非平衡熱・統計力学

（というものがありうるとして、そこへ向かう一つのアプローチへの）

入門

田崎晴明

これは、私が 2012 年 1 月 31 日から 2 月 2 日まで、大阪大学でおこなった集中講義のための講義ノートである。あくまで自分で参照して講義するためのノートなので、これだけでは説明も不十分で理解しにくいと思うが、要望があったので、公開する。

なお、講義がはじまってから終時刻を表わす変数を T から N に変更した。それを講義ノートにも反映させたのだが、一部では修正が汚いことをお詫びする。2012 年 2 月 15 日

講義の内容

平衡系の熱力学はマクロな系の平衡状態の性質・平衡状態間の遷移についての美しい普遍的な法則をまとめた体系であり、平衡系の統計力学はミクロな力学とマクロな熱力学を結びつける方法論だった。 平衡から離れた領域で、熱力学・統計力学に相当する普遍的な理論体系を見出すことは現代物理学の重要な未解決課題である。

普遍的な体系を模索するための一つの方法は、（適度に一般的な）具体的な動力学のモデルから出発して、モデルの特殊性に依存しない（と期待される）構造や関係式を探すことだろう。 ここでは、もっとも簡単な動力学モデルである離散時間・離散状態のマルコフ連鎖を舞台にして、普遍的な関係の導出を詳しく解説する。 平衡環境下で外部から操作される系について、熱力学第二法則、Jarzynski 等式などを導き、非平衡環境の系について、線形応答関係式や「ゆらぎの定理」を導く。さらに、非平衡環境下で外部から操作される系についての非平衡熱力学関係式を議論する。

平衡熱力学、平衡統計力学、量子力学、線形代数についての標準的な知識は仮定する。
非平衡物理やマルコフ連鎖についての予備知識は要求せず全て基礎から解説する。

これは、非平衡熱・統計力学の構築という（存在しないかもしれない）ゴールに向かうためのいくつかの試みを丁寧に解説しようという（かなり地味で技術的な）講義である。
なんせマルコフ連鎖の収束定理や断熱定理の証明などもちゃんとやるという感じの講義になる。 学んですぐに「役に立つ」ことが知りたいとか、完成した美しい結果を堪能したいと思う人にはおすすめできないことを断っておく。

阪大集中コーギ 2012/1/31〜2/2

背景　平~~衡系~~の熱力学 → とある系のハーニーびラーたりについての
普遍的 強力な理論体系

統計力学
←（等重率の原理 + ミクロ力学）

平衡から離れた系に~~おいて~~で 同じような普遍的構造があるか？

非平衡統計力学

状態を H, β, β などから決定.

Jを ケーさん . . .

非平衡熱力学

ひハーニーで、できることとできないことをたどる . . . .

今は、ほとんど何も~~あれ~~ ~~何も~~ わかっていない. 何もないかも.

可能性を ~~模~~ 模索したい

実験 . . .　　具体系 → メソスケールでの記述

りろん　モデルから出発し できるだけ フヘン的な構造・性質をさぐる

ここでは
離散じかん マルコフ過程
↑
もっとも かんたん

Part 1 確率とMarkov chainの基本

〈確率〉

§ ~~定義~~ 確率と期待値

（系をメゾスコピックに特徴付ける状態）

基本状態

状態空間 $\mathcal{S} \ni x, y, \dots$ 　　 Ω : $\mathcal{S}$の要素のかず

（$\mathcal{S} = \{1, 2, \dots, \Omega\}$と思ってよい）

確率 p_x 　　 $p_x \geq 0$, 　 $\sum_{x \in \mathcal{S}} p_x = 1$

確率分布 $\mathbb{p} = (p_x)_{x \in \mathcal{S}}$

　, 列ベクトルと思う $\begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_\Omega \end{pmatrix}$

（一般に 列ベクトル $\mathbb{u} = (u_x)_{x \in \mathcal{S}}$
　　　行ベクトル $\vec{v} = (v_x)_{x \in \mathcal{S}}$
$\vec{v}\,\mathbb{u} = \sum_x v_x u_x$ 　　 $(\mathbb{u}\,\vec{v})_{xy} = u_x v_y$ 　 $\Omega \times \Omega$ 行列）

$\vec{1} = (1)_{x \in \mathcal{S}} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$ 　　 規格化 $\vec{1}\,\mathbb{p} = 1$

物理量 $f : \mathcal{S} \to \mathbb{R}$
ランダム変数
$$\begin{array}{ccc} \mathcal{S} & \to & \mathbb{R} \\ \rotatebox{90}{$\in$} & & \rotatebox{90}{$\in$} \\ x & \mapsto & f_x \end{array}$$

期待値 $\langle f \rangle_{\mathbb{p}} := \sum_{x \in \mathcal{S}} p_x f_x$

Diracなら $\vec{v}\,\mathbb{u}$ 　 $\langle v \vert u \rangle$ $\mathbb{u}\,\vec{v}$ 　 $\vert u \rangle \langle v \vert$ 使わない

§ Jensen の不等式

(~~定義~~) $\psi(s)$ が下に凸 とは $(s \in \mathbb{R})$

$$\forall s_1 < s_2,\ \forall \lambda \in [0,1]\quad \lambda \psi(s_1) + (1-\lambda)\psi(s_2) \geq \psi(\lambda s_1 + (1-\lambda)s_2)$$

<u>定理</u> $\psi(s)$ が下に凸なら にんいの f_x について

$$\langle \psi(f) \rangle_{\mathbb{P}} \geq \psi(\langle f \rangle_{\mathbb{P}})$$

証) $\Omega = 1$ 自明
$\Omega \geq 2$ 帰納法

かんたんのため $\mathcal{S} = \{1, 2, \cdots, \Omega\}$ とする

$$\langle \psi(f) \rangle_{\mathbb{P}} = \sum_{x=1}^{\Omega} p_x \psi(f_x)$$

$$= \sum_{x=1}^{\Omega-1} p_x \psi(f_x) + p_\Omega \psi(f_\Omega)$$

$$= (1-p_\Omega) \sum_{x=1}^{\Omega-1} \overset{p_x/(1-p_\Omega)}{\tilde{p}_x} \psi(f_x) + p_\Omega \psi(f_\Omega)$$

凸性

$$\geq (1-p_\Omega)\, \psi\left(\sum_{x=1}^{\Omega-1} \tilde{p}_x f_x\right) + p_\Omega \psi(f_\Omega)$$

$$\geq \psi\left((1-p_\Omega) \sum_{x=1}^{\Omega-1} \tilde{p}_x f_x + p_\Omega f_\Omega\right)$$

$$= \psi\left(\sum_{x=1}^{\Omega} p_x f_x\right) = \psi(\langle f \rangle_{\mathbb{P}}) \quad //$$

<u>例</u>

$$\langle e^f \rangle_{\mathbb{P}} \geq e^{\langle f \rangle_{\mathbb{P}}}, \quad \langle \log f \rangle_{\mathbb{P}} \leq \log \langle f \rangle_{\mathbb{P}}$$

<u>Rem</u>: $\psi''(s) > 0$ なら $\{ \langle \psi(f) \rangle_{\mathbb{P}} = \psi(\langle f \rangle_{\mathbb{P}}) \Rightarrow f$ は一定 $\}$

§ cumulant.

f : 物理量　　$k=1,2,\cdots$

$$\boxed{\langle f^k \rangle^c := \frac{\partial^k}{\partial \lambda^k} \log \langle e^{\lambda f} \rangle_{\lambda=0}}$$

fのk次のキュムラント

性質

- $a \in \mathbb{R}$　$\langle (af)^k \rangle^c = a^k \langle f^k \rangle^c$

  $\langle (f+a)^k \rangle^c = \langle f^k \rangle^c$　$k \geq 2$

- $f = \text{const.}$　$\langle f^k \rangle^c = 0$　$k \geq 2$

特に $$\boxed{\langle e^f \rangle = \exp\left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \langle f^k \rangle^c\right]}$$

