	27
2.23	7/2	28
2.24	4/17 鳥谷部先生・中川先生とお話	28
2.24.1	予習	30
3	勉強パート	30
3.1	Langevin 方程式	30
3.2	Andreas Dechant, Shinichi Sasa and Sosuke Ito (2022)	31
第II部 メモ		32
3.3	7/2 卒研に関してのまとめ	32
3.4	4/16 ゼミ	33
3.4.1	アーヴィン＝カークウッドについて	35
4	lammps で局所熱力学量を出す	36

第 I 部

卒業研究関連

1 研究室ゼミ

1.1 4/30

研究のお話が来てから、進捗報告等をしに初参加
ステートメントのある進捗報告はできないから、考えていることとかを話す感じ。

1. langevin 方程式の数値実験コードについて
2. langevin 系の統計量の取り方について
3. langevin 系で考えるときのゴール地点について
4. 最適輸送について
5. 他のアプローチとか、考えなければいけないことについて

一つ目について

どのようなシミュレーションなのかを解説したこと

これが考えてる系に近づくように 2 体に拡張したこと

このシミュレーションで考えられるだけ考えてみるなら、詳細な設定を少しずつ盛り込んでいこう、というお話

研究日記の 4/24〜がそれ

二つ目について

進めていく上で行き詰まり、私の理解不足とかに起因しそう。研究日記の 4/30 がまさにそれ

三つ目について

観測量として得られるのは、揺らぐ系としてのプローブの軌跡であるから、そこから試料の位置の平均値とかを読み出したい。数値実験で得られた試料の位置と、推定したそれが一致するようなメゾットを考えればいいんですかね。

四つ目について

最適輸送を勉強した上で、最適輸送がどこに使われるのか、最適輸送のお話として考えるに適しているのかというのを考えたい (次週)

五つ目について

FP 方程式だとか、クラマース方程式だとか、その辺のお話にも最初の一步だけ踏み込んでおいて langevin 系とか最適輸送とかとの兼ね合いは見ないといけない。

フィードバックについて

1. 系のハミルトニアンは書けるようになろうね
2. 系の絵も書けるようになろうね
3. langevin のシミュレーションは速度ベルレ法を使っているようだよ
4. langevin 方程式に親しもう
5. まずは 1 粒子で langevin の統計的性質の確認をしよう

次にやること

とりあえず 1 体にして、

1. 調和振動子の典型的な力の強さ、典型的な時間スケールを調べる
2. 系の緩和の時間の雑な把握をする
3. 系の速度や位置に対する確率分布を見してみる

2 体にして、同様のことをやってみよう。^{*1}

1.2 5/7

今週やったこと

1. 力の大きさ、エネルギーの大きさ、時間スケールの大きさの確認
2. 適切な 1 体のパラメーター設定
3. オーバーダンプトでの分布関数の確認

これらは一応どれも研究日記のパートに書いてあることがほぼ全てである。

フィードバック

1. 説明を始める時はとりあえずハミルトニアンのレベルから説明を始めよう
2. オーバーダンプトとアンダーダンプトの議論は別に悪くないけれども、オーバーダンプトにするのに $\gamma = 20$ にしたのはちょいケアしなければいけない事項が出てくるよ
3. 分布を見に行くのは良い姿勢、しかし、時系列データで平均をとってそれをプロットするのは怪しい、見ているものが違ってきてしまうよね
4. オーバーダンプトもアンダーダンプトでも緩和後の振る舞いを見る分には定常性に違いはない (?)

^{*1} 私の技術的な困難として julia がまだ不慣れなことがあるけど、これは半分 lammps と python でやってたことだから、julia を覚える良いチャンスとみよう

γ と dt はセットで γdt の形で出てくる。 $\gamma = 20, dt = 0.05$ ならば $\gamma dt = 1$ で、

$$v(dt) = v(0) + \frac{1}{m} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) dt - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{m^2} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) (dt)^2 \quad (1.1)$$

とかを考えると、1 ステップでの変化で v が γdt くらいの大きさで変化することになる。

つまりは γ を大きくすることはその辺に危険性があるので、 γ は小さいところから始めていくのが無難と言ったところ。

分布をとる気持ちについて、とるのはある瞬間のデータで良い？ 欲しいものは統計的独立性だから、あるステップごとに値を持ってくる的なことで良さそう。

オーバーダンプトでもアンダーダンプトでも、どちらも緩和した後の振る舞いには定常性があって熱的な分布関数に従うはずである。安心して分布を図ろう！

1.3 5/14

話したこと

1. 分布が取れたよ
2. γ を変えたよ

これくらい。

フィードバック

1. γ を変えると特にオーバーダンプトな langevin 方程式だとポテンシャルエネルギーがよくない振る舞いをする
2. 色々なトラジェクトリをみて分布の時間発展をみる → Fokker-Planck 方程式をみる
3. 観測の粗視化時間スケールによってもアンダーダンプトかオーバーダンプトかも変わってくる
4. 分布関数から揺らぎの範囲がどのくらいなのか

1.4 5/21

話すこと

1. 色々なトラジェクトリを見てみた
2. 分布の時間発展に該当するものを見てみた → この解析がわからない

ここしばらくのゴール

1 体の langevin 系で Fokker-Planck 方程式、Kramers 方程式を見たい。Fokker-Planck なら、式

の中に現れる D のパラメータをデータから引き出せるようにしたい。

それで、分布の時間発展、特に緩和の部分の振る舞いを見てみた。

■フィードバック 粒子の軌道をエラーバー付きで分散幅で見えていく、核酸していく方が先なのか、振動するのが先なのか、という競合の関係を見る

Fokker-Plank 方程式か Kramers 方程式かは、物理量を時系列で見えていく時の粗視化時間スケールによって変わってくる。現象がアンダーダンブドでも、物理量を見ていく時間スケールが粗くて慣性が切れる場合はオーバーダンブドな振る舞いが見える。

Langevin 方程式から Kramers 方程式、Fokker-Plank 方程式を導いてみよう

Kramers 方程式から Fokker-Plank 方程式の導出はとても難しい

分布の形はまあいいから、平均値と分散はしっかり出力するコードを作ろう！！

1.5 5/28

話したこと

1. さまざまなトラジェクトリをとって分散の時間発展を見てみたよ

フィードバック

1. γ と $\frac{k}{m}$ の値によって、 x の緩和と v の緩和の時間発展が違ってくる
2. 最適輸送の論文は Erik Aurell のやつから読むのが良いかも

一つ目に関して、 $\frac{m}{k} = 1, \gamma = 1$ では x と v の緩和の時間が同じくらいになっていたが、当然 γ を大きくすれば v の緩和は早くなって x の緩和は遅くなるはずである。その辺の考察をしてみたい。

1.6 6/4

話したこと

1. 統計量の時間発展をまとめる

基本的に研究日記の 6/4 のサブセクションのお話で尽きてる。

フィードバック

1. 次から振動外力を加えてみよう！
2. 最適輸送の論文の紹介は 2 ヶ月くらいかけてしっかりやっていく感じでいいよ

1.7 6/11

今日話したこと

1. Wasserstein 距離について
2. Monge 問題の概要について

6/6 の ERATO 合同勉強会について、お話ししてもらったこと
フィードバック

1. Monge 問題の与える T^* が Wasserstein 距離を与えることを確認しよう
2. 勉強会の内容をしばらく発表しようか

ってことは、次回までに Kantorovich 双対性をやってくるってコト！？

1.8 6/18

今日話したこと

1. Wasserstein 距離の導入と定義と
2. Monge 問題の設定と主張とかを丁寧に

Wasserstein 距離の導入のところから、先週とほぼ同じ内容を同じような流れで話した。経験値が少しだけあるので余裕を持って、尚且つ自分の言葉を使いながら話すことができた。Monge 問題 (1791) に関しては、

$$\pi(x, y) = P^0(x)\delta(x - T(x)) \quad (1.2)$$

をいい感じに持ってくるところと、Wasserstein 距離で最小化するコスト $C[\pi]$ が Monge 問題でのコスト $M[T]$ になることのお話などをした。

ステートメントである

$$\arg \min_T M[T] = T^* \quad (1.3)$$

が存在するということについて、初期分布 $P^0(x)$ に依存しない T^* を構成できるのかについて後半は考えた。おそらく、最小値を探す、ということにおいて初期分布の影響は定数のシフトなどに押し込めそうであることがなんとなくわかりそう。

だとすると T^* の存在はめっちゃ強いね！！！！

次回以降にすること

1. 簡単な $c(x, y)$ を用いて具体的に $M[T]$ を計算してみて $P^0(x)$ の依存性を確かめる
2. Kantorovich 双対性をやる！！！！

1.9 6/25

話したこと

1. 前回の復習
2. kantorovich 双対性の導入
- 3.

