

非平衡統計力学

Toroid153846

2025 年 4 月 27 日

1 マルコフジャンプ過程

1.1 基本的なセットアップ

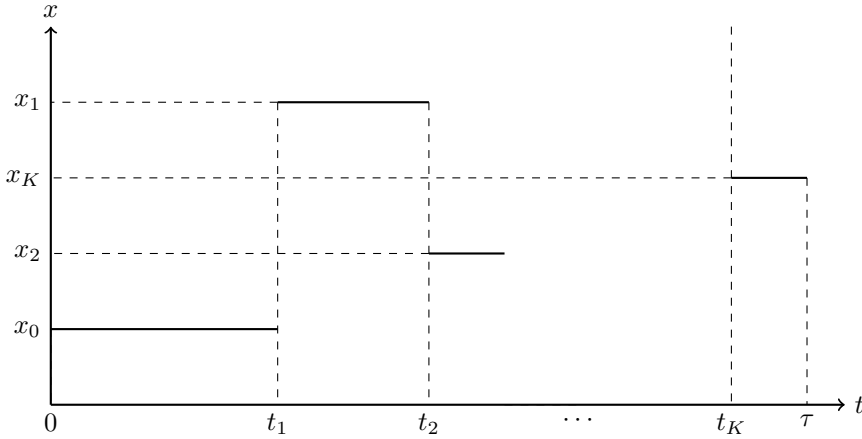
1.1.1 系の設定

着目系とその系と相互作用する熱浴 $\nu = 1, 2, \dots$ がある。

マルコフジャンプ過程での着目系の時間 0 から τ までの時間発展を考える。

操作プロトコル $\lambda_\tau = \{\lambda(t)\}_{t=0}^\tau$ は操作パラメーター (磁場などエネルギー準位を変化させる) の時間変化を示す。

下のように時間 $t_k (k = 1, \dots, K$ であり $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_K < \tau$ を満たす) において熱浴 ν_k による着目系の状態の遷移 ($x_{k-1} \rightarrow x_k$) が K 回起こった経路を $\mathbf{x}_\tau = \{x(t)\}_{t=0}^\tau$ とする。



1.1.2 いくつかの物理量の定義

時刻 t において状態 x にある確率を確率分布 $P(x, t)$ とする。

最初に状態 x にあったときに x' に時間 t から $t + dt$ の間に熱浴 ν により遷移する単位時間当たりの確率を遷移確率 $R_\nu(x' | x; t)$ とする。

熱浴 ν によって x から x' へ流れる単位時間当たりの確率を確率流といい、

$$J_\nu(x' | x; t) := R_\nu(x' | x; t)P(x, t) - R_\nu(x | x'; t)P(x', t)$$

と定義する。

状態 x があるときに単位時間あたりに x 以外の状態に遷移する確率をエスケープレート $\gamma(x, t)$ といい、

$$\gamma(x, t) = \sum_{\nu, x' (\neq x)} R_\nu(x' | x; t)$$

1.1.3 経路確率と経路積分の導出

まず経路積分の定義から (経路積分の定義はゆらぐ系の熱力学 齊藤 圭司から)

$$\int \mathcal{D}\mathbf{x}_\tau = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau}$$

なお、条件 $x_{k-1} \neq x_k$ は満たす。この経路積分は系の設定において考えられる全ての経路を考慮していることは確かめられる。

経路の確率を導出する。最初の状態において x_0 にある確率は $P(x_0, 0)$ である。また、時間 t_k から t_{k+1} において一定値 x_k を取る確率は、エスケープレート $\gamma(x, t)$ を用いれば時間 t から $t + \Delta t$ において状態 x のままである確率は $1 - \gamma(x, t)\Delta t$

$$\begin{aligned} \prod_{t=t_k}^{t_{k+1}} (1 - \gamma(x_k, t)\Delta t) &= \prod_{t=t_k}^{t_{k+1}} \exp(-\gamma(x_k, t)\Delta t) \\ &= \exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k, t) dt\right) \end{aligned}$$

であり、時間 t_k において状態 x_{k-1} から x_k に遷移する確率は $R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) dt$ である。(ただ本当は規格化係数が必要なのかもしれない)

これらをすべて掛けて計算すると

$$\begin{aligned} P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] &= P(x_0, 0) \prod_{k=1}^K \left(\exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k, t') dt'\right) R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) dt_k \right) \exp\left(-\int_{t_K}^{\tau} \gamma(x_K, t') dt'\right) \\ &= P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^{\tau} dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^K (R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) dt_k) \end{aligned}$$

このように経路の確率が求まる。

そのため、経路で定義される物理量 $A[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ の期待値 $\langle A \rangle$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \mathcal{D}\mathbf{x}_\tau A[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \\ &= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K A[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \\ &\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \end{aligned}$$