例

$\langle f \rangle_P^c = \langle f \rangle_P$

$\langle f^2 \rangle_P^c = \langle f^2 \rangle_P - (\langle f \rangle_P)^2$

$\langle f^3 \rangle_P^c = \langle f^3 \rangle_P - 3\langle f \rangle_P \langle f^2 \rangle_P + 2(\langle f \rangle_P)^3$

⋮

§ entropy & relative entropy

㊗ $\mathbb{P}$: 確率分布

$$\boxed{S(\mathbb{P}) := -\sum_x P_x \log P_x}$$ Shannon entropy

(分布 $\mathbb{P}$ のもつ情報の量)

$0 \log 0 = 0$

$\left(P_x^{(u)} = \frac{1}{\Omega} \text{ for } \forall x \rightarrow S(\mathbb{P}^{(u)}) = \log \Omega \right)$

$P_x = \begin{cases} 1 & x = x_0 \\ 0 & \text{others} \end{cases} \rightarrow S(\mathbb{P}) = 0$

㊗ $\mathbb{P}, \mathbb{Q}$: 確率分布

$$\boxed{D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) := \sum_x P_x \log\left(\frac{P_x}{q_x}\right)}$$ relative entropy

Kullback-Leibler

→ (divergence / distance

$D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) = \infty$ もありうる

性質

- $D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) \geq 0$

$\because D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) = -\sum P_x \log\left(\frac{q_x}{P_x}\right)$

$\geq \sum_x P_x \left(\frac{q_x}{P_x} - 1\right) = 0$

$\boxed{\log s \leq s - 1}$

ここをちゃんと考える

- $D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) = 0 \iff \mathbb{P} = \mathbb{Q}$

$D(\mathbb{P}|\mathbb{Q})$ は $\mathbb{P}$ と $\mathbb{Q}$ のあいだの「キョリ」

- $\mathbb{P} - \mathbb{Q} = O(\delta) \Longrightarrow D[\mathbb{P}|\mathbb{Q}] = O(\delta^2)$

$q_x = P_x + \delta_x$

$D[\mathbb{P}|\mathbb{Q}] = -\sum_x P_x \log\left(\frac{q_x}{P_x}\right) = -\sum_x P_x \log\left(1 + \frac{\delta_x}{P_x}\right)$

$= -\sum_x P_x \left\{\frac{\delta_x}{P_x} + O(\delta^2)\right\} = O(\delta^2)$

$\boxed{D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) \text{ は確率分布 } \mathbb{P}, \mathbb{Q} \text{ のあいだの「キョリ」}}$

§ mutual information

2つの部分から成る系、 $\mathcal{S}^{(1)} \times \mathcal{S}^{(2)} \ni (x, y)$

$\qquad\quad \ \ \rotatebox{90}{$\in$} \qquad\ \ \rotatebox{90}{$\in$}$

$\qquad\quad \ \ x \qquad\ \ y$

x, y の出現かくりつ $p_{x,y} \to \mathbb{P}$

周辺分布 $p^{(1)}_x := \sum_{y \in \mathcal{S}_2} p_{x,y} \to \mathbb{P}^{(1)}$ $\quad p^{(2)}_y := \sum_{x \in \mathcal{S}_1} p_{x,y} \to \mathbb{P}^{(2)}$

$$\tilde{p}_{xy} := p^{(1)}_x \, p^{(2)}_y \to \tilde{\mathbb{P}}$$

$\mathbb{P}$ と $\tilde{\mathbb{P}}$ の遠さ $\longrightarrow$ x と y の関わり具合

mutual information 相互情報量

$$I_{12}(\mathbb{P}) := D(\mathbb{P} \| \tilde{\mathbb{P}}) \geq 0$$

$I_{12} = 0$ 相関なし

$I_{12} > 0$ あり

$$I_{12}(\mathbb{P}) = \sum p_{xy} \log \frac{p_{xy}}{p^{(1)}_x p^{(2)}_y}$$

$$= S(\mathbb{P}^{(1)}) + S(\mathbb{P}^{(2)}) - S(\mathbb{P})$$

〈定常的なマルコフ連鎖〉

§ Markov chain

$x, y \in S$

遷移確率 $T_{x\to y}$ ： $T_{x\to y} \geq 0$ for $^\forall x, y \in S$

$\sum_{y\in S} T_{x\to y} = 1$ for $^\forall x \in S$

ある時刻での状態が x だったとき、次の時刻の状態が "y" であるかくりつ.

ある時刻でのかくりつ分布 $\mathbb{P} = (P_x)_{x\in S}$,

つぎの 〃 $\mathbb{P}' = (P'_x)_{x\in S}$

T : $S\times S$ 行列

$T_{yx} := T_{x\to y}$

確率行列

$$\boxed{P'_y = \sum_{x\in S} P_x T_{x\to y}} \Leftrightarrow \mathbb{P}' = T\,\mathbb{P}$$

$$\left(\begin{array}{l} \sum_y T_{yx} = 1 \\ T_{yx} \geq 0 \end{array}\right)$$

<u>確率分布の時間発展</u>　　時間 $t = 0, 1, 2, \cdots$

$\mathbb{P}(t) = (P_x(t))_{x\in S}$ ：時刻 t でのかくりつ分布

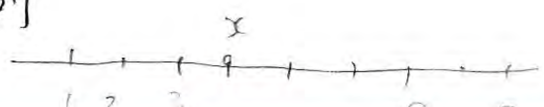
初期分布 $\mathbb{P}(0)$ はかってにきめる.

$t = 1, 2, \cdots$ での確率分布は

$\mathbb{P}(t+1) = T\,\mathbb{P}(t)$ で決定

$$\therefore \mathbb{P}(t) = T^t\,\mathbb{P}(0)$$

(例



$T_{x\to x\pm1} = \dfrac{\alpha}{2}$　　$1 > \alpha > 0$

$T_{x\to x} = 1 - \alpha$　　random walk)

それ以外 0

§ 確率の流れ

$x \neq y$ について

$$J^{p}_{x\to y}(t) := P_x(t)\, T_{x\to y} - P_y(t)\, T_{y\to x}$$

確率の流れ

$$J^{p}_{x\to y}(t) = - J^{p}_{y\to x}(t)$$

$$P_x(t+1) = \sum_{y(\neq x)} P_y^{(t)} T_{y\to x} + P_x^{(t)} T_{x\to x}$$

$$T_{x\to x} = 1 - \sum_{y(\neq x)} T_{x\to y}$$

$$= P_x(t) - \sum_{y(\neq x)} \left(P_x(t)\, T_{x\to y} - P_y(t)\, T_{y\to x} \right)$$

$\therefore$

$$P_x(t+1) - P_x(t) = - \sum_{y(\neq x)} J^{p}_{x\to y}(t)$$

$\boxed{\text{連続の式}}$

確率の保存を表わす

§「道」による記述

N: 最終時刻

$$P_y(N) = \left(T^N \mathbb{P}(0)\right)_y = \sum_{x(0),x(1),\dots,x(N-1)\in S} P_{x(0)}(0)\, T_{x(0)\to x(1)}\, T_{x(1)\to x(2)} \cdots T_{x(N-1)\to y}$$

一般に $\hat{x} = (x(0), x(1), \dots, x(N)) \in S^{N+1}$ を道(path)

$$J[\hat{x}] := T_{x(0)\to x(1)}\, T_{x(1)\to x(2)} \cdots T_{x(N-1)\to x(N)}$$ 道 $\hat{x}$ の遷移かくりつ

上のかんけーは $P_y(T) = \sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}$

"$P[\hat{x}]$ 道 $\hat{x}$ の出現かくりつ

(規格化 $\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x}\, J[\hat{x}] = 1$, $\sum_{\hat{x}} P_{x(0)}\, J[\hat{x}] = 1$)

◎~~一般に~~ 道 $\hat{x}$ の関数 $F[\hat{x}]$ の期待値.

