

非平衡統計力学

Toroid153846

TUS 物理学科 B4

April 29, 2025

目次

- ① マルコフジャンプ過程
 - セットアップ
 - 「流れ」を表す物理量
 - 熱力学不定性関係

系の設定

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

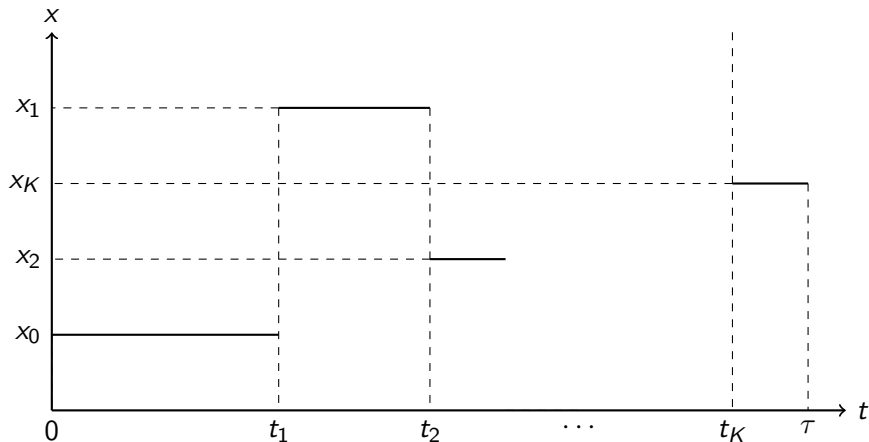
$$\lambda_\tau = \{\lambda(t)\}_{t=0}^\tau$$

- 状態の経路

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

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

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

- エスケープレート

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

経路積分と期待値と規格化

経路に対応する物理量 A の期待値

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

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 $D_{x',x}^\nu$ であり、以下の反対称性を満たす。

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

物理量 D による経路の関数

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

関連する経路の関数

時間 t に依存した経路の関数

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

経路の関数の時間微分

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

期待値

経路の関数の時間微分の期待値 $J_D(t)$

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

「流れ」を表す物理量の具体例

ある 2 つの状態 x_0, x'_0

$$D_{x,x'}^\nu = \begin{cases} 1 & ((x, x') = (x_0, x'_0)) \\ -1 & ((x, x') = (x'_0, x_0)) \\ 0 & (\text{else}) \end{cases}$$

として

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

「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

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

として

$$\begin{aligned} J_D(t) &= \sum_{\nu, x' \neq x} R_\nu(x' | x; t) P(x, t) (A_{x'} - A_x) \\ &= \sum_{\nu, x \neq x'} J_\nu(x'_0 | x_0; t) A_{x'} \\ &= \frac{dA(t)}{dt} \end{aligned}$$

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 ($\lambda = \lambda(vt)$)

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