また、初期分布に関係なく

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle &= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \\ &\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\ &= 1 \end{aligned}$$

が成り立つのは確率の規格化条件からわかる。

1.2 「流れ」を表す物理量

1.2.1 定義と関連した物理量

2つの状態 x と x' と熱浴 ν において定義される「流れ」を表す物理量 $D_{x',x}^\nu$ について

$$D_{x',x}^\nu = -D_{x,x'}^\nu$$

のような反対称性を満たす。

ここで、経路 \mathbf{x}_τ においてその物理量 D による経路の関数を次のように定義する。

$$\hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \sum_{k=1}^K D_{x_k, x_{k-1}}^{\nu_k}$$

定義からわかる通り実際には経路 \mathbf{x}_τ には状態の遷移 ($x_{k-1} \rightarrow x_k$) の原因である熱浴 ν_k の情報が含まれている。

ここで、この経路の関数を時間 t の関数として表すと

$$\hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t) = \sum_{\{k|t_k \leq t\}} D_{x_k, x_{k-1}}^{\nu_k}$$

したがって、

$$\hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t) = \sum_{k=1}^K D_{x_k, x_{k-1}}^{\nu_k} \delta(t - t_k) \quad (1)$$

として時間微分を定義できる。

(1) 式を用いて、流れの積分 $\hat{\mathcal{J}}_D$ の時間微分の経路積分した値 $J_D(t)$ を求めてみる。

経路積分と確率の定義を用いて、

$$\begin{aligned}
J_D(t) &= \langle \hat{\mathcal{J}}_D(t) \rangle \\
&= \int \mathcal{D}\mathbf{x}_\tau \hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t) P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \sum_{k'=1}^K D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \delta(t - t_{k'}) \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t < t_{k'+1} < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_{k'-1} dt_{k'+1} \dots dt_K D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{1 \leq k \leq K, k \neq k'} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}; t) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t} dt_1 \dots dt_{k'-1} D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}; t) \\
&\quad \times \sum_{\{x_k\}_{k=k'+1}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=k'+1}^K} \int_{t < t_{k'+1} < \dots < t_K < \tau} dt_{k'+1} \dots dt_K \\
&\quad \times \exp\left(-\int_t^\tau dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=k'+1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t} dt_1 \dots dt_{k'-1} D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}; t) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t} dt_1 \dots dt_{k'-1} \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'), t')\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&\quad \times D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}; t) \\
&= \sum_x P(x, t) \sum_{\nu, x' (\neq x)} D_{x', x}^\nu R_\nu(x' | x; t) \\
&= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) D_{x', x}^\nu
\end{aligned} \tag{2}$$

この式の計算に関して、上から2行目から3,4行目は定義を代入し、3,4行目から5,6行目は $t_{k'}$ によるデルタ関数の積分を行って t_k と t が入れ替え、5,6行目から7,8,9,10行目は定数である t を用いて積分区間を分け、7,8,9,10行目から11,12行目では9,10行目が0から τ の積分経路を t から τ までで切り取った経路について1を積分しているので初期状態である x_k がどんな値を取っても1となるため9,10行目に相当する部分が消えている。13,14,15行目から16行目は13,14行目が時刻 t において状態 $x_{k'-1}$ を取るような確率であるためこのような結果となる。

これは確かに文献に書いてあった通りの表式である。この $J_D(t)$ に関して「流れ」を表す物理量の具体例を見してみる。

1.2.2 具体例

1つ目

特定の2つの状態 $x_0, x'_0 (x_0 \neq x'_0)$ として、 $D_{x'_0, x_0}^\nu = -D_{x_0, x'_0}^\nu = 1$ であり、他は $D_{x, x'}^\nu = 0$ であるとする。このとき、 $J_D(t)$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} J_D(t) &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) D_{x', x}^\nu \\ &= \sum_{\nu} (R_\nu(x'_0 | x_0; t) P(x_0, t) - R_\nu(x_0 | x'_0; t) P(x'_0, t)) \\ &= J(x'_0 | x_0; t) \end{aligned}$$

よって、 x_0 から x'_0 への確率流を表している。

2つ目

状態 x に対して定義されるある物理量 A_x に対して、 $D_{x', x}^\nu = A_{x'} - A_x$ と定義すると反対称性を満たす。このとき、 $J_D(t)$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} J_D(t) &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) D_{x', x}^\nu \\ &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) (A_{x'} - A_x) \\ &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) A_{x'} - \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) A_x \\ &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) A_{x'} - \sum_{\nu, x \neq x'} R_\nu(x | x'; t) P(x', t) A_{x'} \\ &= \sum_{\nu, x' \neq x} (R_\nu(x' | x; t) P(x, t) - R_\nu(x | x'; t) P(x', t)) A_{x'} \\ &= \sum_{x'} \sum_{\nu, x (\neq x')} (R_\nu(x' | x; t) P(x, t) - R_\nu(x | x'; t) P(x', t)) A_{x'} \\ &= \sum_{x'} \frac{\partial P(x', t)}{\partial t} A_{x'} \\ &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{x'} P(x', t) A_{x'} \right) \\ &= \frac{dA(t)}{dt} \end{aligned}$$

