

# 非平衡統計力学

Toroid153846

2025 年 4 月 24 日

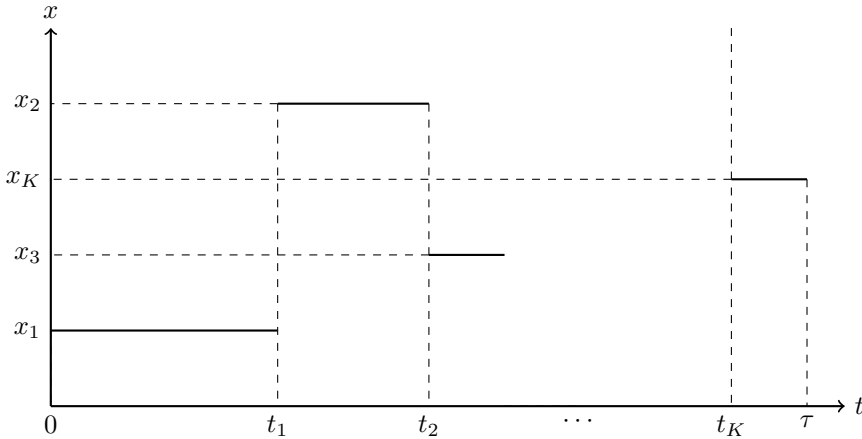
## 1 マルコフジャンプ過程

### 1.1 系の設定

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

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

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  $\nu_k$  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。



### 1.2 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  $P(x, t)$  とする。

最初に状態  $x$  にあったときに  $x'$  に時間  $t$  から  $t + dt$  の間に遷移する条件付き確率を  $R_\nu(x' | x; t) dt$  とする。

$x$  から  $x'$  へ流れる全体における確率は  $(R(x' | x; t)P(x, t) - R(x | x'; t)P(x', t)) dt$  と表され、確率流を

$$J(x' | x; t) := R(x' | x; t)P(x, t) - R(x | x'; t)P(x', t)$$

と定義する。

### 1.3 「流れ」の物理量に関して

2つの状態  $x$  と  $x'$  と熱浴  $\nu$  において定義される「流れ」の物理量  $D_{x',x}^\nu$  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  $\mathbf{x}_\tau$  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  $\mathbf{x}_\tau$  には状態の遷移 ( $x_{k-1} \rightarrow x_k$ ) の原因である熱浴  $\nu_k$  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。

まず経路積分と確率の定義から (経路積分の定義はゆらぎの熱力学 齊藤 圭司から)

$$\int \mathcal{D}\mathbf{x}_\tau = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0 < t_1 < \dots < t_K < \tau} dt_1 \dots dt_K$$

$$P[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = P(x_0, 0) \exp \left( - \int_0^\tau dt \gamma(x(t), t) \right) \prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k)$$

これを用いて、

$$\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}$$

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  $\tau$  の積分経路を  $t$  から  $\tau$  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」の物理量の具体例を見てみる。

#### 1.4 「流れ」の物理量の具体例

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。

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

これは、 $x_0$  から  $x'_0$  への確率の流れを表している。

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。

## 1.5 熱力学不定性関係

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)

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

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

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