非平衡統計力学

Toroid153846

TUS 物理学科 B4

April 27, 2025

目次

系の設定

- 着目系と熱浴 $\nu = 1, 2, \ldots$
- 時間 0 から τ までの時間発展
- 操作プロトコル

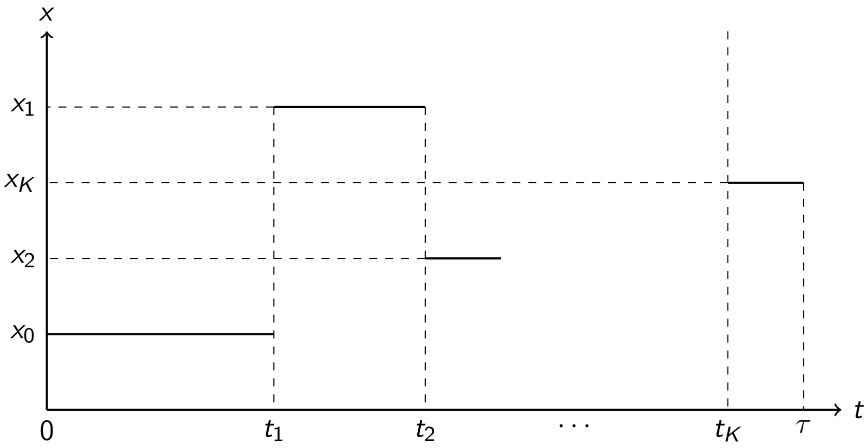
$$\boldsymbol{\lambda}_\tau = \{\lambda(t)\}_{t=0}^{\tau}$$

- 状態の経路

$$\boldsymbol{x}_\tau = \{x(t)\}_{t=0}^{\tau}$$

経路の定義

時間 t_k の状態の変化は熱浴 ν_k により起こる



物理量の定義

- 確率分布

$$P(x, t)$$

- 遷移確率密度

$$R_\nu(x'|x; t)$$

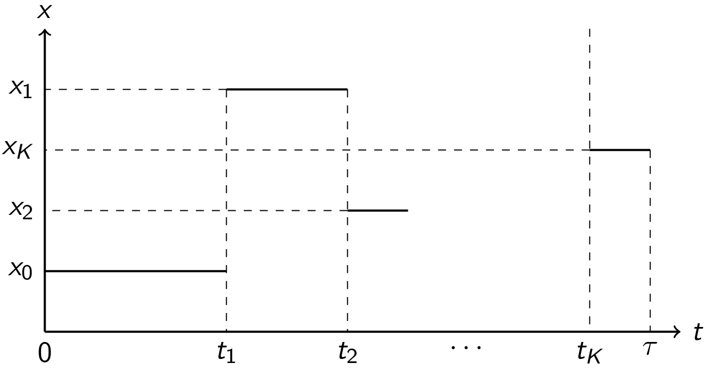
- 確率流

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

- エスケープレート

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

経路積分の定義



$$\sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{K}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{K}} \int_{0<t_1<\cdots<t_K<\tau}$$

経路確率の定義

経路確率

$$P[\boldsymbol{x}_\tau \mid \boldsymbol{\lambda}_\tau] = P(x_0, 0) \prod_{k=1}^{K} \left(\exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k, t')\,\mathrm{d}t' \right) R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k)\,\mathrm{d}t_k \right)$$

$$\times \exp\left(-\int_{t_K}^{\tau} \gamma(x_k, t')\,\mathrm{d}t' \right)$$

$$= P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^{\tau} \mathrm{d}t'\, \gamma\left(x(t'), t' \right) \right) \prod_{k=1}^{K} \left(R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k \right) \mathrm{d}t_k \right)$$

期待値と規格化

経路に対応する物理量 A の期待値

$$\langle A \rangle = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{K}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{K}} \int_{0<t_1<\cdots<t_K<\tau} A[\boldsymbol{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \times P(x_0, 0) \exp\left(- \int_0^\tau \mathrm{d}t' \, \gamma\left(x(t'), t'\right)\right) \prod_{k=1}^{K} \left(R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) \mathrm{d}t_k\right)$$

規格化条件

$$\langle 1 \rangle = 1$$

定義と経路の関数

「流れ」を表す物理量 D の定義

熱浴 ν と 2 つの状態 x, x' に対応する物理量 $D^{\nu}_{x',x}$ であり，以下の反対称性を満たす。

$$D^{\nu}_{x',x} = -D^{\nu}_{x,x'}.$$

物理量 D による経路の関数

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

関連する経路の関数

時間 t に依存した経路の関数

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

経路の関数の時間微分

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

期待値

経路の関数の時間微分の期待値 $J_D(t)$

$$
\begin{aligned}
J_D(t) &= \langle \dot{\hat{\mathcal{J}}}_D(t) \rangle \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{K}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{K}} \int_{0<t_1<\cdots<t_K<\tau} \dot{\hat{\mathcal{J}}}_D[\boldsymbol{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t) \\
&\quad \times P(x_0, 0) \exp\left(-\int_0^\tau \mathrm{d}t' \, \gamma\left(x(t'), t'\right) \right) \prod_{k=1}^{K} \left(R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) \mathrm{d}t_k \right) \\
&= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu\left(x' \mid x; t\right) P(x, t) D^{\nu}_{x', x}
\end{aligned}
$$

「流れ」を表す物理量の具体例

ある 2 つの状態 x_0, x_0'

$$D^{\nu}_{x,x'} = \begin{cases} 1 & ((x,x') = (x_0, x_0')) \\ -1 & ((x,x') = (x_0', x_0)) \\ 0 & (\text{else}) \end{cases}$$

として

$$\begin{aligned} J_D(t) &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu\left(x' \mid x; t\right) P(x,t) D^{\nu}_{x',x} \\ &= \sum_{\nu} \left(R_\nu\left(x_0' \mid x_0; t\right) P(x_0, t) - R_\nu\left(x_0 \mid x_0'; t\right) P(x_0', t)\right) \\ &= \sum_{\nu} J_\nu(x_0' \mid x_0; t) \end{aligned}$$

「流れ」を表す物理量の具体例

状態 x に対応する物理量 A_x

$$D^{\nu}_{x',x} = A_{x'} - A_x$$

として

$$\begin{aligned} J_D(t) &= \sum_{\nu,x'\neq x} R_\nu\left(x' \mid x; t\right) P(x,t)\left(A_{x'} - A_x\right) \\ &= \sum_{\nu,x\neq x'} J_\nu(x'_0 \mid x_0; t) A_{x'} \\ &= \frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} \end{aligned}$$

熱力学不定性関係の主張

確率分布 $P(x,t) = P(x)$, 遷移確率密度 $R(x',x;t) = R(x',x)$ の場合

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

一般の場合 $(\lambda = \lambda(vt))$

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