$$\langle F\rangle_{\mathbb{P}(0)\to} := \sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J[\hat{x}]\, F[\hat{x}]$$ 時空間での へいきん.

$$\langle F\rangle_{x\to} := \sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x}\, J[\hat{x}]\, F[\hat{x}]$$

終状態をきめたきたいち

(りろん的には へんな きたいち)

$$\langle F\rangle_{\mathbb{P}(0)\to y} := \frac{\sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}\, F[\hat{x}]}{\sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}}$$ $P_y(T)$ すかくりつ

$$\langle F\rangle_{x\to y} := \frac{\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x}\, J[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}\, F[\hat{x}]}{\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x}\, J[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}}$$

実験的にとれる…

§ Markov chain と相対エントロピー

定理 $\mathbb{P}, \mathbb{Q}$ 任意の確率分布, T 任意の確率行列

$$D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) \geq D(T\mathbb{P}|T\mathbb{Q})$$ ありがちなちぢむ! かくりつがんこの つぶされていく性

証) $P_{xy} = T_{yx} P_x \ (= P_x T_{x\to y})$ (x, y) という「経路」のかくりつ

$$\sum_{x,y} P_{xy} = 1$$

det. bal. ∝

- $P'_y = \sum_x T_{yx} P_x$ として $P_{xy} = T'_{xy} P'_y$ と書く

$$T'_{xy} = \frac{T_{yx} P_x}{P'_y} \qquad \sum_x T'_{xy} = \frac{P'_y}{P'_y} = 1$$

(T'_{xy}) は確率行列 T' と呼ぶ

- 同様に $Q_{xy} = T_{yx} q_x = T''_{xy} q'_y$ とする

$D(\mathbb{P}|\mathbb{Q})$ を2通りに評価

yでたすと↑

① $D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) = \sum_{xy} T_{yx} P_x \log \frac{T_{yx} P_x}{T_{yx} q_x} = \sum_{xy} T_{yx} P_x \log \frac{P_x}{q_x} = D(\mathbb{P}|\mathbb{Q})$

② $D(\mathbb{P}|\mathbb{Q}) = \sum_{xy} T'_{xy} P'_y \log \frac{T'_{xy} P'_y}{T''_{xy} q'_y}$

$$= \underbrace{\sum_{xy} T'_{xy} P'_y \log \frac{P'_y}{q'_y}}_{x\text{でたすと}1} + \underbrace{\sum_y P'_y \sum_x T'_{xy} \log \frac{T'_{xy}}{T''_{xy}}}_{\geq 0}$$

yをとめると T'_{xy} T''_{xy} もかくりつ

$\geq D(\mathbb{P}'|\mathbb{Q}')$

特に $D(\mathbb{P}|\bar{\mathbb{P}}) \geq D(T\mathbb{P}|\bar{\mathbb{P}})$ $H(t) = D(\mathbb{P}(t)|\bar{\mathbb{P}})$ は t の非増加. $H(t) \downarrow 0$

$\mathbb{P} \to \bar{\mathbb{P}}$, $\mathbb{Q}$

§定常 Markov chain での収束定理

(仮定) Tは確率行列 $\exists n,\ \mu > 0$ s.t. $\{ (T^n)_{x,y} \geq \mu$ for $\forall x, y \in S \}$

(n 歩ですべてがつながっている)

定理 T で決まる一意的な定常分布 (stationary distribution) $\bar{P} = (\bar{P}_x)_{x\in S}$ が存在し、任意の初期分布 $P(0)$ について

$$\lim_{t\to\infty} P(t) = \bar{P}$$ が成立.

また $\bar{P}$ は $T\bar{P} = \bar{P}$, $\vec{1}\bar{P} = 1$ をみたす唯一のベクトルで $\bar{P}_x > 0$ for $\forall x$. である.

「当り前のかも」! → しかし定式化がしっかりしてあたりまえ

証明 **Lemma** $\vec{1}\mathbb{Q} = 0$ となるにんいの $\mathbb{Q}$ について

$$\|T^n \mathbb{Q}\|_1 \leq (1 - \Omega\mu)\|\mathbb{Q}\|_1$$

$\left(\|\mathbb{V}\|_1 = \sum_{x\in S} |V_x|\right)$

~~0≤≤≤~~ $0 \leq \leq$

(あとで証明)

$(\vec{1}T)_x = \sum_y 1\, T_{yx} = 1 \quad \therefore\ \vec{1}T = \vec{1}$ 　1はTの固有値.

右固有ベクトル $\bar{P}$ 存在　$T\bar{P} = \bar{P}$　上のLemmaより $\vec{1}\bar{P} \neq 0$

規格化して $\vec{1}\bar{P} = 1$ とする.

~~$P(0)$~~ にんいの初期分布 $P(0) = \bar{P} + \mathbb{Q}$　　$\vec{1}\mathbb{Q} = 0$

$$P(t) = T^t P(0) = \bar{P} + T^t \mathbb{Q}$$

$0 \leq s \leq n-1$

$$\| \ T^{s+\ell n}\mathbb{Q} = T^s T^{\ell n}\mathbb{Q})$$

$\vec{1}\,\mathfrak{q}=0 \Rightarrow \vec{1}\,T^m\mathfrak{q} = \vec{1}\,\mathfrak{q}=0$ Lemmaはくり返しつかえる

$\therefore \|T^{\ell m}\mathfrak{q}\|_1 \leq (1-\Omega\mu)^{\ell}\|\mathfrak{q}\|_1 \longrightarrow 0$ as $\ell\uparrow\infty$

$\therefore \lim_{t\uparrow\infty} \mathbf{P}(t) = \bar{\mathbf{P}}$

・任意の t について $P_x(t)\geq 0$ より $\bar{P}_x\geq 0$ for $\forall x$

$T^m\bar{\mathbf{P}} = \bar{\mathbf{P}}$ より $\bar{P}_x > 0$ for $\forall x$ もわかる

・唯一の固有ベクトルであること（$\vec{1}\,\mathfrak{q}=0 \Rightarrow T\mathfrak{q} = \mathfrak{q}$ はありえない）

Lemmaの証明　　$m_{xy}=(T^m)_{xy}$

$\mathfrak{q}$ given $\rightarrow \mathcal{S}=\mathcal{S}_+\cup\mathcal{S}_-$　　$x\in\mathcal{S}_+ \Rightarrow q_x\geq 0$
$x\in\mathcal{S}_- \Rightarrow q_x\leq 0$

$$(T^m\mathfrak{q})_x = \sum_{y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}q_y = \sum_{y\in\mathcal{S}_+}{}' m_{xy}|q_y| - \sum_{y\in\mathcal{S}_-}{}' m_{xy}|q_y|$$

$$= \sum_{y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}|q_y| - 2\sum_{y\in\mathcal{S}_-}{}' \underbrace{m_{xy}}_{\geq\mu>0}|q_y|$$

$$\leq \sum_{y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}|q_y| - 2\mu\underbrace{\sum_{y\in\mathcal{S}_-}{}'|q_y|}_{\frac{\|\mathfrak{q}\|_1}{2}}$$

recall $\left(\sum q_y = 0\right)$

$$= \sum_{y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}|q_y| - \mu\|\mathfrak{q}\|_1$$

同様に下からもおさえて

$$(T^m\mathfrak{q})_x \geq -\left\{\sum_{y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}|q_y| - \mu\|\mathfrak{q}\|_1\right\}$$

xでたすと1.

$$\|T^m\mathfrak{q}\|_1 = \sum_x{}' |(T^m\mathfrak{q})_x| \leq \sum_{x,y\in\mathcal{S}}{}' m_{xy}|q_y| - \sum_x{}' \mu\|\mathfrak{q}\|_1 = (1-\Omega\mu)\|\mathfrak{q}\|_1$$ //

§ 詳細つり合いの条件.