予習 (直前) 段階で、kantorovich 双対性の嬉しさとかがなんとなく分かってきた、これは強いし、もうこれ以上食わず嫌いはしない。

フィードバック

1. 最小化を最大化に書き換えるところの最後のところをもう少し気持ちが分かるように説明した方が良い
2. Legendre 変換の気持ちだと思われる

Kantorovich 双対性のお話は中川先生も知らない様子だった

1.10 7/2

話したこと

1. 前回の復習
2. kantorovich 双対性の最大化問題の導出をしっかりと

\inf と \sup の入れ替えの議論を割と上手くできた

フィードバック

1. $\inf_{\pi} \int (c(x, y) - \phi(y) + \psi(x)) \pi(x, y) dx dy$ が 0 になるのはもう少し条件がありそうかもしれない

2 研究日記パート

2.1 4/24

今日やったこと

1. langevin 方程式の数値実験のコードの解説
2. 2 体への拡張

もらった langevin 方程式の数値実験のコードを解説した。

langevin 方程式は

$$m\ddot{x} = F(x) - \gamma v(t) + \xi(t) \quad (2.1)$$

である。ここで $F(x) = -k(x - X)$ で調和振動子による外力、 γ が速度に比例する抵抗力の比例定数、 $\xi(t)$ はランダム力である。

コードではこれを差分法で dt の 2 次までの精度で計算しているようである。時間は dt で離散化したとして、2 次までの展開

$$\begin{aligned} x(dt) &= x(0) + \frac{dx}{dt} dt + \frac{1}{2} \frac{d^2x}{dt^2} (dt)^2 \\ &= x(0) + v(0)dt + \frac{1}{2m} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) (dt)^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

を考える。ここで、速度の定義 $v = \frac{dx}{dt}$ と、 $\frac{d^2x}{dt^2}$ には langevin 方程式を突っ込んでいる。これから 1 ステップでの位置の変化を書くことができる。

次に、速度についても同様に

$$\begin{aligned} v(dt) &= v(0) + \frac{dv}{dt} dt + \frac{1}{2} \frac{d^2v}{dt^2} (dt)^2 \\ &= v(0) + \frac{1}{m} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) dt + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{m} (F(x) + \xi(0)) - \frac{\gamma}{m^2} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) \right] (dt)^2 \\ &= v(0) + \frac{1}{m} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) dt - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{m^2} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) (dt)^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

とできる。ここで、同様に $\frac{dv}{dt}$ と $\frac{d^2v}{dt^2}$ には langevin 方程式を突っ込んでいる。2 階の微分については

$$m\ddot{v}(t) = \dot{F}(x) - \gamma \dot{v} + \dot{\xi}(t) \quad (2.4)$$

を代入しており、

$$\dot{F}(x) = \frac{F(x(dt)) - F(x(0))}{x(dt) - x(0)} \frac{x(dt) - x(0)}{dt} \quad (2.5)$$

と、ランダム力についての時間微分は、ウィーナー過程 $W = \int_0^{dt} \xi(s) ds$ で

$$x(dt) - x(0) = dx = \frac{1}{\gamma} F dt + \frac{1}{\gamma} dW \quad (2.6)$$

微小量が書けてそれぞれ、 $\frac{dW}{dt}$ の項が登場し、

$$\frac{dW}{dt} (dt)^2 = dW dt \rightarrow 0 \quad (2.7)$$

と伊藤のルールによって計算するとすれば、これ由来の項は消える。更に、 v の 1 ステップでの変化にはランダムな量を生で含む。そのため、

$$F(x(0)) + \xi(0) \rightarrow \frac{F(x(0)) + F(x(dt))}{2} + \frac{\xi(0) + \xi(dt)}{dt} \quad (2.8)$$

としてストラトノビッチ積の要領で計算をし、これによって1ステップでの速度の変化を計算している。

同じような手筈を踏んで1体のシミュレーションを2体に拡張した。振動子間の相互作用をどのように設定するかを明日以降考えたい。あと、最適輸送のお勉強の論文読み、速く済ませて院試の勉強しよう。

2.2 4/27

今日(昨日) やったこと

1. langevin 方程式の数値実験コード2体 ver の相互作用の設定、動かしてみた

とりあえず langevin 方程式の数値実験のコードを2体の場合に拡張したものを、動かしてみる。相互作用にはとりあえず調和振動のポテンシャルを採用してみた。最初なら妥当だし簡単でいいよね。Julia の同時プロットが取れないとかいう些細な問題もありつつ、プローブの位置と速度、試料の位置と速度のプロットを取れるようになった。

このシミュレーションは、
カンチレバーに全く操作を加えないで試料と一定の距離を保った状態で、熱揺らぎによるプローブの位置を見ているという状況に該当しそう。

問題は割とここからで、やることとしては

1. シミュレーションの妥当性の担保
2. 高速 AFM っぽい設定を少しずつ取り入れていき、逐次検討

シミュレーションの妥当性の担保は、当然だけれども出てきたデータの統計的な性質を見ればいいでしょう。とりあえず

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -k_1(x_1 - X_{01}) - k_{12}(x_1 - x_2) - \gamma \frac{dx_1}{dt} + \xi(t) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -k_2(x_2 - X_{02}) - k_{12}(x_2 - x_1) - \gamma \frac{dx_2}{dt} + \xi(t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

と書いて、平均値だけの振る舞いをみよう。と思ってここから重心運動と相対運動への分離とかを始めて運動を解析し出すところなんですけれども、これだとプローブと試料の相互作用が調和振動子に特化したお話になっちゃいそう。

(疑問) そもそも、出て来たデータの統計的性質は何をみれば良いのでしょうか??? (次に続く)

2.3 4/30

ブラウン運動のような時間依存性が入ってくるような系の統計的な物理量ってどうやって見ればいいの？

例えば粒子 1 の位置の平均値を考えると、それを与えるのは十分に時間が経った後であれば熱平衡状態とみなせて、素直な長時間平均

$$\langle x_1 \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} x_1(t) dt \quad (2.10)$$

でよろしい？

もしくは、今後振動の中心を動かす (カンチレバーを操作する) ことを考えると、初期条件を固定して、ある時刻 t での $x_1(t)$ 終状態についてサンプル平均をとる

$$\langle x_1(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} x_{1i}(t) \quad (2.11)$$

これを採用すべきなのか？ (N_s はサンプルの総数、 $x_{1i}(t)$ は時刻 t での i 番目のサンプルでの粒子 1 の位置)

前者はとてもシンプルで、これで計算したプローブ粒子の位置 $\langle x_i \rangle$ と速度 $\langle v_{x_i} \rangle$ はどちらもなって欲しい値近くに収束するのは確認済み。

2.4 5/2

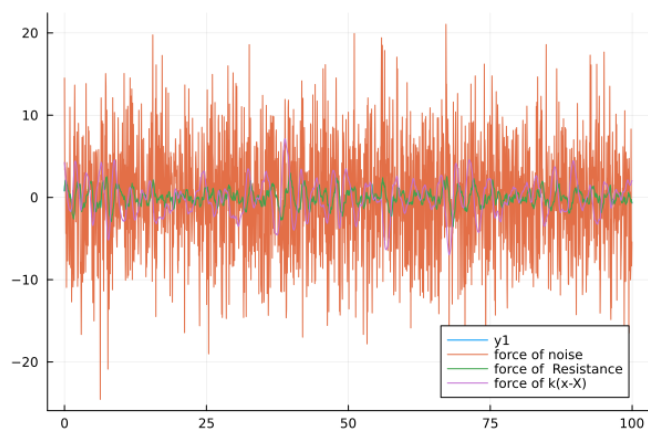
今日やったこと

1. Langevin 方程式と仲良くなる
2. 力の大きさの評価
3. 緩和の評価と時間スケールの評価

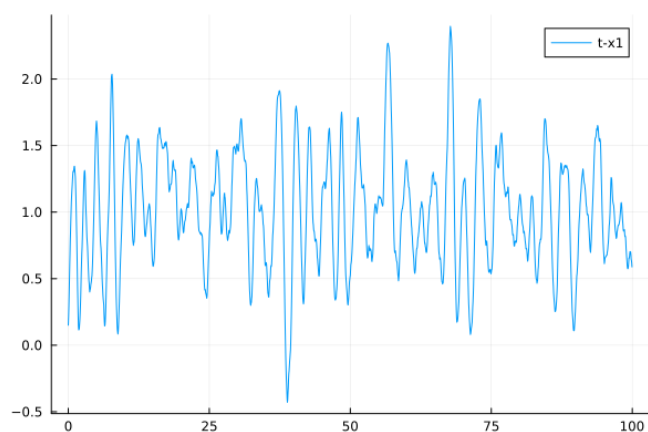
一つ目は割と冗談として、主に式面からわかるような考察をシミュレーションで考えてみたことがほとんど。ここでの議論は、1 体の調和振動の langevin であることに注意して欲しい。

力の大きさについては、調和振動のポテンシャルによる外力、抵抗力、揺動力を時間 t について同時プロットをとって、大体どのくらいの大きさなのかを見てみた。

まず、先週のゼミ (4/30) での設定で見たものが以下



設定は、 $k = 5, m = 1, \gamma = 1$ である。このときの位置の時間変化のグラフも見ておく。それがこちらだ



力のグラフの方を見ると、揺動力が大きく見えて、調和振動子のポテンシャルによる力が時折揺動力と競合しているような印象を受ける。パッと見る感じはノイズが支配的なのだろうか、と見えてしまうが、それは多分結論を急ぎすぎていて、位置のグラフを見れば、調和振動子の周期運動のような軌道が見えていることが分かるだろう。少しギザギザしていたり、振幅がバラバラだったりもするが、ある程度一定に近い周期で振動しているようである。

これを踏まえた上で色々考えてみよう。

2.4.1 調和振動子と langevin の時間スケール

めちゃくちゃシンプルに調和振動子の時間スケールを考えよう。熱的環境がない純粋な力学的な時間スケールを考えるので、方程式は

$$m\ddot{x} = -kx \quad (2.12)$$

でいいでしょう。これは大学1年生でも解けて

$$x(t) = Ae^{\pm i\sqrt{\frac{k}{m}}t} \quad (2.13)$$

と解が求まる。ここから、力学的な時間スケール τ_S は

$$\tau_S \sim \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (2.14)$$

とできるだろう。この時間スケールに競合する時間スケールのことを考えたい。Langevin の時間スケールって何かな？って考えたとき、ランダムな力は $dt = 0.05$ でランダムに変化するという設定だから $\tau \sim dt = 0.05$ なのだろうか？

これは本当に分かっていなくて、どちらかというとは溶媒分子のダイナミクスの時間スケールに近いと考えられる。つまり、力学的な時間スケールと溶媒分子の時間スケールは langevin 方程式で物理を記述するために必須な条件として $\tau_S \gg \tau$ は考えられそうである。

