ゆらぎの定理

大上由人

2024 年 6 月 24 日

1　はじめに

昔書いたゆらぎの定理 RTA を書きなおす。[*1]

2　考える系

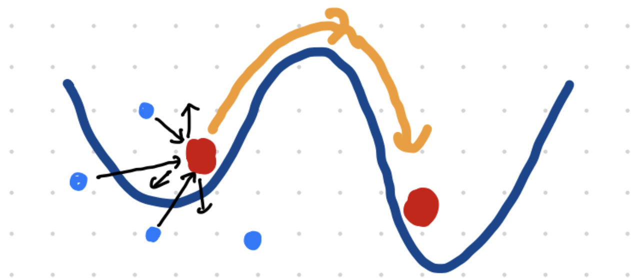

図 1　考える系

まわりの熱浴によって系にゆらぎが生じような系を考える。例えば、水溶液中のコロイド粒子のようなものを考える。

使う記号

- w_i: ある系の状態
- p_i: 状態 w_i における系の確率分布
- $P_{w\to w'}$: 状態 w から状態 w' への遷移確率
- $\overline{w_i}$: 状態 w_i の時間反転
- $P^{\dagger}_{\overline{w'}\to\overline{w}}$: 逆向き遷移 (状態 $\overline{w'}$ から状態 $\overline{w}$ への遷移確率)

[*1] 第 1 回ゆり京で発表しようと思っていたが結局没になった。

平衡状態の性質

平衡状態においては、

$$p_w^{\mathrm{eq}} P_{w\to w'} = p_{\bar{w'}}^{\mathrm{eq}} P_{\bar{w'}\to\bar{w}} \tag{2.1}$$

が成り立つ。

Def: 熱 (確率的)

系から熱浴への確率的な熱の流れを、

$$\hat{Q}_{w\to w'} = E_w - E_{w'} = \frac{1}{\beta}\ln\frac{P_{w\to w'}}{P_{\bar{w'}\to\bar{w}}} \tag{2.2}$$

と定義する。

(∵)(二つ目の等号)

$$p_w^{\mathrm{eq}} \propto e^{-\beta E_w}$$

より、

$$E_w - E_{w'} = -\frac{1}{\beta}\ln\frac{p_w^{\mathrm{eq}}}{p_{w'}^{\mathrm{eq}}}$$

である。[*2]

いま、$p_{\bar{w'}}^{\mathrm{eq}} = p_{w'}^{\mathrm{eq}}$ であることを用いると、

$$E_w - E_{w'} = -\frac{1}{\beta}\ln\frac{p_w^{\mathrm{eq}}}{p_{w'}^{\mathrm{eq}}} = -\frac{1}{\beta}\ln\frac{P_{w\to w'}}{P_{\bar{w'}\to\bar{w}}}$$

となる。 □

Def:Shanon エントロピー

Shanon エントロピーを、

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i \tag{2.3}$$

と定義する。

[*2] 若干ここ怪しい。

Def: エントロピー生成

エントロピー生成を、

$$\hat{\sigma} = \beta\hat{Q} + \Delta S \tag{2.4}$$

と定義する。

Thm:DFT

$$\frac{P(\hat{\sigma} = \Sigma)}{P(\hat{\sigma} = -\Sigma)} = e^{\Sigma} \tag{2.5}$$

が成り立つ。

Prf

Thm:IFT

$$\left\langle e^{-\hat{\sigma}} \right\rangle_{\mathrm{eq}} = 1 \tag{2.6}$$

が成り立つ。

Prf