遷移確率 $T_{x\to y}$ が 定常分布 $\bar{P}$ に関して
詳細つり合いの条件 (detailed balance condition)
をみたす

$$\Updownarrow$$

$$\bar{P}_x T_{x\to y} = \bar{P}_y T_{y\to x} \quad \text{for } {}^\forall x \neq y.$$

$$(T_{yx}\bar{P}_x = T_{xy}\bar{P}_y)$$

つまり $\bar{J}_{x\to y} := \bar{P}_x T_{x\to y} - \bar{P}_y T_{y\to x} = 0$
流れなし

・一般に必要ではないが, 平衡ダイナミクスでは仮定
~~物理的に~~重要.

・非平衡ダイナミクスでは一般に 不可能

〈非定常な Markov chain〉

§定義

α: 系を特徴づけるパラメター（α組）

$T^{\alpha}_{x\to y}$ αに依存する せんいかくりつ $\xrightarrow{\text{行列}}$ T^{α}

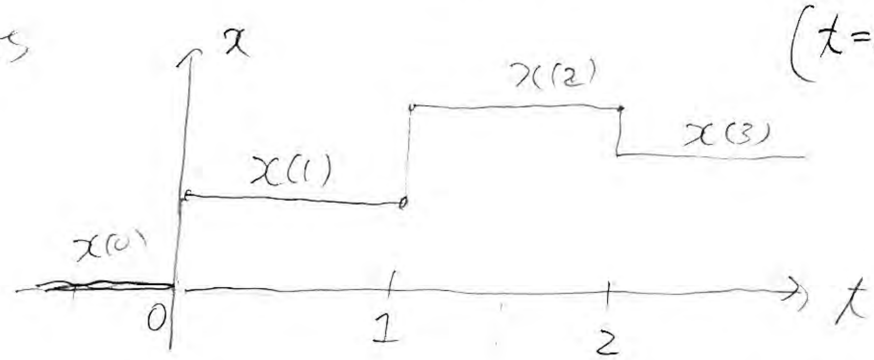
系への外からの操作：αを事前に決めた protocol にしたがって変化.

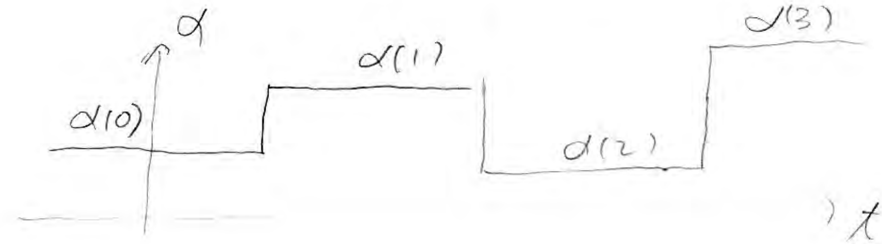
$$\hat{\alpha} = (\alpha(0), \alpha(1), \cdots, \alpha(N-1))$$
$$\quad\ \ \overset{\shortparallel}{\alpha} \qquad\qquad\qquad\qquad \overset{\shortparallel}{\alpha'}$$

特に $(\alpha) = (\alpha, \alpha, \cdots, \alpha)$ constant protocol

時間発展ルール $$\mathbb{P}(t+1) = T^{\alpha(t)}\,\mathbb{P}(t)$$
$(t=1,\cdots,N-1)$

きもち





道の確率 (せんい)
$$J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = T^{\alpha(0)}_{x(0)\to x(1)} \cdots T^{\alpha(t)}_{x(t)\to x(t+1)} \cdots T^{\alpha(N-1)}_{x(N-1)\to x(N)}$$

前と同じこと
$$\langle F\rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to} := \sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]\, F[\hat{x}]$$

これも導入
$$\langle F\rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to y} := \frac{\sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}\, F[\hat{x}]}{\sum_{\hat{x}} P_{x(0)}(0)\, J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]\, \delta_{x(N),y}}$$

終わりを指定　　$= P_y(N)$

変な記号　　きかく化.

$\langle F\rangle^{\hat{\alpha}}_{x\to}$, $\langle F\rangle^{\hat{\alpha}}_{x\to y}$ も同様

§ 準静操作の極限

参照プロトコル $a(s)$ $s\in[0,1]$

$\alpha(t)=a\left(\frac{t}{N}\right)$ とおいて N を大きく.

仮定 $\exists n, \mu>0$ s.t. $\left\{\left((T^{\alpha})^{n}\right)_{xy}\geq\mu \text{ for } \forall\alpha\right\}$

定理 断熱定理（準静） 初期分布を $\mathbb{P}(0)=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(0)}$ とえらぶ（$\boxed{T^{\alpha}\text{の定常状態 } \bar{\mathbb{P}}^{\alpha}}$）（$\mathbb{P}(t+1)=T^{\alpha(t)}\mathbb{P}(t)$）

$t=1,\cdots,T$ について $\mathbb{P}(t)=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}+O\left(\frac{1}{N}\right)$ である.

ほぼ定常

略証）一般に $\mathbb{P}(t)=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}+\mathbb{Q}(t)$ とかく. $\sum\mathbb{Q}(t)=0$

また $M(t):=T^{\alpha(t+n-1)}\cdots T^{\alpha(t)}=\left(T^{\alpha(t)}\right)^{m}+\Delta M$

$\Delta M = O\left(\frac{1}{N}\right)$

$$\mathbb{P}(t+n)=M(t)\{\underbrace{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}+\mathbb{Q}(t)}_{=\mathbb{P}(t)}\}$$

$$=\underbrace{\left(T^{\alpha(t)}\right)^{m}\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}}_{=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}}+\left(T^{\alpha(t)}\right)^{m}\mathbb{Q}(t)+\Delta M\,\mathbb{P}(t)$$

$$=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t+n)}+\underbrace{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}-\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t+n)}+\left(T^{\alpha(t)}\right)^{m}\mathbb{Q}(t)+\Delta M\,\mathbb{P}(t)}_{\mathbb{Q}(t+n)}$$

$$\|\mathbb{Q}(t+n)\|_1\leq\|\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}-\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t+n)}\|_1+\|\Delta M\,\mathbb{P}(t)\|_1+\|\left(T^{\alpha(t)}\right)^{m}\mathbb{Q}(t)\|_1$$

$$\leq\frac{A}{N}+(1-\mu\Omega)\|\mathbb{Q}(t)\|_1 \quad \leftarrow \text{Lemma}$$

A は何らかのファクター

$$\|\varepsilon(t)\|_1 \leqq \frac{A}{\mu\Omega N}$$ とすると.

$$\|\varepsilon(t+n)\|_1 \leqq \frac{A}{N} + (1-\mu\Omega)\frac{A}{\mu\Omega N} = \frac{A}{\mu\Omega N}$$ //

Part 2. 一般論から導びかれる熱力学的構造.

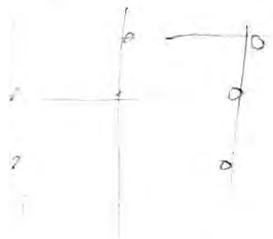
〈典型的な物理系〉

§ モデル

・深いポテンシャルの谷のあいだのブラウン運動

x: 谷の名前

・こういうものの多粒子系 (格子ガス)



格子点が谷に対応

各々の格子点 j に
粒子がいる $\eta_j=1$
いない $\eta_j=0$

占有状況

$$x=(\eta_1,\cdots,\eta_N)\in\{0,1\}^N$$

・スピン系

同じ　$\sigma_j=\pm1$

$$x=(\sigma_1,\cdots,\sigma_N)\in\{-1,1\}^N$$

x は一般に系をメゾスコピックに記述する状態

注意 (Rem) x は「位置」のようなもの: 運動量は含まない.