それとは別のものとして、調和振動などは考えない外力なしの langevin 方程式 $m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + \xi(t)$ を形式的に解いたとき

$$\dot{x}(t) = e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t_0)}\dot{x}(t_0) + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t ds e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)}\xi(s) \quad (2.15)$$

ここで現れる指数の $-\frac{\gamma}{m}$ の逆数が Langevin の緩和の時間スケールと見ることができそうな時間スケール

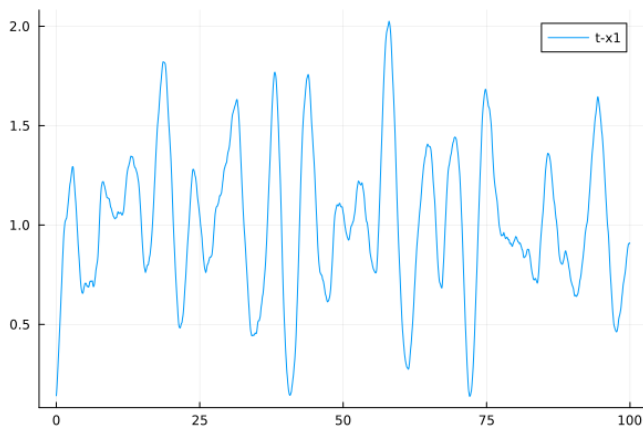
$$\tau_d = \frac{m}{\gamma} \quad (2.16)$$

が得られる。これで、一応出て来そうな時間スケールを登場させ切ることができたのかな？

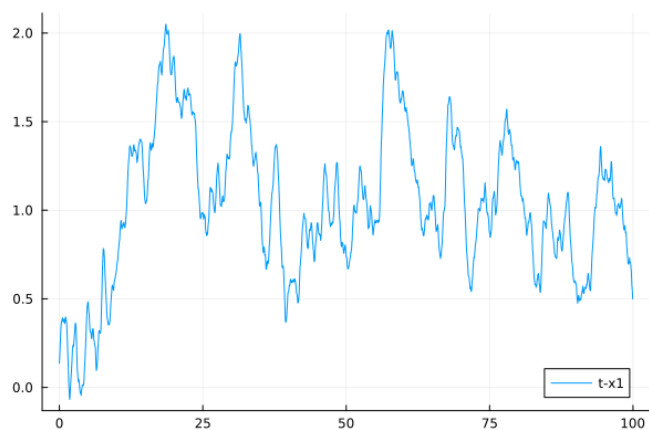
この二つの時間スケールを比較してみる。

最初の設定では、 $\frac{\tau_d}{\tau_S} = \frac{m}{\gamma} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\sqrt{mk}}{\gamma} \simeq 2.2$ であった。緩和の時間スケールと力学的な時間スケールは切り離されていないのである。

ここで γ をうんと大きくして $\frac{\tau_d}{\tau_S} \ll 1$ を実現してみる。また、力学的な時間スケールが $\tau_S = \sqrt{\frac{m}{k}} = 1$ となるように、 $m = 5$ を採用する。

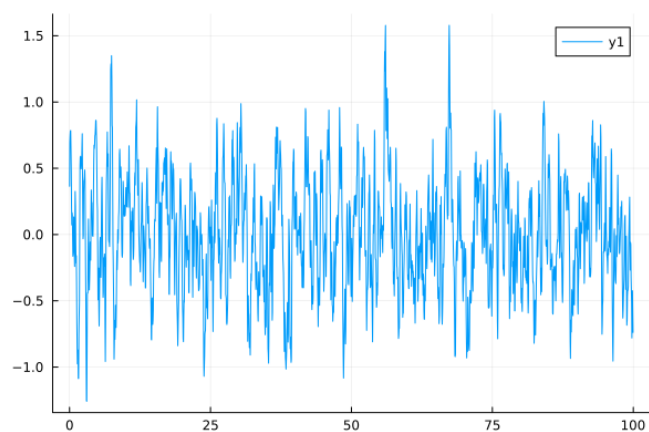
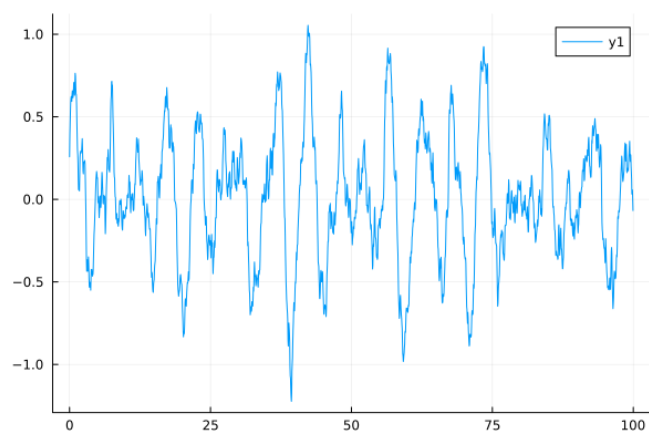


これが $m = 5, k = 5, \gamma = 1$ で



これが $m = 5, k = 5, \gamma = 20$ である。

何が言いたいかというと時間スケールの比によって振る舞いは全く変わってきて、この場合はオーバーダンプリカアンダーダンプリカに違いが出てくると見える。今見たのは位置の時間変化であったが、速度の時間変化についても同様に確認すると、



となっている。上が $m = 5, k = 5, \gamma = 1$ で、下が $m = 5, k = 5, \gamma = 20$ である。

これより、時間スケールの調整と、それによってアンダーダンプリカアンダーダンプリカな振る舞いを見せるかオーバーダンプリカオーバーダンプリカな振る舞いを見せるかを確認できた。

これを踏まえて次にやること

1. オーバーダンブドに設定して、位置と速度で確率分布を見てみる
2. AFM の設定から時間スケールを見積もってみる、例えば溶媒が水、とか
3. アンダーダンブドで調和振動みたいな振る舞いをしている、定常状態と見做せるのかという検討

2.5 5/4

今日やったこと

1. langevin 系の確率分布をとってみよう！

langevin のパラメーターをオーバーダンブドになるように設定、このときなら長時間平均と位相平均が一致するはずである。これより素直な長時間のサンプルから期待されるような確率分布

$$\rho(x, p) = C e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k (x - x_0)^2 \right)} \quad (2.17)$$

を確認しに行く。

サンプルは langevin の緩和の時間スケール $\tau_D = \frac{\gamma}{m}$ の 5 倍くらいの時間からサンプルをとり始めて、一つの平均値を出すには、調和振動子の典型的な時間スケール $\tau_S = \sqrt{\frac{k}{m}}$ の 5 倍の時間で一つの平均値を出すことにする。

Julia の技術的困難があって、翌日以降に持ち越し。

2.6 5/6

今日やったこと

1. langevin 系の確率分布をとってみよう

瞬間の値を時系列から持ってきて素直にヒストグラムにするだけでもかなり綺麗な指数分布がエネルギー、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーで見れた。瞬間の値ではやはりよろしくないの、しっかり時間で平均したデータを持ってきたやつもとりたい。これは julia の技術的問題に交渉があったので、明日に完遂予定

2.7 5/7

今日やったこと

1. langevin 系の確率分布をとってみよう

昨日の続き、ゼミ発表直前にグラフができました。出て来て欲しいグラフとしては

$$\rho(x, p) \propto e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}(x-x_0)^2\right)} \quad (2.18)$$

であるので、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーでプロットすればどちらも指数で落ちて欲しい。用意した ρ は $x, v, V = \frac{1}{2}k(x-x_0)^2, K = \frac{1}{2}mv^2, E = K + V$ について、 v が絡む $v, K, (E)$ はちょっと挙動があんまりよろしくなさそうな感じで出ている。

第一感ではノイズと平均値をとる時間の兼ね合いなのかな、と考えていますが、実際のところは検証できていない。速度の変化はノイズに直接影響を受けているからそう思ったけれど、実際どうなのか。