この式の上から 6 行目から 7 行目はマスター方程式を用いている。また、 $A(t)$ は物理量 A_x の期待値とした。

1.3 熱力学不定性関係

1.3.1 主張

熱力学不定性関係の主張は次のように表される。

確率分布 $P(x, t)$ と遷移確率密度 $R(x', x; t)$ は時間に依存しないとする。(熱平衡状態とは限らない、定常状態である)

$$\sigma \geq 2 \frac{\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2}{\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle} \quad (3)$$

時間に依存する一般の場合については、操作プロトコル $\lambda = \lambda(vt)$ として

$$\sigma \geq 2 \frac{(\tau J_D(\tau) - v \frac{\partial}{\partial v} \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle)^2}{\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle}$$

1.3.2 短時間極限

短時間極限 $\tau \rightarrow 0$ の場合について考える

$$\begin{aligned} \langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle &= \langle \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle - \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2 \\ &= \langle \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle - \tau^2 \langle \dot{\hat{\mathcal{J}}}_D \rangle^2 + \mathcal{O}(\tau^3) \\ &= \tau \left\langle \frac{d(\hat{\mathcal{J}}_D^2)}{dt} \right\rangle - \tau^2 \langle \dot{\hat{\mathcal{J}}}_D \rangle^2 + \mathcal{O}(\tau^3) \end{aligned} \quad (4)$$

$\left\langle \frac{d(\hat{\mathcal{J}}_D^2)}{dt} \right\rangle$ の値を経路積分を用いて計算してみる。

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{J}}_D^2[\mathbf{x}_\tau, \lambda_\tau](t) &= \sum_{\{k_1 | t_{k_1} \leq t\}} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \sum_{\{k_2 | t_{k_2} \leq t\}} D_{x_{k_2}, x_{k_2-1}}^{\nu_{k_2}} \\ &= \sum_{\{k_1 | t_{k_1} \leq t\}} \sum_{\{k_2 | t_{k_2} \leq t\}} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} D_{x_{k_2}, x_{k_2-1}}^{\nu_{k_2}} \end{aligned}$$

これを用いて、

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\mathcal{J}}_D^2[\mathbf{x}_\tau, \lambda_\tau](t)}{dt} &= \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) \left(\sum_{k_1=1}^{k'} \sum_{k_2=1}^{k'} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} D_{x_{k_2}, x_{k_2-1}}^{\nu_{k_2}} - \sum_{k_1=1}^{k'-1} \sum_{k_2=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} D_{x_{k_2}, x_{k_2-1}}^{\nu_{k_2}} \right) \\ &= \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) \left(2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} + (D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}})^2 \right) \end{aligned}$$

これを用いて、経路積分を行うと

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{d\hat{\mathcal{J}}_D^2(t)}{dt} \right\rangle &= \int \mathcal{D}\mathbf{x}_\tau \frac{d\hat{\mathcal{J}}_D^2[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t)}{dt} P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \\
&\quad \times \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) \left(2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} + (D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}})^2 \right) \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp \left(- \int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t') \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp \left(- \int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t') \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&\quad + \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) (D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}})^2 \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp \left(- \int_0^\tau dt' \gamma(x(t'), t') \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) \\
&\stackrel{?}{=} \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) (D_{x', x}^\nu)^2 + \mathcal{O}(t) \tag{5}
\end{aligned}$$

1 行目から 2,3,4 行目は定義を代入し、5,6,7,8 行目から 9 行目は 7,8 行目は (2) 式において D の反対称性を用いていないため、 $D_{x', x}^\nu \rightarrow (D_{x', x}^\nu)^2$ として同様に計算して 9 行目の第 1 項となり、5,6 行目についてはわからないが、9 行目第 2 項になるということについてこれから示そう。