$x=(r_1,\cdots,r_N,p_1,\cdots,p_N)$ のようなモデル化も むずかしい

相違点についてはときどき注意

momentum ありのモデル

§平衡環境での Markov chain

各々の $x \in S$ に エネルギー H_x が対応.（正しくは自由エネルギー）

β での平衡状態の確率分布 P^{eq}

$$\boxed{p^{eq}_x = \frac{e^{-\beta H_x}}{Z(\beta)}} = e^{\beta(F_{eq} - H_x)}$$

$$F_{eq}(\beta) = -\frac{1}{\beta}\log Z(\beta)$$

平衡ダイナミクスの条件

- 一意的な定常分布 P が P^{eq}
- 詳細つり合いの条件をみたす ← 物理的要請（Onsager の相反関係）

$$p^{eq}_x \tau_{x\to y} = p^{eq}_y \tau_{y\to x}$$

$$\boxed{e^{-\beta H_x} \tau_{x\to y} = e^{-\beta H_y} \tau_{y\to x}}$$

例

この場合なら.

$$\tau_{x\to y} = c(x,y)\, e^{\beta H_x} \quad x \neq y \quad (\tau_{x\to x} \text{ は和が } 1 \text{ になるように})$$

（Krammers 型）

$$c(x,y) = c(y,x) \geq 0$$

β の和つまく

$(V_0 - H_x)$ のぼるために $e^{-\beta(V_0 - H_x)} = e^{-\beta V_0}\, e^{\beta H_x}$

他にも いろいろ $\tau_{x\to y} = c(x,y)\, e^{\frac{\beta}{2}(H_x - H_y)}$

非平衡環境については すこしずつ.

§ Shannonエントロピーを用いることについて

$S(\mathbb{P})$は情報理論の観点から自然・有用なエントロピー

↓

熱統計物理でもそうか？ $\xrightarrow{\text{よくわからない}}$ そうとは限らない。 非Shannon的な世界も しかし わかりにくい!

平衡状態の場合 (以下の意味でのShannonは有用)

マクロ系の平衡状態 → エネルギー U で指定 → 熱力学的エントロピー $S_{TD}(U)$

$S_{TD}(U)$の統計力学的な求め方

H_x が given $\longrightarrow$ $F(\beta) = -\frac{1}{\beta}\log\sum_x e^{-\beta H_x}$

$$S_{TD}(U) := \min_{\tilde\beta} \tilde\beta\{U - F(\tilde\beta)\} = \underset{\text{minを実現する}\beta}{\beta}\{U - F(\beta)\}$$

$\mathbb{P}$がマクロ系のへーこーじょーたい

熱力学的エントロピー $S_{TD}(\mathbb{P}) := S_{TD}(\langle H\rangle_{\mathbb{P}})$

特に $\mathbb{P}^{eq}_x = \dfrac{e^{-\beta H_x}}{Z(\beta)}$ カノニカル分布

$$S(\mathbb{P}^{eq}) = S_{TD}(\mathbb{P}^{eq})$$

一般には

$$S(\mathbb{P}) \leq S_{TD}(\mathbb{P})$$

→ 同じ$\langle H\rangle_{\mathbb{P}}$ (つまり同じS_{TD}) をもつ$\mathbb{P}$の中で$S(\mathbb{P})$を最大化するのが$\mathbb{P}^{eq}$.

$$\because\ D(\mathbb{P}|\mathbb{P}^{eq}_{\tilde\beta}) = \sum_x P_x \log\frac{P_x Z(\tilde\beta)}{e^{-\tilde\beta H_x}}$$

$$= -S(\mathbb{P}) + \log Z(\tilde\beta) + \tilde\beta\langle H\rangle_{\mathbb{P}} \geq 0$$

$$\therefore\ S(\mathbb{P}) \leq \tilde\beta\{\langle H\rangle_{\mathbb{P}} - F(\tilde\beta)\} \quad \text{for } \forall\tilde\beta.$$

〈定常状態への接近〉

§ 一般論

↙ α以下一定 略

収束ぐりの仮定をみたす $T_{\text{ストク}}$ (定常)

任意の $\mathbb{P}(0)$ に対して $\mathbb{P}(t) \xrightarrow[t \to \infty]{} \overline{\mathbb{P}}$

また $D(\mathbb{P} | \overline{\mathbb{P}}) \geqq D(T\mathbb{P} | T\overline{\mathbb{P}})$
$\overset{\shortparallel}{\overline{\mathbb{P}}}$

$\mathcal{F}(\mathbb{P}) := D(\mathbb{P} | \overline{\mathbb{P}})$ とすると

$\mathcal{F}(\mathbb{P}(t)) = D(\mathbb{P}(t) | \overline{\mathbb{P}})$ は $\quad \mathcal{F}(\mathbb{P}(t)) \geqq \mathcal{F}(\mathbb{P}(t+1))$ をみたす

つまり $\mathcal{F}(\mathbb{P}(t))$ は単調減少して $\mathcal{F}(\mathbb{P}(t)) \downarrow 0$ as $t \to \infty$
(H-theorem)

一般に $\overline{p}_x = e^{-\phi_x}$ とおく $\quad \phi_x = -\log \overline{p}_x$

$$\mathcal{F}(\mathbb{P}) = \sum_x p_x \log \frac{p_x}{\overline{p}_x} = \langle \phi \rangle_{\mathbb{P}} - S(\mathbb{P}) \geqq 0$$

$\mathcal{F}(\mathbb{P})$ を最小にする唯一の分布が $\overline{\mathbb{P}}$, $\overset{=0}{\mathcal{F}(\overline{\mathbb{P}})=0}$

$\boxed{\text{ねつりきがく かんすー?}}$

§ $\overset{\text{ガイナミクス}}{\text{ハーミニー}}$ の場合 → (see p2-2)

$$\overline{p}_x = e^{\beta(F - H_x)} \quad \therefore \phi_x = \beta H_x - F)$$

$$\mathcal{F}(\mathbb{P}) = \beta \langle H \rangle_{\mathbb{P}} - \beta F - S(\mathbb{P})$$

$$= \beta \{ F(\mathbb{P}) - F \}$$

$\quad \because \langle H \rangle_{\mathbb{P}} - \frac{1}{\beta} S(\mathbb{P})$

自由エネルギー最小原理

〈外界からの操作と「第2法則」〉

§設定と一般的結果

protocol $\underline{\alpha} = (\alpha(0), \cdots, \alpha(T-1))$, $\mathbb{P}(t+1) = T^{\alpha(t)}\mathbb{P}(t)$

また $T^\alpha \bar{\mathbb{P}}^\alpha = \bar{\mathbb{P}}^\alpha$ $\quad \bar{P}^\alpha_x = e^{-\phi^\alpha_x}$

$$D(\mathbb{P}(t) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}) \geq D(T^{\alpha(t)}\mathbb{P}(t) | T^{\alpha(t)}\bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)})$$
$$= D(\mathbb{P}(t+1) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)})$$

$\therefore$

$$\langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t)} - S(\mathbb{P}(t)) \geq \langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - S(\mathbb{P}(t+1))$$

or

☆ $$\boxed{S(\mathbb{P}(t+1)) - S(\mathbb{P}(t)) \geq \langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t)}}$$

準静的な極 $\quad \mathbb{P}(0) = \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(0)}$ として

$$\mathbb{P}(t) - \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)} = O(\tfrac{1}{N}) \Rightarrow D(\mathbb{P}(t) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}) = O(\tfrac{1}{N^2})$$
$$\langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t)} - S(\mathbb{P}(t)) = O(\tfrac{1}{N^2})$$
$$\mathbb{P}(t+1) - \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)} = O(\tfrac{1}{T}) \Rightarrow D(\mathbb{P}(t+1) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(t)}) = O(\tfrac{1}{N^2})$$
$$\langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - S(\mathbb{P}(t+1)) = O(\tfrac{1}{N^2})$$

$\therefore$

$$\boxed{S(\mathbb{P}(t+1)) - S(\mathbb{P}(t)) = \langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle \phi^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t)} + O(\tfrac{1}{N^2})}$$