2.8 5/9

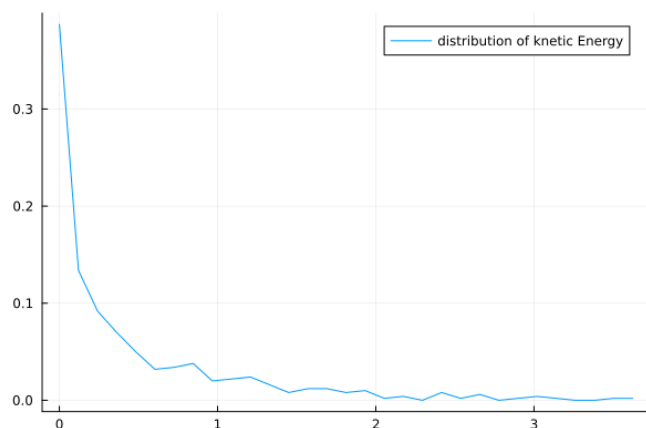
今日やったこと

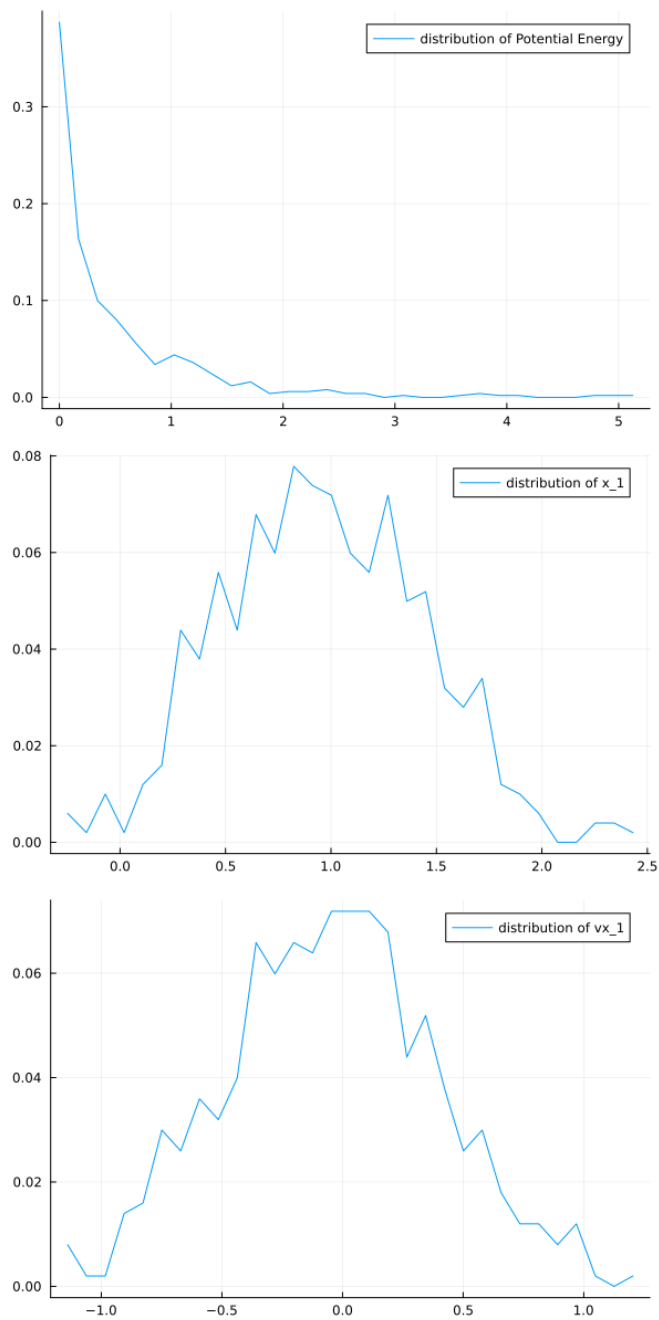
1. langevin 系の確率分布をとってみよう
2. γ を変化させて振る舞いを見てみよう (未着手)

langevin 系での確率分布を一区切り打てそう。

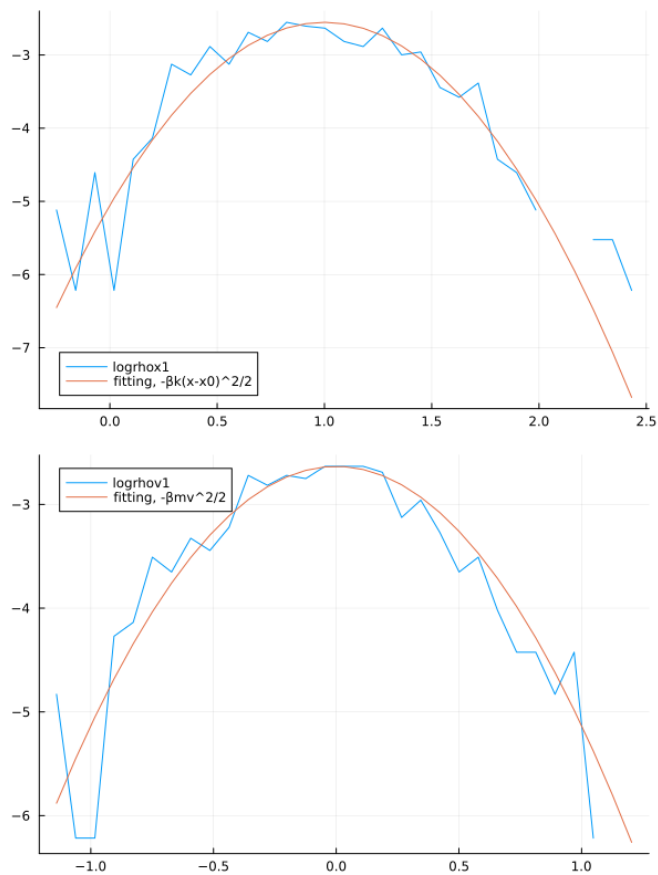
とりあえず、 $m = 5, k = 5, \gamma = 1$ の設定で分布をとった。とった分布は、運動エネルギー $K = \frac{v^2}{m}$ 、ポテンシャルエネルギー $V = \frac{k(x-x_0)^2}{2}$ 、あとは位置と速度である。

それらの分布が以下である。





どれも欲しいような振る舞いを概ねしているとして良さそうである。また、位置と速度の分布については、log プロットとフィッティングをとったものが以下



どちらもカノニカル分布の理論曲線に近い振る舞いをしている。

2.9 5/10

今日やったこと

1. γ を変化させてみよう

そもそも、 γ を変化させて具体的に何を見たいのかがあんまりわかっていない。

γ を変化させていくと、どこかでアンダーダンプリな振る舞いからオーバーダンプリな振る舞いになっていくということと、 γdt の大きさに運動量や位置が変化するために、 γ を大きくしすぎることはシミュレーションの健全性に影響を与え始めるということについては過去に議論している。

とりあえず γ を適当に大きくして分布をとってみる。当然、分布関数 $\rho \propto \exp\left\{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{k(x-x_0)^2}{2}\right)\right\}$ には γ が含まれないので分布は同じになるはずである。

→ 実際に分布はおおよそ同じような形をしているが、 γ が大きいものはガタガタ度が大きい

2.10 5/14

1. γ を変化させてみよう

続きで、 γ を変えた時のシミュレーションの健全性について議論しておこう。このシミュレーションでは 1 ステップでの速度の変化が

$$\Delta v = v(dt) - v(0) = \frac{1}{m} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) dt - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{m^2} (F(x(0)) - \gamma v(0) + \xi(0)) (dt)^2 \quad (2.19)$$

となることから、抵抗力の項の寄与は γdt の 1 次按比例する部分と 2 次按比例する部分から来ている。つまり、例えば 5/7 の時に話した $\gamma = 20, dt = 0.05$ では $\gamma dt = 1$ であるため、抵抗力からの速度の変化の寄与が $\Delta v \sim O(1)$ となり、 v の細かい変化が見えなくなってしまう。最終的に高速 AFM 的に欲しいくらいの大きさでの速度の変化がこれらの影響によって見えなくなってしまうとよろしくない。ということがあるでしょう。

これを見るべく速度の時間変化を短い時間で、 γ を変化させての同時プロットをとった。結果として、 γ が大きくなるごとに v の短時間での変化が急激になる様子が確認できた。これは揺動力の大きさが $F \propto \sqrt{2\gamma k_B T}$ であるから当然であるとも言える。

高速 AFM では位置が観測量になるから速度の振る舞いがオーバーダンプトでもアンダーダンプトでもそこまで考えなくてもいいのでは？

この疑問は、 γ を変化させた時、1 ステップでの位置の変化は

$$\Delta x = x(dt) - x(0) = v(0)dt + \frac{1}{2m} (F(x(0)) + \gamma v(0) + \xi(0)) (dt)^2 \quad (2.20)$$

で γdt が大きくなってもその寄与が Δx に現れるのは $\gamma(dt)^2$ と、 $\xi(t)$ による $\sqrt{2k_B T \gamma dt}$ から、ノイズと抵抗力が大きくなって相対的に調和振動等の外力が効かなくなるくらいで、位置を見ていく分には変化のスケールが大きくなって見たいスケールの物理が見えなくなってしまうということはそんなに気にしなくていいのではないかと。というもの。

しかし、 γ を大きくした時には v の時ほどではないにしろ Δx は大きくなるから、その時の Δx の典型的な大きさが、欲しいスケールでの変化よりも大きくなってしまふといけなないので、適切な設定の元に検証することが必要なのでしょうか。また、この段階で考えることではないのか、ということがわからない。

2.11 5/16

分布の時間発展を見たい！！ langevin 方程式は確率分布の Fokker-Planck 方程式での時間発展と等価である。アンダーダンプトでは Kramers 方程式に従ってより難しいが、これを見ていきた

い。方程式は

$$\frac{\partial P(x, p, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} \frac{p}{m} - \frac{\partial}{\partial p} F(x) \right] P(x, p, t) + \gamma \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{p}{m} + k_B T \frac{\partial}{\partial p} \right] P(x, p, t) \quad (2.21)$$

である。位置と運動量を同時に扱わないといけない兼ね合いから、これは最初にやるのは難しいんじゃないのか？では、運動量は初期分布を最初にカノニカル分布で与えてしまえば、あとは位置だけの確率分布の時間発展になる？もしくは γ を大きくしてオーバーダンピングにして、Fokker-Plank 方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\mu F(x) - D \frac{\partial}{\partial x} \right] P(x, t) \quad (2.22)$$

になっていることを検証しよう。

サンプル数を大量にとって、サンプルごとに同じ時間での位置のサンプルをデータとして、その分布をとる。データは $x_i(t)$ で i は今回動かしやつではサンプル数の 500 までをラベルしている。分布をとる量は $x_i(t)$ で t を固定したサンプルについてで、

$$\rho(x(t)) = \rho(x_1(t), x_2(t), x_3(t), \dots) \quad (2.23)$$

である。ここのノーテーションはわからない。いい表現はないものか。

これを数値実験で見れば、時間発展でカノニカル分布に近づいていく様子が確認できるだろう。

→ やってみた、デルタ関数的な初期条件から確率分布の山が移動していき、最終的にカノニカル分布に近づく振る舞いが実際に確認できた。

考えることとして、

1. 速度の分布は位置の分布に時間変化があるような時でも、初期条件をカノニカルにしている
ならずっとカノニカルなのかを検証
2. Fokker-Planck 方程式に従っているとして、どうやってそれを確かめるのか、考える
3. 運動量の分布でも同じことをやってみる

