非平衡統計力学

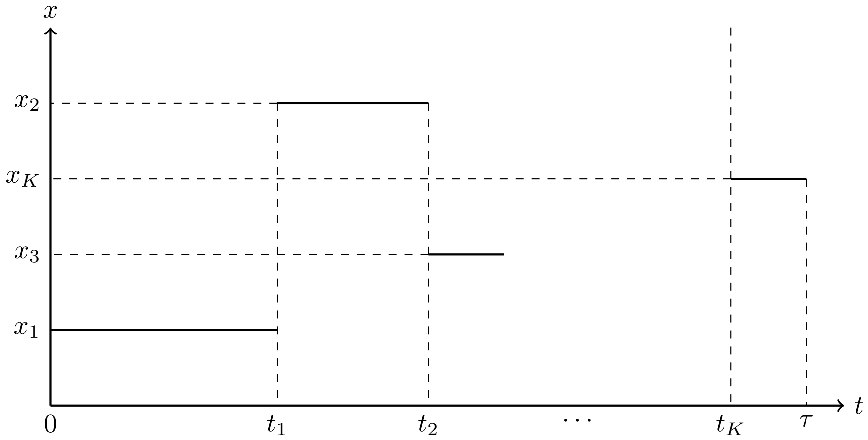
Toroid153846

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 $\nu = 1, 2, \ldots, n$ がある。
マルコフジャンプ過程での着目系の時間 0 から τ までの時間発展を考える。
操作プロトコル $\boldsymbol{\lambda}_\tau = \{\lambda(t)\}_{t=0}^{\tau}$ 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 $t_k(k = 1, \ldots, K$ であり $0 < t_1 < t_2 < \cdots < t_K < \tau$ を満たす) において熱浴 ν_k による着目系の状態の遷移 $(x_{k-1} \to x_k)$ が K 回起こった経路を $\boldsymbol{x}_\tau = \{x(t)\}_{t=0}^{\tau}$ 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 $t + \mathrm{d}t$ の間に遷移する条件付き確率を $R_\nu(x'|x;t)\,\mathrm{d}t$ とする。
x から x' へ流れる全体における確率は $(R(x' \mid x;t)P(x,t) - R(x \mid x';t)P(x',t))\,\mathrm{d}t$ と表され、確率流を

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

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 ν において定義される「流れ」の物理量 $D^{\nu}_{x',x}$ について

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

のような反対称性を満たす。
ここで、経路 $\boldsymbol{x}_\tau$ 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。

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

定義からわかる通り実際には経路 $\boldsymbol{x}_\tau$ には状態の遷移 $(x_{k-1} \to x_k)$ 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

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

したがって、

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

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ぐ系の熱力学 齊藤 圭司から)

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

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

これを用いて、

$$
\begin{aligned}
J_D(t) &= \langle \hat{\dot{\mathcal{J}}}_D(t) \rangle \\
&= \int \mathcal{D}\boldsymbol{x}_\tau \hat{\dot{\mathcal{J}}}_D[\boldsymbol{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau](t) P[\boldsymbol{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<\cdots<t_K<\tau} \mathrm{d}t_1 \cdots \mathrm{d}t_K \sum_{k'=1}^{K} D^{\nu_{k'}}_{x_{k'},x_{k'-1}} \delta(t-t_{k'}) \\
&\times P(x_0,0) \exp\left(-\int_0^\tau dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{k=1}^{K} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^{K} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^K} \int_{0<t_1<\cdots<t_{k'-1}<t<t_{k'+1}<\cdots<t_K<\tau} \mathrm{d}t_1 \cdots \mathrm{d}t_{k'-1}\, \mathrm{d}t_{k'+1} \cdots \mathrm{d}t_K\, D^{\nu_{k'}}_{x_{k'},x_{k'-1}} \\
&\times P(x_0,0) \exp\left(-\int_0^\tau dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{1\le k\le K, k(\neq k')} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) R_{\nu_{k'}}\left(x_{k'} \mid x_{k'-1}; t\right) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^{K} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0<t_1<\cdots<t_{k'-1}<t} \mathrm{d}t_1 \cdots \mathrm{d}t_{k'-1}\, D^{\nu_{k'}}_{x_{k'},x_{k'-1}} \\
&\times P(x_0,0) \exp\left(-\int_0^t dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) R_{\nu_{k'}}\left(x_{k'} \mid x_{k'-1}; t\right) \\
&\times \sum_{\{x_k\}_{k=k'+1}^K} \sum_{\{\nu_k\}_{k=k'+1}^K} \int_{t<t_{k'+1}<\cdots<t_K<\tau} \mathrm{d}t_{k'+1} \cdots \mathrm{d}t_K \\
&\times \exp\left(-\int_t^\tau dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{k=k'+1}^{K} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^{K} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0<t_1<\cdots<t_{k'-1}<t} \mathrm{d}t_1 \cdots \mathrm{d}t_{k'-1}\, D^{\nu_{k'}}_{x_{k'},x_{k'-1}} \\
&\times P(x_0,0) \exp\left(-\int_0^t dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) R_{\nu_{k'}}\left(x_{k'} \mid x_{k'-1}; t\right) \\
&= \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{k'=1}^{K} \sum_{\{x_k\}_{k=0}^{k'}} \sum_{\{\nu_k\}_{k=1}^{k'}} \int_{0<t_1<\cdots<t_{k'-1}<t} \mathrm{d}t_1 \cdots \mathrm{d}t_{k'-1} \\
&\times P(x_0,0) \exp\left(-\int_0^t dt \gamma\left(x(t),t\right)\right) \prod_{k=1}^{k'-1} R_{\nu_k}\left(x_k \mid x_{k-1}; t_k\right) \\
&\times D^{\nu_{k'}}_{x_{k'},x_{k'-1}} R_{\nu_{k'}}\left(x_{k'} \mid x_{k'-1}; t\right) \\
&= \sum_{x} P(x,t) \sum_{\nu, x'(\neq x)} D^{\nu}_{x',x} R_\nu\left(x' \mid x; t\right) \\
&= \sum_{\nu, x'\neq x} R_\nu\left(x' \mid x; t\right) P(x,t) D^{\nu}_{x',x}
\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」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、$D^{\nu}_{x_0', x_0} = -D^{\nu}_{x_0, x_0'} = 1$ であり、他は $D^{\nu}_{x, x'} = 0$ であるとする。このとき、$J_D(t)$ は次のように表される。

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

これは、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,$D^{\nu}_{x',x} = A_{x'} - A_x$ 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。

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

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 $\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\lambda}(vt)$ として

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

短時間の $\tau \to 0$ の場合について考える

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

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

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

これを用いて、

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

これを用いて、経路積分を行うと

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

1 行目から 2,3 行目は定義を代入し、4,5,6,7 行目から 8 行目は 6,7 行目は (2) 式と同様に計算して 8 行目の第 1 項となり、4,5 行目についてはわからないが、恐らく 8 行目第 2 項になるだろうと考えている。