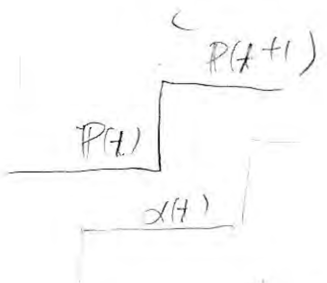
§Clausius型の関係式

㊍をたしあげる　$t=0,\dots,N-1$まで

$$S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0)) \geq \sum_{t=0}^{N-1}\left\{\langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t)}\right\}$$

↓

α φはかわらず状態がかわる



準静.

$$S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0)) = \sum_{t=0}^{N-1}\left\{\langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t)}\right\} + \underbrace{O\left(\tfrac{1}{N}\right)}_{N\to\infty\text{で消える.}}$$

$N\times O\left(\frac{1}{N^2}\right)$

各々の $T^{\alpha}_{x\to y}$ が平衡のせいりつの場合（ハーニーもづきさくの設定）

$$\phi^{\alpha}_{x} = \beta\left(H^{\alpha}_{x} - F^{\alpha}(\beta)\right)$$

右辺の量

$$\langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t)} = \beta(t)\left\{\langle H^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t+1)} - \langle H^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t)}\right\}$$

$$= -\beta(t)\,\Delta Q(t)$$

↳ 熱浴が吸収した熱 $t\to t+1$で

よって
$$S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0)) \geq -\sum_{t=0}^{T-1}\beta(t)\,\Delta Q(t) \quad \text{Clausius ineq.}$$

準静 →
$$S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0)) = -\sum_{t=0}^{T-1}\beta(t)\,\Delta Q(t) + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Clausius rel.}$$

$\mathbb{P}^{\alpha(N)}_{\mathrm{eq}}$　$\mathbb{P}^{\alpha(0)}$　$\mathbb{P}_0 = \mathbb{P}^{\alpha}$

（S_{TD}との関連 ineqについて.. $S_{TD}(\alpha') - S_{TD}(\alpha) \geq S(\ ) - S \geq$ ）

§Kelvin型の関係式

同じ関係の和のまとめ方をかえる.

$$\left\langle \phi^{\alpha(N-1)} \right\rangle_{\mathbb{P}(T)} - \sum_{t=1}^{N-1} \left\{ \left\langle \phi^{\alpha(t)} \right\rangle_{\mathbb{P}(t)} - \left\langle \phi^{\alpha(t-1)} \right\rangle_{\mathbb{P}(t)} \right\} - \left\langle \phi^{\alpha(0)} \right\rangle_{\mathbb{P}(0)}$$

$$\leq S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0))$$

$$\therefore \sum_{t=1}^{N-1} \left\langle \phi^{\alpha(t)} - \phi^{\alpha(t-1)} \right\rangle_{\mathbb{P}(t)} \geq \left\{ \left\langle \phi^{\alpha(N-1)} \right\rangle_{\mathbb{P}(T)} - S(\mathbb{P}(T)) \right\}$$

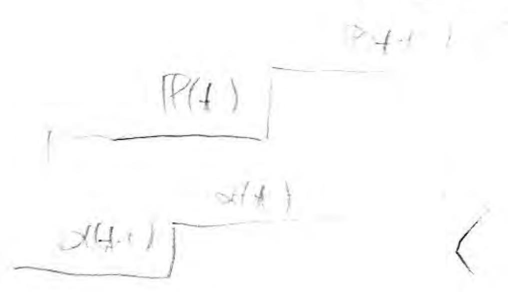
$$- \left\{ \left\langle \phi^{\alpha(0)} \right\rangle_{\mathbb{P}(0)} - S(\mathbb{P}(0)) \right\}$$

$$= \underbrace{D(\mathbb{P}(T) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(N-1)})}_{\geq 0} - \underbrace{D(\mathbb{P}(0) | \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(0)})}_{ゼロ}$$

$\mathbb{P}(0) = \bar{\mathbb{P}}^{\alpha(0)}$ と選ぶ

$$\therefore \boxed{\sum_{t=1}^{N-1} \left\langle \phi^{\alpha(t)} - \phi^{\alpha(t-1)} \right\rangle_{\mathbb{P}(t)} \begin{cases} \geq 0 \\ = O\left(\frac{1}{N}\right) \end{cases}}$$

収束になるように α が動く。



NO 2-8

DATE

ハーニー ダイナミクス $\Phi_x^\alpha = \beta(H_x^\alpha - F_{eq}^\alpha(\beta))$ ただし βは一定

$$\langle \Phi^{\alpha(t)} - \Phi^{\alpha(t-1)} \rangle_{P(t)} = \beta \langle H^{\alpha(t)} - H^{\alpha(t-1)} \rangle_{P(t)}$$
$$- \beta\{F^{\alpha(t)}(\beta) - F^{\alpha(t-1)}(\beta)\}$$

エントロピーとながし 非平衡不用

$\Delta W(t)$ t-1→t で H のへんかのため に系にしたしごと

$$\therefore \sum_{t=1}^{N-1} \Delta W(t) \geq \beta(F_{eq}^{\alpha(N)}(\beta) - F_{eq}^{\alpha(0)}(\beta))$$
$$= F_{eq}^{\alpha(N)}(\beta) - F_{eq}^{\alpha(0)}(\beta) + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

Kelvin, 最小しごとの原理

§拡張熱力学? 一般のダイナミクス

$$\Phi_x^\alpha = \mathcal{H}_x^\alpha - \mathcal{F}^\alpha$$

$$S(P(N)) - S(P(0)) \begin{cases} \geq - \sum_{t=0}^{N} \Delta\Theta(t) \\ = - \sum_{t=0}^{N} \Delta\Theta(t) + O\left(\frac{1}{N}\right) \end{cases} \text{一般化熱}$$

$\left(\Delta\Theta(t) = \langle \mathcal{H}^{\alpha(t)} \rangle_{P(t)} - \langle \mathcal{H}^{\alpha(t)} \rangle_{P(t+1)} \right)$

$$\sum_{t=1}^{N-1} \Delta W(t) \begin{cases} \geq \mathcal{F}^{\alpha(N)} - \mathcal{F}^{\alpha(0)} \\ = \mathcal{F}^{\alpha(N)} - \mathcal{F}^{\alpha(0)} + O\left(\frac{1}{N}\right) \end{cases}$$

$\Delta W(t) = \langle \mathcal{H}^{\alpha(t)} - \mathcal{H}^{\alpha(t-1)} \rangle_{P(t)}$ 一般化しごと

数学的には自然

しかし、Φ_x^αは不明、$\Delta\Theta$やΔWは測定可能な量とはかぎらない

〈道による記述と時間反転〉

§ エントロピー生成

新たな条件 $\tau^\alpha_{x\to y}>0 \iff \tau^\alpha_{y\to x}>0$

どちら向きもいける 自然

注) 運動量が入っていると必ずしもよくない

$\vec{p} \to -\vec{p}$ 時間反転

ページの下に

$$x=(r_1,\dots,r_N;p_1,\dots,p_N)\to x^*=(r_1,\dots,r_N,-p_1,\dots,-p_N)$$

$$\tau_{x\to y}>0 \iff \tau_{y^*\to x^*}>0$$

で定めれば

$$e^{\theta_{x\to y}}=\frac{\tau_{x\to y}}{\tau_{y^*\to x^*}}$$

$$e^{\theta^\alpha_{x\to y}}=\frac{\tau^\alpha_{x\to y}}{\tau^\alpha_{y\to x}}$$

より $\theta_{x\to y}$を定義

x→yに伴う熱浴での エントロピー生成

$$\theta^\alpha_{x\to y}=-\theta^\alpha_{y\to x}$$

例は、equil dynamics see p2-2

$$e^{-\beta H^\alpha_x}\tau^\alpha_{x\to y}=e^{-\beta H^\alpha_y}\tau^\alpha_{y\to x}\quad(\text{det. bal})$$

$$\frac{\tau^\alpha_{x\to y}}{\tau^\alpha_{y\to x}}=e^{\beta(H^\alpha_x-H^\alpha_y)}$$

$$\theta^\alpha_{x\to y}=\beta(H^\alpha_x-H^\alpha_y)$$

系から熱浴までの熱の流入

熱浴までのエントロピー増加

大事

$$\boxed{e^{-\theta^\alpha_{x\to y}}\tau^\alpha_{x\to y}=\tau^\alpha_{y\to x}}$$

§ 道の遷移確率の対称性

protocol $\hat{\alpha} = (\alpha(0), \cdots, \alpha(N-1))$, path $\hat{x} = (x(0), \cdots, x(N))$

$$J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = T^{\alpha(0)}_{x(0)\to x(1)} \cdots T^{\alpha(T-1)}_{x(T-1)\to x(N)}$$

$$\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \sum_{t=0}^{N-1} \theta^{\alpha(t)}_{x(t)\to x(t+1)}$$