2.12 5/17

昨日考えたことをやってみる

1. 運動量の分布はどうか
2. 分布の時間変化の理論曲線に該当するものは何なんだろうか

運動量の分布に関しては、最初に熱平衡分布になるように乱数で生成して、位置の緩和のみがある時、運動量の分布にはどのような時間変化があるのかをみた

→ 乱数で生成した初期分布は当然熱平衡分布からずれている状態から始まるが、時間経過で大きく変化することはなくフィッティングの曲線の近くで揺らぐ、くらいの振る舞いが見れた。がしかし、それ以上のものは言えないような感じであった。あまり運動量から位置の緩和への大きな影響はない、と見ても良いのかな？*2次に、確率分布が時間で変化する様子が妥当なのかどうかを理論から判断する理論曲線に該当するものが欲しい、ということで、Fokker-Planck 方程式で色々と手を動かしてみたが、やはり解析的には解けない。簡単な近似でそれっぽい分布の収束の様子が見られれば一番なんだけれども、難しい。

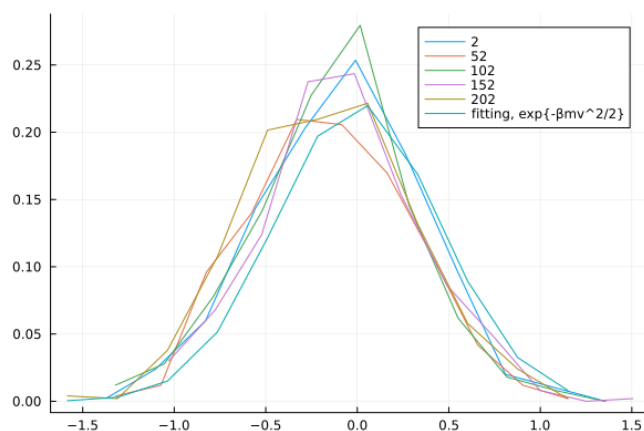
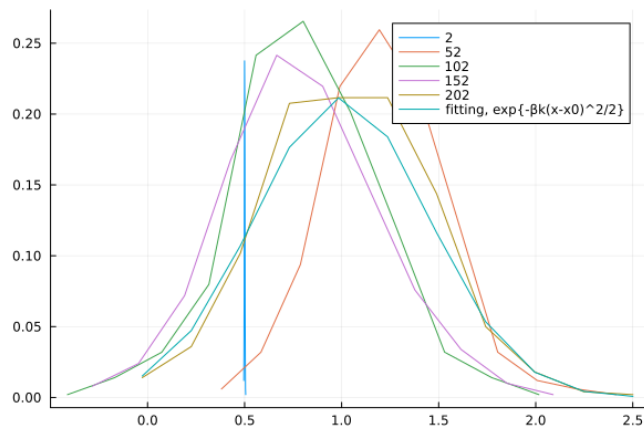
そもそも外力が今の1体のものから後々に変わるので、それに力を入れるのは今じゃなさげかも。

2.13 5/21

今日やったこと

1. 最適輸送のお勉強
- 2.

分布の時間変化のお話のグラフが



*2 多分そう決めつけるのは早計な気もするし、ここで深く考えすぎないくらいの距離を保つのがいいのか？

どちらも $m = 5, k = 5, \gamma = 1$ のアンダーダンブドで、 x の初期条件は $x(t = 0) = 0.5$ にしている。初期速度はその平衡分布になるように乱数を振っている。

2.14 5/24

今日やったこと

1. 最適輸送のお勉強

読んでいるのはいるのは Andreas Dechan, Shinichi Sasa and Sosuke Ito の Geometric decomposition of entropy production in out-of-equilibrium system(2022)

Fokker-Plank 方程式からスタートして、エントロピー生成を書き下していくところまで、まだ最適輸送要素は出てきてない。。

2.15 5/26

TOEIC 帰りに研究室に来た男

今日やったこと

1. 最適輸送のお勉強

ワッサーシュタイン距離が出てくるところまで読むことができた、しかし、エントロピー生成率を過剰エントロピーと断熱エントロピーに分ける

$$\sigma = \sigma^{ex} + \sigma^{hk} \quad (2.24)$$

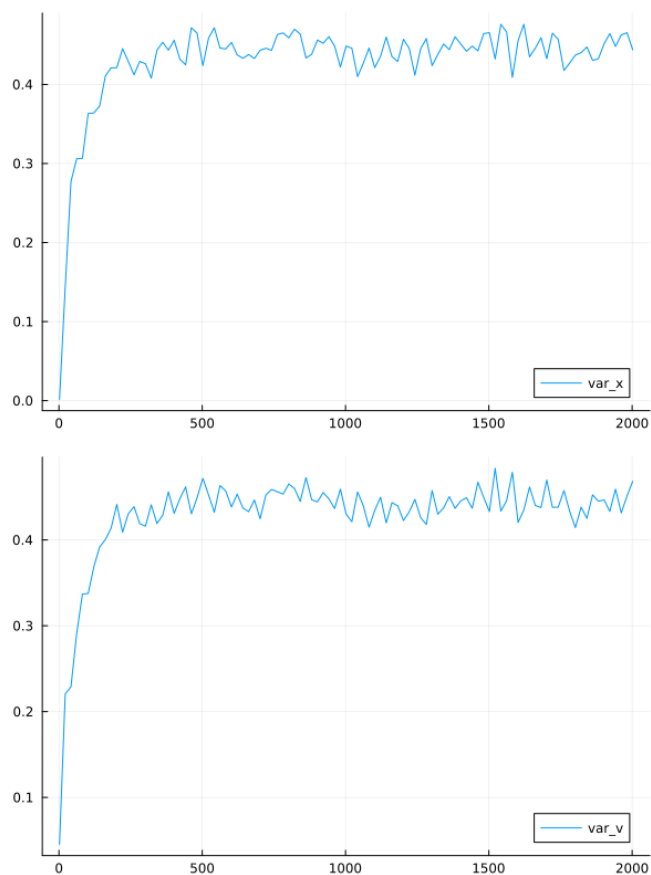
これで、Hatano-Sasa 分解の他に、Maes-Netocny 分解というものがあって、後者を主に論文では取り上げて議論している。何となく言っていることはわかるのだが、NM 分解の気持ちが掴めていないので、論文を紹介したりする活動がまだ遠そう。

2.16 5/27

今日やったこと

1. 久しくシミュレーションを頑張る

複数のトラジェクトリを見れるやつで、時系列での平均値と分散を出力するコードを作って回してみた。位置、運動量ともに $x(t = 0) = x_0$ (調和ポテンシャルの平衡位置)、 $p(t = 0) = 0$ からスタートするデルタ関数的な初期条件から、 $\langle x(t) \rangle, \langle x(t)^2 - \langle x(t) \rangle^2 \rangle$ と $\langle v(t) \rangle, \langle x(t)^2 - \langle v(t) \rangle^2 \rangle$ を持ってきた。平均値を持ってくるサンプル数は $N = 500$ にして、時系列のデータをゲット。それが以下である。



どちらも 0.4 ちょっとなりの値の周りで揺らぐような振る舞いに落ち着いている。これが平衡状態の揺らぎになっていると考えられる。それぞれの揺らぎは

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{\beta k}} = \sqrt{\frac{1}{5}} = 0.44721 \dots \quad (2.25)$$

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{1}{\beta m}} = 0.44721 \dots \quad (2.26)$$

となって、カノニカル分布から得られる揺らぎの値と一致していることが確かめられる。更に、揺らぎの緩和の過程が線形に近似できるようであることも分かった。

また、この統計量をゲットする時間幅も重要で、これが粗視化時間スケールに対応しているのだろう。上のデータは、平均値、揺らぎを出力する時間幅を 20 ステップ = $0.05 \times 20 = 1$ 秒ごとに統計的な量を出力している。粗視化の時間スケールの違いが分かるように、統計量を出力する時間スケールを 1 ステップにした時を比較した時

緩和の時間スケールは $\tau_d = \frac{m}{\gamma} = 5$ なので 5 秒程度である。

2.17 5/28

今日やったこと

1. 分布の時間発展でエラーバー付きのグラフ作成

揺らぎの時間発展を使って、あるトラジェクトリのグラフにエラーバーをつけて表示した。イメージがつかめやすいグラフになったと思われる。

次にやることとして、 γ を変えて緩和の時間の様子を見たい。

2.18 6/1

ほぼほぼ来ただけ。院試の勉強の後にシミュレーションを回そうと思っても頭が働かない。研究会も近いし研究のための時間は最適輸送に費やすこととする。

2.19 6/4

とりあえず先週やった分の数値実験で得られたものをとりあえず載せておく。

位置、速度の揺らぎの時間発展について、 $\gamma = 1$ の場合と、 $\gamma = 20$ の場合で、緩和の速さが異なることを見た。どちらも $\gamma = 20$ の時の方が緩和が早いことがわかり、特に速度の緩和には顕著で嬉