$\tau \rightarrow 0$ について考えるので、遷移確率 $R_\nu(x'|x;t)$ が時間によらないとみなして計算する。

$$\begin{aligned}
& \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \cdots dt_K \sum_{k'=1}^K \delta(t - t_{k'}) 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) \\
& = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t < t_{k'+1} < \dots < t_K < \tau} dt_1 \cdots dt_{k'-1} dt_{k'+1} \cdots dt_K 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
& \times \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{1 \leq k \leq K, k \neq k'} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
& = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t} dt_1 \cdots dt_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
& \times \sum_{\{x_k\}_{k=k'+1}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=k'+1}^K} \int_{t < t_{k'+1} < \dots < t_K < \tau} dt_{k'+1} \cdots dt_K \\
& \times \exp\left(-\int_t^\tau dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{k=k'+1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) \\
& = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t_1 < \dots < t_{k'-1} < t} dt_1 \cdots dt_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
& = \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{k'=1}^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < \frac{t_1}{t} < \dots < \frac{t_{k'-1}}{t} < 1} dt_1 \cdots dt_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma(x(t'))\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
& = \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{k'=1}^K t^{k'-1} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t'_1 < \dots < t'_{k'-1} < 1} dt'_1 \cdots dt'_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-t \int_0^1 dt'' \gamma(x(tt''))\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
& = \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{k'=2}^K t^{k'-1} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t'_1 < \dots < t'_{k'-1} < 1} dt'_1 \cdots dt'_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
& \times P(x_0, 0) \exp\left(-t \int_0^1 dt'' \gamma(x(tt''))\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= t \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{k'=2}^K t^{k'-2} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0 < t'_1 < \dots < t'_{k'-1} < 1} dt'_1 \dots dt'_{k'-1} 2D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \sum_{k_1=1}^{k'-1} D_{x_{k_1}, x_{k_1-1}}^{\nu_{k_1}} \\
&\times P(x_0, 0) \exp \left(-t \int_0^1 dt'' \gamma(x(tt'')) \right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) R_{\nu_{k'}}(x_{k'} | x_{k'-1}) \\
&= \mathcal{O}(t)
\end{aligned} \tag{6}$$

上から 10 行目までは (2) と同様であり、9,10 行目から 11,12 行目は積分区間を t で割って変形して $K=0$ の項は $\sum_{k'=1}^0$ より 0 となるため $K=1$ からにして、11,12 行目から 13,14 行目は $t'_k = t_k/t$ として置換積分して、13,14 行目から 15,16 行目は $k'=1$ の項は $\sum_{k_1=1}^0$ より 0 となるため $k'=2$ からにしている。
 このようにして示されたので、(4) 式と (5) 式を用いて、

$$\begin{aligned}
\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle &= \tau \left\langle \frac{d(\hat{\mathcal{J}}_D^2)}{dt} \right\rangle - \tau^2 \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2 + \mathcal{O}(\tau^3) \\
&= \tau \left(\sum_{\nu, x' \neq x} R_{\nu}(x' | x; t) P(x, t) (D_{x', x}^{\nu})^2 + \mathcal{O}(\tau) \right) - \tau^2 \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2 + \mathcal{O}(\tau^3) \\
&= \tau \sum_{\nu, x' \neq x} R_{\nu}(x' | x; t) P(x, t) (D_{x', x}^{\nu})^2 + \mathcal{O}(\tau^2) \\
&= \tau \Delta_D + \mathcal{O}(\tau^2)
\end{aligned} \tag{7}$$

ここで、 $\Delta_D := \sum_{\nu, x' \neq x} R_{\nu}(x' | x; t) P(x, t) (D_{x', x}^{\nu})^2$ と定義している。

(6) 式と同様な計算により、 $\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle = \mathcal{O}(\tau)$ であることを示しておく。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle &= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K \sum_{k'=1}^K D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\times P(x_0, 0) \exp \left(- \int_0^{\tau} dt' \gamma(x(t')) \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) \\
&= \sum_{K=1}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < \frac{t_1}{\tau} < \dots < \frac{t_K}{\tau} < 1} dt_1 \dots dt_K \sum_{k'=1}^K D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\times P(x_0, 0) \exp \left(- \int_0^{\tau} dt' \gamma(x(t')) \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) \\
&= \sum_{K=1}^{\infty} \tau^K \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t'_1 < \dots < t'_K < 1} dt'_1 \dots dt'_K \sum_{k'=1}^K D_{x_{k'}, x_{k'-1}}^{\nu_{k'}} \\
&\times P(x_0, 0) \exp \left(- \tau \int_0^1 dt' \gamma(x(\tau t')) \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}) \\
&= \mathcal{O}(\tau)
\end{aligned}$$

上から 1,2 行目から 3,4 行目は $K = 0$ の項が $\sum_{k'=1}^0 = 0$ より $K = 1$ からにして、積分範囲を τ で割って書き換えている。3,4 行目から 5,6 行目は $t'_k = t_k/\tau$ として置換積分している。

これらの計算とエントロピー生成に関して $\sigma = \tau\dot{\sigma} + \mathcal{O}(\tau^2)$ (示すべきか) が成り立つことと (5) 式と (7) 式を用いて、定常状態の熱力学不定性関係 (3) に代入すると

$$\begin{aligned}\tau\dot{\sigma} &\geq 2 \frac{\tau^2 \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2}{\tau \Delta_D} \\ \dot{\sigma} &\geq 2 \frac{\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2}{\Delta_D}\end{aligned}$$

このように求められる。