道 $\hat{x}$ 全体でのエントロピー生成

$$e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = e^{-\theta^{\alpha(0)}_{x(0)\to x(1)}} T^{\alpha(0)}_{x(0)\to x(1)} \cdot e^{-\theta^{\alpha(N-1)}_{x(T-1)\to x(T)}} T^{\alpha(T-1)}_{x(T-1)\to x(N)}$$

$$= T^{\alpha(0)}_{x(1)\to x(0)} T^{\alpha(1)}_{x(2)\to x(1)} \cdots T^{\alpha(t)}_{x(t+1)\to x(t)} \cdots T^{\alpha(N-1)}_{x(T)\to x(N-1)}$$

$$= T^{\alpha(N-1)}_{x(N)\to x(N-1)} T^{\alpha(N-2)}_{x(N-1)\to x(N-2)} \cdots T^{\alpha(0)}_{x(1)\to x(0)}$$

$$= J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

→ 逆向きの道・歴史

ただし $\hat{x}^\dagger := (x(N), x(N-1), \cdots, x(0))$, $x^\dagger(t) = x(N-t)$

逆向きのプロトコル $\hat{\alpha}^\dagger := (\alpha(N-1), \alpha(N-2), \cdots, \alpha(0))$, $\alpha^\dagger(t) = \alpha(N-1-t)$

$$\boxed{e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]}$$

ちなみに $\Theta^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger] = -\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]$

→ See p2-2

§ 定常な平衡ダイナミクスの可逆性

α 一定 → ~~θ~~ $e^{-\beta H_x} T_{x\to y} = e^{-\beta H_y} T_{y\to x}$

$$\Theta_{x\to y} = \beta(H_x - H_y)$$

$$\Theta[\hat{x}] = \sum_{t=0}^{N-1} \beta(H_{x(t)} - H_{x(t+1)})$$

$$= \beta(H_{x(0)} - H_{x(N)})$$

基本の対称性

$$e^{-\beta(H_{x(0)} - H_{x(N)})} J[\hat{x}] = J[\hat{x}^\dagger]$$

∴

$$e^{-\beta H_{x(0)}} J[\hat{x}] = e^{-\beta H_{x(N)}} J[\hat{x}^\dagger]$$

道についての detailed balance
たせんりかくつ

$$p^{eq}_x = \frac{e^{-\beta H_x}}{Z(\beta)}$$

$x^\dagger(0)$

$$p^{eq}_{x(0)} J[\hat{x}] = p^{eq}_{x(N)} J[\hat{x}^\dagger]$$

$F^\dagger$ の定ギ (F の時間反転)

→ $F^\dagger[\hat{x}^\dagger]$
 ‖

∴ にんいの $F[\hat{x}]$ について

$$\sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x(0)} J[\hat{x}] F[\hat{x}] = \sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x^\dagger(0)} J[\hat{x}^\dagger] F[\hat{x}]$$

$$= \sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x(0)} J[\hat{x}] F^\dagger[\hat{x}]$$

∴

$$\langle F \rangle^{eq}_{\mathrm{per}\to} = \langle F^\dagger \rangle^{eq}_{\mathrm{per}\to}$$

$$F^\dagger[\hat{x}^\dagger] = F[\hat{x}] \quad \text{or} \quad F^\dagger[\hat{x}] = F[\hat{x}^\dagger]$$

$F^\dagger$ Fの時間反転

また

$$\mathcal{J}[\hat{x}] = \frac{p^{eq}_{x(t_N)}}{p^{eq}_{x(0)}} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger] = \frac{p^{eq}_{x^\dagger(0)}}{p^{eq}_{x^\dagger(t_N)}} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

$$\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x} \mathcal{J}[\hat{x}] F[\hat{x}] = \cancel{\sum_{x}} \delta_{x^\dagger(t_N),x}$$

$$= \sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x^\dagger(0)} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger] \delta_{x^\dagger(t_N),x} \frac{F[\hat{x}]}{p^{eq}_{x(t_N)}}$$

$$\stackrel{\text{II}}{=} \frac{\sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x^\dagger(0)} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger] \delta_{x^\dagger(t_N),x} F^\dagger[\hat{x}^\dagger]}{p^{eq}_{x}}$$

$$\sum_{\hat{x}} p^{eq}_{x^\dagger(0)} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger] \delta_{x^\dagger(t_N),x}$$

$\therefore$

$$\langle F \rangle^{eq}_{x\to} = \langle F^\dagger \rangle^{eq}_{P_{eq}\to x}$$

同様にして

$$\langle F \rangle^{eq}_{x\to y} = \langle F^\dagger \rangle^{eq}_{y\to x} \text{ も.}$$

Rem. momentum あり

$$\langle F \rangle^{eq}_{x^*\to} = \langle F^\dagger \rangle^{eq}_{P_{eq}\to x}$$

$$\langle F \rangle^{eq}_{x\to y} = \langle F^\dagger \rangle^{eq}_{y^*\to x^*}$$

§ 一般の定常ダイナミクスにおける Crooks のゆらぎの定理

☑ α 一定　$T_{x\to y}$
・$\bar{P}$ の存在.
・$T_{x\to y}>0 \Leftrightarrow T_{y\to x}>0$
のみを仮定

$$\tilde{\Theta}[\hat{x}] := \Theta[\hat{x}] + \log \bar{P}_{x(0)} - \log \bar{P}_{x(\tau_N)}$$

$\tilde{\Theta}[\hat{x}^\dagger] = -\tilde{\Theta}[\hat{x}]$

$\bar{P}$ から始まる
からのかぎりで.

$$e^{-\Theta[\hat{x}]} J[\hat{x}] = J[\hat{x}^\dagger]$$

$$e^{-\Theta[\hat{x}]} \frac{\bar{P}_{x(\tau_N)}}{\bar{P}_{x(0)}} \bar{P}_{x(0)} J[\hat{x}] = \bar{P}_{x(0)} J[\hat{x}^\dagger]$$

$$e^{-\tilde{\Theta}[\hat{x}]} P[\hat{x}] = P[\hat{x}^\dagger]$$

$\hat{x}$ について足す　$\langle e^{-\tilde{\Theta}} \rangle_{\bar{P}\to} = 1$

$\chi[\text{true}]=1$
$\chi[\text{false}]=0$

さらに $P(\theta) := \sum_{\hat{x}} P[\hat{x}]\, \chi[\tilde{\Theta}[\hat{x}] = \theta]$

$$\sum_{\hat{x}} e^{-\tilde{\Theta}[\hat{x}]} P[\hat{x}]\, \chi[\tilde{\Theta}[\hat{x}] - \theta]$$
$$= \sum_{\hat{x}^\dagger} P[\hat{x}^\dagger]\, \chi[\tilde{\Theta}[\hat{x}^\dagger] + \theta]$$

$$\boxed{e^{-\theta} P(\theta) = P(-\theta)}$$

一般の定常状態における
ゆらぎの定理

「全エントロピー生成」$\tilde{\Theta}$ の揺らぎに強い(普遍的できれいな不等式を)制限

Θ 正が大きいが、Θ 負もある

もし $P(\Theta) \propto e^{-a(\Theta-b)^2}$ なら $4ab=1$

⇓

平均値と揺らぎが独立でない!!