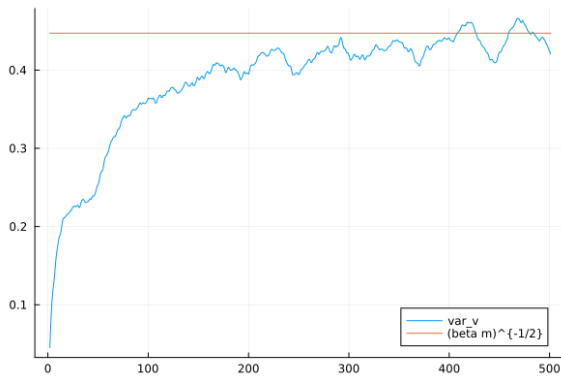


図1 $\gamma = 1, k = 5, m = 5$

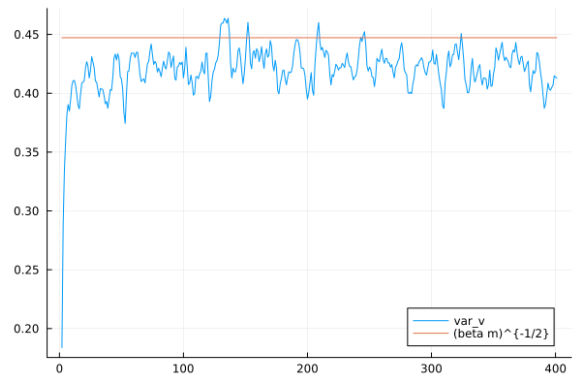


図2 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

しい。しかし、より抵抗が大きい環境の方が位置の緩和が早く、私は緩和が遅くなりそうだと予想してやっていたので、予想と反する結果ではある。これは初期条件を平衡位置にしたからなのか、もしくは測っている量が分散であるからなのか、もしくはこれが根本的に正しい結果なのか、多少考えて理解を深める必要がありそう。

また、ある1本のトラジェクトリに、計算した分散を使ってエラーバーをつけたグラフを作ってみた。これはとりあえず作ったくらいで正確に何か情報を読み出せる自信がない。エラーバーが初期条件では0でそこから緩和していく様子はこれでも見ることができる。あと、振動の周期についても多少何かしら書いておきたい。揺らぎの時間発展でも調和振動子の振動の周期 $T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 6.28\cdots$ で振動っぽい動きをしていることが見えていた (主に $\gamma = 1$ の $\sigma_x - t$

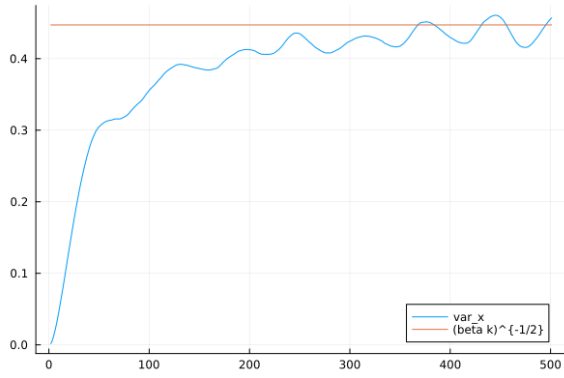


図3 $\gamma = 1, k = 5, m = 5$

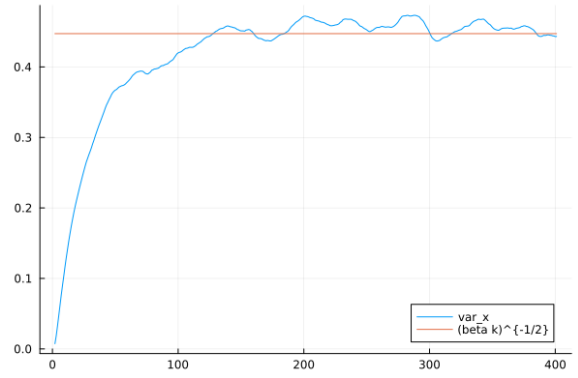


図4 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

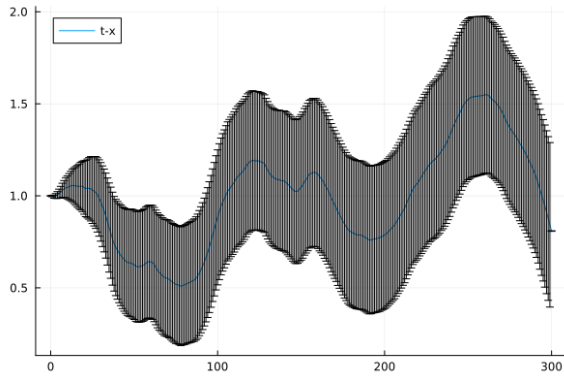


図5 $\gamma = 1, k = 5, m = 5$ で計算した x とエラーバーはその揺らぎによってつけた

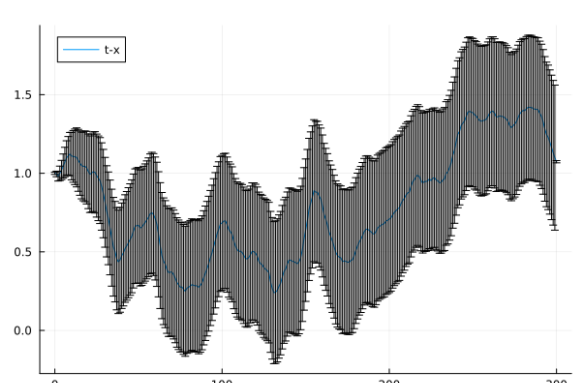


図6 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

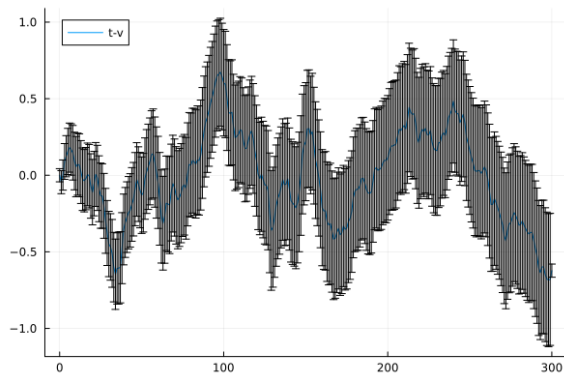


図7 $\gamma = 1, k = 5, m = 5$ で計算した v とエラーバーはその揺らぎによってつけた

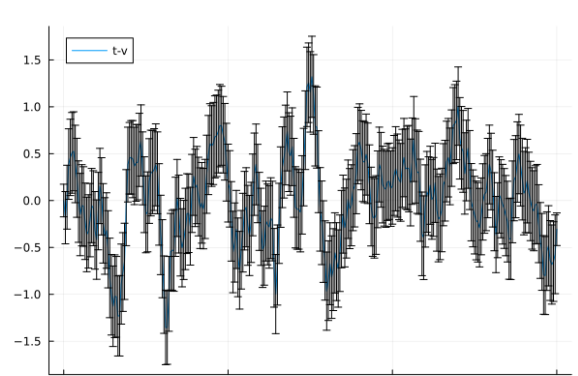


図8 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

のグラフ)。これについて、平均値の時間発展のグラフ $\langle x(t) \rangle - t$ のグラフと $\langle v(t) \rangle - t$ のグラフを作った。振動の周期が見えているのは $\gamma = 1$ のグラフで、見えていないのは $\gamma = 20$ のグラフで

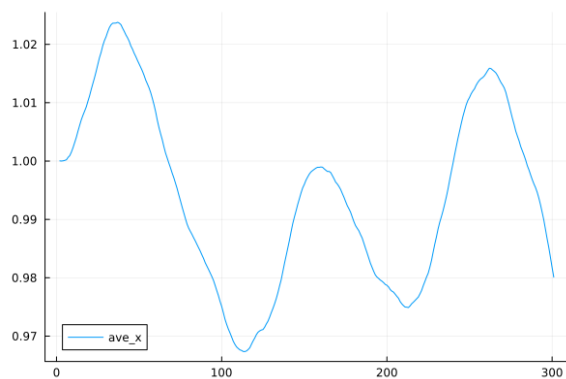


図 9 $\langle x \rangle - t$ のグラフ $\gamma = 1, k = 5, m = 5$

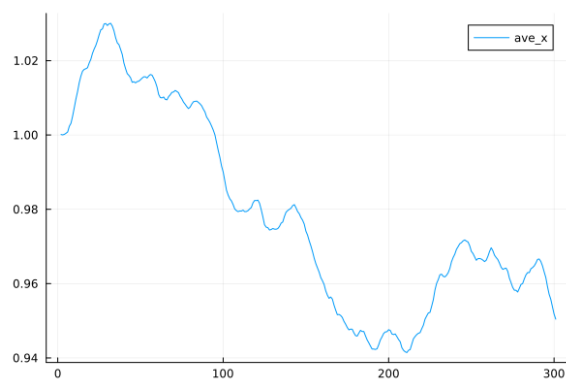


図 10 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

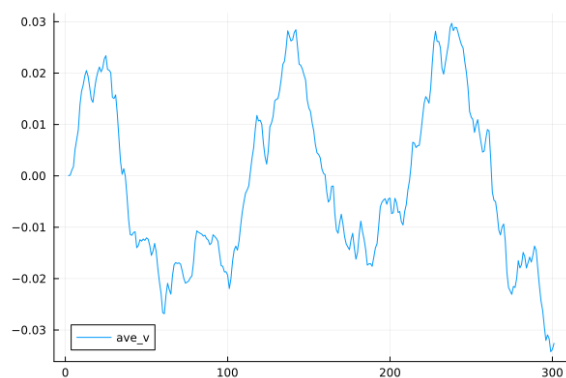


図 11 $\langle v \rangle - t$ のグラフ $\gamma = 1, k = 5, m = 5$

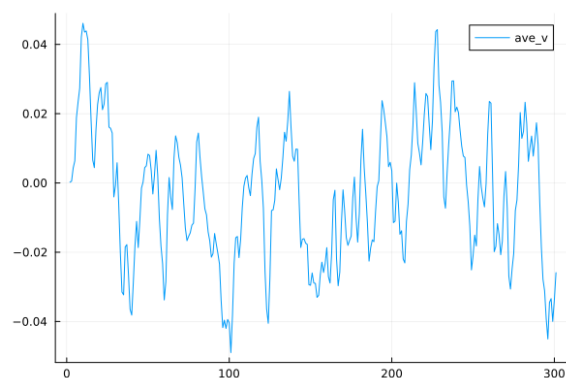


図 12 $\gamma = 20, k = 5, m = 5$

ある。 $dt = 0.05$ であるから、 $6.28 \cdots 20 \simeq 135\text{step}$ くらいがちょうど一周期であり、隣り合った山の頂点と頂点の距離がそのくらいなので、これが調和振動子由来のものであることがしっかりわかる。

2.20 6/6 ERATO 合同研究会

6/6(木) 東京大学工学部 6 号館 3F セミナー室にて
ERATO 沙川情報エネルギー変換プロジェクト
情報物理学でひもとく生命の秩序と設計原理 合同勉強会
私は 1 日目のみ参加

内容

1. 吉村耕平 (伊藤研 D3) Wasserstein 距離とはなにか？
2. 伊藤創祐 最適輸送理論に基づく非平衡熱力学の基礎

感想

数学のお話はそこまで理解できない感じだったけれども、伊藤先生のお話はちょうど Andreas-Sasa-Ito(2020) を読んでいたのでめちゃくちゃ分かって嬉しすぎた。

具体的な扱いとして調和ポテンシャルの Fokker-Planck 方程式を扱っていたのを吸収して、解析計算のモチベーションは上がっている。

インスピレーションを受けてやりたいこと

1. Fokker-Planck 方程式で、ガウス型の分布を仮定して、平均値や標準偏差が満たす微分方程式を導出する
2. Kramars 方程式でも同様のことができるかを試してみる

今ここで考えることではないが、見通しが立っていないことがいくつか

1. 2 体にした時、試料の分布を読み出す、とはどう表現されるのか
2. 最適輸送が使われるとして、何が最適なのか
- 3.

わからないことだらけ。

2.21 6/11

ゼミで Wasserstein 距離の定義から、Monge 問題の概要くらいまで話した。

2.22 6/18

もはや進捗がない、やってない。すみません。

大学院入試の願書郵送完了！（まだ 1 件のみ）

Langevin のシミュレーションに振動外力を加えたお話について、少しだけ感想と考えていたことについて残しておく。

振動外力を加えることは、 $F = -k(x - x_0)$ の調和振動子による力で

$$x_0 \rightarrow x_0 + a \sin(\omega t) \quad (2.27)$$

とした時の

$$m \frac{dp}{dt} = -k(x(t) - x_0) + \gamma v(t) + \sqrt{2\gamma k_B T} + ka \sin(\omega t) \quad (2.28)$$

が考える Langevin 方程式になり、振動外力の項が最後の項になる。

この時、コントロールできるものは主に 2 つ (3 つ?) で、ポテンシャル中心を振動させる振幅 a 、

振動数 (ω)、あとは振動外力を加える時間 (?) である。振幅 a が外力の大きさを決め、 ω が振動の周期 (時間スケール) を決めている。

考えなければいけないことは

1. 高速 AFM において典型的な振動の振幅は？
2. 高速 AFM において典型的な振動の周波数は？
3. 振動の振幅を変えた時にどれくらいの振幅の大きさでどのような振る舞いがみられるか
4. 振動の振動数を変えた時にどれくらいの振動数の大きさでどのような振る舞いが見られるか

であろうか。

実際に動かしてみた時の感想 ($m = 5, k = 5, \gamma = 1$ の設定で)

- 1.

2.23 7/2

kantorovich 双対性の導出に関して

$$L[\pi, \psi, \phi] = \int [c(x, y) - \phi(y) + \psi(x)] \pi(x, y) dx dy + \int \phi(y) P^1(y) dy - \int \psi(x) P^0(x) dx \quad (2.29)$$

から出発する。

2.24 4/17 鳥谷部先生・中川先生とお話

ケンイチウエダさんのレビュー (2023)

高速 AFM 金沢大で開発、割と最近

カンチレバー、なぞって力学的に測定、カンチレバーが上に上がったりすることで表面を測定する、カンチレバーにレーザーを当てて、撓み具合を測定、光の反射される方向が大きく変わるため、ナノサイズでも測定精度が良い。

光では、波長の半分程度の分解能しかない、AFM では光の回折限界を気にしないでいい
制約→遅い

1 枚の写真に数十秒かかっていた

高速 AFM 1 秒間に 10 枚

カンチレバーは熱揺らぎがある、物体も揺らぐ

カンチレバーと試料はぶつけてるくらいの気持ち

カンチレバーと試料の間の距離を一定に保つフィードバックをしている

高速 AFM では、叩く 100kHz

ものがあると位相や振幅が変化する

実際は下のステージが動いてる

いかにスピード速く、壊さず、精度良く

スピードはフィードバックのスピードによる フィードバックのスピードを上げる

タッピングは横方向の力が働かなくて偉い、ものを壊しにくい、(フィードバックが遅いと壊しちゃったり)

z 方向で一番効くのは熱揺らぎ、サンプルの揺らぎが一番でかい、カンチレバーも揺らぐ

分解能が 0.05nm

フィードバックのスピードで分解能下がるけど、そこまでデカデカではない

物理で良い機械を作ろうはそんなに求められてない

計測限界は・・・？

スピードと精度の間にトレードオフがある的な？

タッピングでの発熱は？

熱の拡散の方が早い？周りに水とかがあれば早い。

あんまり発熱を気にしたことはないらしい。

非破壊という部分が重要

システムの分布がある、プローブの分布がある、近づけていくと相互作用して、分布が歪む、(カンチレバーの分布の測定は完全として)

アンダーダンプドの中で、歪んだ分布を測定、相互情報量をどれくらい測ることができるか？

分布を打つける 情報を持っている、その情報を保持できるか？

相互情報量を最大化する、その動かし方は何か??????

中川先生

最初にやるなら二つのバネ振り子をぶつける的な

2 自由度で一番シンプルにできるんじゃない？

沙川先生のところが測定をやってる。

伊藤先生とかでやってるのはオーバーダンプド

アンダーダンプドはやばい。。

カンチレバーを動かす時間スケールについて？

マイクロ sec のタイムスケール どう足掻いてもアンダーダンプド

まずはオーバーダンプドでやる？

試料とのタイムスケールとカンチレバーのタイムスケールは切り離さないとよろしくなさそう

黒丸がクッソ速く動かれるとどうしようもないのでは？

微小振動くらいはしてて、その振動の中心、を測りたい？分布を測る、平均値くらいは測る

黒丸を決めてしまって、その情報を AFM のうんたらで乱されるけれども、元の分布を出すことができるのか？という問題に読みかえられるのではないか？

歪みが最低限になるように???

どれだけサンプルを取ってもよければ問題なく情報は読み出せる

最初は時間を fix して、その時の情報を考える。

共鳴させてるのは、AFM を動かす振動と、カンチレバーの振動数の何たらを共鳴させる。

共鳴するためにはアンダーダンブドでしかできない？オーバーダンブドでも共鳴はある？？

最初は1次元でやる

周りの相関は難しい？

白丸、黒丸間はljポテンシャルの方が解像度が高い

相互作用の仕方によって動かし方が変わる？振動させるだけなので変わらないっぽい？？

針 40nm くらい

解像度を上げるステップが必要そう、伊藤先生、沙川先生にも聞いてみる

ERATO の研究員になると旅費が出る？

2.24.1 予習

キーワード

AFM

最適輸送

TUR

AFM(原子間力顕微鏡)・・・サンプルの表面形状を測定できる。

光ピンセットで粒子をトラップするのと原理は同じで、プローブとなる粒子をカンチレバー (ばね?) の先端にくっつけて、物体表面を粒子がなぞることで、表面の凹凸を測定することができる。^{*3}

この時の測定のための最適なカンチレバーの動かし方と、理論的な測定限界 (?) について考えてい。

粒子は揺らぐ系として振る舞う、ばねの力を仮に

$$f(x, \lambda) = -k(x - \lambda) \quad (2.30)$$

としてみよう。すると、粒子の運動方程式は素朴に Langevin 方程式的に

$$m\ddot{x} = f(x, \lambda) + F_S - \gamma\dot{x} + \xi(t) \quad (2.31)$$

と書けるのではないだろうか？

3 勉強パート

3.1 Langevin 方程式

langevin 方程式は

$$m\ddot{x} = F(x) - \gamma v(t) + \xi(t) \quad (3.1)$$

^{*3} 光ピンセットにトラップされた粒子は調和ポテンシャル $V = -\lambda \frac{x^2}{2}$ を受けるが、AFM の粒子もばねに繋がれているため、同様のポテンシャルを受ける。

である。ここで $F(x)$ は外力、 γ が速度に比例する抵抗力の比例定数、 $\xi(t)$ はランダム力である。しかし、これは見栄えの良い書き方なのであって、整理すると

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= p \\ \frac{dp}{dt} &= F(x) - \frac{\gamma}{m}p + \xi(t)\end{aligned}\tag{3.2}$$

の2本の方程式で、何ならまだ怪しいやつが入って来ている。そいつは当然 $\xi(t)$ で、こいつは微分とかを考えると、離散描像に立って、ウィーナー過程

$$W(dt) = \int_0^{dt} \xi(s)ds\tag{3.3}$$

を考え、 W の差分を考えなければいけなくて、それを踏まえて langevin 方程式は

$$\begin{aligned}dx_t &= p dt \\ dp_t &= F(x_t)dt - \gamma dx_t + b(x_t, p_t)dW\end{aligned}\tag{3.4}$$

と書かれる。これが一番正確な表現になりそう。ここで、 $b(x, t)$ が定数であればストラトノビッチ積を使おうが伊藤積を使うおうが基本的に関係はない。

Hamiltonian が

$$H = H(x, p)\tag{3.5}$$

とあったとき、対応する langevin 方程式は

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{dH}{dp} \\ \frac{dp}{dt} &= -\frac{dH}{dx} - \frac{\gamma}{m}p + \sqrt{2k_B\gamma T}\xi(t)\end{aligned}\tag{3.6}$$

と運動方程式を導く正準方程式に抵抗力と揺動力の項が追加されてくる。

3.2 Andreas Dechant, Shinichi Sasa and Sosuke Ito (2022)

環境と平衡状態にある粒子の系を考える。この系は2つの方法で平衡から外れる。一つは、システムのパラメーターを変化させることで系を操作すること。その後、系は変化後のパラメーターの状態での平衡状態に緩和する。もう一つは、系に時間に依存しない非保存力をかけることである。一つ目と異なるのは、この状態で緩和した後の定常状態は、平衡状態から外れてエントロピー生成率が正 $\sigma_t > 0$ となる。

これら二つが系で同時に起こっている時に、エントロピー生成率はその影響を分けて考えることができる。

$$\sigma_t = \sigma_t^{ex} + \sigma_t^{hk}\tag{3.7}$$

ここで、 σ_t^{ex} は過剰エントロピーで、系が t に依存するときに非負になる。このエントロピーは定常状態で 0 になる。

σ_t^{hk} は、断熱エントロピーもしくはハウスキーピングエントロピーで、非保存力が系にかかっているときに非負になる。このエントロピーは保存力のみ系では消滅する。

第 II 部

メモ

3.3 7/2 卒研に関してのまとめ

題名：高速 AFM の理論的測定限界の導出

東北大学大学院工学研究科の鳥谷部祥一先生との、ERATO 沙川情報エネルギー変換プロジェクトの関連テーマ

(鳥谷部祥一先生、指導教官の中川尚子先生は分子機械実験グループ) 高速 AFM・原子間力顕微鏡という実験装置に関する研究

高速 AFM の動作原理についての補足

1. 試料は例えば、金属などの表面から、細胞や分子モーターなどの小さな生体分子など
2. 試料の表面形状を力学的に測定する。光の回折限界を気にしなくて良い
3. カンチレバーと、その先端についた微小な針が試料を叩いて測定が行われる、細胞でも非破壊に測定することができる

カンチレバーも揺らぐ系であり、試料も揺らぐ系である。この時、どのような動かし方によって、測定で得られる情報が最大になるかを調べる。

研究の方向性

系を極限までシンプルにしたものを研究する

試料をある固定点で振動する調和振動子であるとし、この振動子の分布を読み出すことを考えることとする。

→つまり、2 体の langevin 系調和振動子で、プローブの方には振動外力を加えて、試料の分布を読み出す、正確には相互情報量を最大にするような動かし方を探す。

シミュレーションと理論計算の両側から考えたい

理論側からは、最適輸送の枠組みを使うことを考えている。

現在までの進捗

langevin 方程式で記述されるシミュレーション環境を整備

最適輸送のお勉強をそこそこ

3.4 4/16 ゼミ

金澤先輩分

2成分気液平衡、系の設定を、 (T, V, N_A, N_B) で、えきそうで (n_A^l, n_B^l) 、気相で (n_A^g, n_B^g) とすると変分自由エネルギーが

$$\mathcal{F}(n_A^g, n_B^g, V^g) = F^g(T, V^g, n_A^g, n_B^g) + F^l(T, V^l, n_A^l, n_B^l) \quad (3.8)$$

である。釣り合いの条件から

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_A^g} &= 0 \quad \mu_A^g = \mu_A^l \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_B^g} &= 0 \quad \mu_B^g = \mu_B^l \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V^g} &= 0 \quad p^g = p^l \end{aligned} \quad (3.9)$$

が得られる。ここで分圧を

$$\begin{aligned} p_A^g &= \frac{n_A^g}{n_A^g + n_B^g} p^g \\ p_B^g &= \frac{n_B^g}{n_A^g + n_B^g} p^g \end{aligned} \quad (3.10)$$

と定義する。(理想気体でないと分圧の定義は怪しいけども)

化学ポテンシャルがフガシティーを用いて

$$\begin{aligned} \mu_A^g &= \mu^{ideal}(T, p^g) + RT \log \frac{f_A}{f} \\ \mu_B^g &= \mu^{ideal}(T, p^g) + RT \log \frac{f_B}{f} \end{aligned} \quad (3.11)$$

と書く。ここで仮定として

化学ポテンシャルは最終的に

$$\begin{aligned} \mu_A^g &= \mu_A^{ideal} + RT \log \frac{p_A^g}{p_A^{g,pure}} \\ \mu_B^g &= \mu_B^{ideal} + RT \log \frac{p_B^g}{p_B^{g,pure}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

と定義する。これは活量によって表した化学ポテンシャルの表式を圧力を用いて書き換えたものである。^{*4}

^{*4} 分圧の概念はこの議論でいらない？

化学ポテンシャルと圧力は扱い方が全然違ってきてる

活量係数の展開系を作りたい？

ラウールの法則について、(化学っぽい立場から)

$$\begin{aligned} p_A^g &= p_A^{g,pure} \times c_A^L \\ p_B^g &= p_B^{g,pure} \times c_B^L \end{aligned} \quad (3.13)$$

ここで $c_A^L = \frac{n_A^L}{n_A^L + n_B^L}$ で分率である。希薄であれば圧力を上の二つの和で書いても良い。
ここからフガシティーがわかって

$$\begin{aligned} \mu_A^g &= \mu_A^l = \mu_A^{pure} + RT \log c_A^L \\ \mu_B^g &= \mu_B^l = \mu_B^{pure} + RT \log c_B^L \end{aligned} \quad (3.14)$$

と書ける。これが成り立つ溶液を理想溶液という。^{*5}

混合 Gibbs 自由エネルギーと活量係数

活量係数というのは

$$a = \frac{p_A^g}{p_A^{g,pure}} \quad (3.15)$$

で

$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i^g} \quad (3.16)$$

である。混合自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G &= n_A RT \log \gamma_A + n_B RT \log \gamma_B + n_A RT \log c_A^g + n_B RT \log c_B^g \\ &= \Delta_{mix} G^{ideal} + G^E \\ G^E &= \alpha RT \frac{n_A^l n_B^l}{n_A^l + n_B^l} \end{aligned} \quad (3.17)$$

と書ける。これで書ける溶液を正則溶液という。^{*6}

3種類ある時の混合のお話がどうなるか、(A, B, AB がある) 高温では2種類になるが、欲しいデータの部分では3成分混合+反応の影響がある。これがしんどい。少なくとも正則溶液からのズレは見る。

ここで導いた $\Delta_{mix} G$ は仮想的な反応進行度が0の状態、そこから反応の効果を取り入れた表式を考えればいいんじゃないのか？ (by おりよせ)

^{*5} 片方でラウールが成り立っていたら、もう片方ではヘンリーが成り立っていなければならない。

^{*6} 理想溶液では $\alpha = 0$?

↑ 溶けているもの同士の相互作用がないからそれはそう。

当然、 $\Delta_{mix} G^{ideal} = n_A RT \log c_A^g + n_B RT \log c_B^g$

活量の展開が

$$a_A = c_A^l e^{\alpha c_B^l + \dots} \quad (3.18)$$

添え字が l しかないのは、気相は単一相になっていることが条件として必要そう？

$\gamma_A = 1 + \alpha c_B$ と展開できることを要請している。

→反応の効果も混合の効果に取り込んだという風にして考えたい。人為的に反応した、反応していない、を分子を見た時に考えないような考えでいきたい。

仲村先輩分

アーヴィン=カークウッド表現とは？その圧力を $p(x, y, t)$ として、空間平均

$$p(t) = \frac{1}{V} \int dV p(x, y, t) \quad (3.19)$$

をとり、これを時間平均したもの

$$\langle p \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt p(t) \quad (3.20)$$

と計算している。空間的な揺らぎを

$$p(t) = \langle p \rangle + \delta p(t) \quad (3.21)$$

と定義してエラーバーはサンプル数 N を用いて $\langle \frac{\delta p(t)}{N} \rangle$ を用いて付けている。

→アーヴィン=カークウッドとビリアル圧力が一致していない！？

ズレるなら気体領域、なぜなら平均を考えたりする粒子数が少ないから

3.2 × 3.2 のセルに入る粒子は 10 個にならないくらい、セル間に跨っている粒子がかなり多いはず (液体)。ズレの部分が積算によるものなのか→検証のために、空間平均や時間平均の平均するスケールをちょっと変えてみる→変わるなら足し上げる際に何かしら良くないことが起こってる

3.4.1 アーヴィン=カークウッドについて

$$\hat{J}^{ab}(\Gamma, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^a p_i^b}{m_i} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} (r_i^b - r_j^b) D(r : r_i, r_j) \quad (3.22)$$

$$\hat{J} = \frac{\hat{J}^{xx} + \hat{J}^{yy}}{2} \quad (3.23)$$

これが運動量の流れを表す？

運動量密度のお話がスタートになる $\frac{\partial \Pi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}^{ab} = 0$ この連続の式から上のやつが導出される。

$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ は相互作用、先輩の計算の場合は LJ ポテンシャル

$$\begin{aligned} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \\ \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= 4\epsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - \left[\left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^6 \right] \right\} \theta(r_{cut} - r_{ij}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

二つ目はカットオフを加味した表式、これの微分が計算に表れてる。階段関数の微分がデルタ関数になるが、デルタ関数は計算上セルに区切った部分にあるかどうか的な考え方をするから、計算に表れてきそう*7

*7 離散化して $\frac{\Phi(x_i) - \Phi(x_j)}{x_i - x_j}$ にしてやると細かい問題は無視できる

4 lammps で局所熱力学量を出す

やり方は

1. ave chunk
2. Γ から出す

後者がいいよ

後者の場合は自分で解析するコードを書く必要がある。

内部エネルギーを計算するのが第一歩にするのがおすすめ

lammps が出す内部エネルギーを Γ から計算する。最初から局所でやるのはムズイ。 Γ を吐き出させる方法はすぐに分かる。