平衡の定常ダイナミクス $\tilde{\Theta}[\vec{x}] = 0$ for $\forall \vec{x}$

よって(もちろん) $\langle \tilde{\Theta} \rangle_{P\to} = 0$

Rem

逆に $\langle \tilde{\Theta} \rangle_{P\to} = 0$ となるのは平衡定常ダイナミクスのみ

(と思う)

∵ Jensen

§一般の過程における全エントロピー生成

$\hat{\alpha}$：任意のプロトコル　　$\tau^{\alpha}_{x\to y} > 0 \iff \tau^{\alpha}_{y\to x} > 0$ のみを仮定.

任意の初期分布 $\mathbb{P}(0) \xrightarrow{\hat{\alpha}} \mathbb{P}(T)$

$$\tilde{\Theta}^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] + \log P_{x(0)}(0) - \log P_{x(N)}(N)$$

$$\langle \tilde{\Theta}^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to} = \underbrace{\langle \Theta^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to}}_{\text{熱浴でのエントロピー増加（生成）}} + \underbrace{S(\mathbb{P}(N)) - S(\mathbb{P}(0))}_{\text{系のエントロピーの増加}}$$

全エントロピー生成

（特にヘーニーダイナミクス
$$\Theta^{\alpha(t)}_{x(t)\to x(t+1)} = \beta(t)(H^{\alpha(t)}_{x(t)} - H^{\alpha(t)}_{x(t+1)})$$

$$\langle \Theta^{\alpha(t)} \rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to} = \beta(t)\{\langle H^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t)} - \langle H^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}(t+1)}\}$$
$$= \beta(t)\Delta Q(t)$$

よって $\langle \Theta^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}}_{\mathbb{P}(0)\to} = \sum_{t=0}^{N-1} \beta(t)\Delta Q(t)$ ）

基本の対称性
$$e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

$$\underbrace{e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} \frac{P^{N}_{x(N)}(N)}{P_{x(0)}(0)}}_{e^{-\tilde{\Theta}^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]}} \underbrace{P_{x(0)}(0) J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]}_{\mathcal{P}_F[\hat{x}]} = \underbrace{P_{x(N)}(N) J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]}_{\mathcal{P}_R[\hat{x}^\dagger]}$$

$\sum_{\hat{x}}$ ↓ $\sum_{\hat{x}}$

$$\left\langle e^{-\tilde{\hat{H}}^{\hat{x}}} \right\rangle_{P(0)\to} = 1$$

普遍的な
不思議な等式
$\tilde{\hat{H}}^{\hat{x}}$ の分布に強い制限

⇓ Jensen

$$1 = \left\langle e^{-\tilde{\hat{H}}^{\hat{x}}} \right\rangle_{P(0)\to} \geq \exp\left[-\left\langle \tilde{\hat{H}}^{\hat{x}} \right\rangle_{P(0)\to} \right]$$

$$\therefore \left\langle \tilde{\hat{H}}^{\hat{x}} \right\rangle_{P(0)\to} \geq 0$$

(※) 全エントロピー生成の期待値は非負

(ヘーニー dynamics $\sum_{t=0}^{N^{\varphi}-1} \beta(t)\, \Delta Q(t) + S(P(t)) - S(P(0)) \geq 0$
Clausius ineq. (前にだした))

また $e^{\tilde{\hat{H}}^{\hat{x}}[\hat{x}]}$

$$\boxed{D(P_F \mid P_R) := \sum_{\hat{x}} P_F[\hat{x}] \log \frac{P_F[\hat{x}]}{P_R[\hat{x}^{\dagger}]} = \left\langle \tilde{\hat{H}}^{\hat{x}} \right\rangle_{P(0)\to}}$$

全エントロピー生成 ← マクロにみた「不可逆性」の尺度
(ヘーニーなら，Clausius等式の破れ具合)

‖

P_F と P_R の「キョリ」 ← ミクロにみた「不可逆性」の尺度

どんどんでかくなるものがでかい

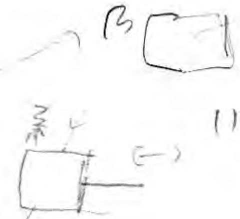
Rem. (※)は一種の一般化第2法則． 前に relative entropy から導びいた一般化第2法則との関係？

ここは，det. bal. dyn においてのみ等しい
↓
ほぼ eq. のみ

(2つの数学的に異なる一般化第2法則)
前のやつの方がつよい．(ML-ここだと ここらは

Part 3 等温平衡環境下での操作.

§設定



？α一定する いっぱい ハーミーに

β一定のもとで 系と (—) ばいばいする パラメーターを制御 特に $H^{\alpha(t)}$

$$\hat{\alpha} = (\alpha(0), \cdots, \alpha(T-1)), \qquad \mathbb{P}(t+1) = T^{\alpha(t)} \mathbb{P}(t)$$

$$e^{-\beta H^{\alpha}_x} T^{\alpha}_{x\to y} = e^{-\beta H^{\alpha}_y} T^{\alpha}_{y\to x}$$ 　$\boxed{\text{平衡ダイナミクス}}$

see p 2-2

$$\therefore \quad \Theta^{\alpha}_{x\to y} = \beta (H^{\alpha}_x - H^{\alpha}_y)$$

ここは一定

§ no pumping theorem / Rahav, Horowitz, Jarzynski
Chernyak, Sinitsyn,
Maes, Netočný, Thomas

$$P_x(t+1) = \sum_y P_y(t)\, T^{\alpha(t)}_{y\to x}$$

確率の流れ $$J^{p}_{x\to y}(t) = P_x(t)\, T^{\alpha(t)}_{x\to y} - P_y(t)\, T^{\alpha(t)}_{y\to x}$$

長時間平均 $$\bar{J}_{x\to y} := \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{t=0}^{N-1} J^{p}_{x\to y}(t)$$

(例) ややこしい規則で

$\alpha(t)$をうまく工夫して (周期的にうごかす)

てきとーな パリ について $\bar{J}_{x\to y} \neq 0$ と できるか？

しかし feed back 0ろ!!

うまくいくなら stochastic pump. (生物での輸送…)

↳ うまくいく例はある.

• 上人下の範囲のルールについて no go theorem を示す

$\tau^0_{x\to y}$ あるハミ系のせんいかくりつ det. bal. $\frac{e^{-\beta H^0_x}}{Z}$ が ~~ム~~ ていじょう分布

$$\tau^\alpha_{x\to y} = \begin{cases} \lambda^\alpha_x \tau^0_{x\to y} & , x \neq y \\ 1 - \sum_{y(\neq x)} \lambda^\alpha_x \tau^0_{x\to y} , & x = y \end{cases}$$

と書けるせんいかくりつだけを考える　αをうごかす

例. $\tau^{\alpha}_{x\to y}{}^{x\neq y} = C(x,y)\, e^{\beta H^\alpha_x}$

こちらはかえず　H^α_x のみをいろいろにかえる

谷の深さをうまく制御する
流れを ~~つくる~~ はできるか? → ダメという定理

<u>定理</u>　極限 $q_x = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{t=0}^{N-1} P_x(t)\, \lambda^{\alpha(t)}_x$ が存在するなら

にんいの $x \neq y$ について $J_{x,y} = 0$

流れをつくるには $C(x,y)$ をほうもかえるひつようある

証)

$$J_{x\to y}(t) = P_x(t)\lambda_x^{\alpha(t)}\tau^0_{x\to y} - P_y(t)\lambda_y^{\alpha(t)}\tau^0_{y\to x}$$

$$\bar{J}_{x\to y} = q_x\tau^0_{x\to y} - q_y\tau^0_{y\to x} \quad ①$$

また $P_x(T) - P_x(0) = -\sum_{t=0}^{N-1}\sum_{y(\neq x)} J^p_{x\to y}(t)$ れんぞくの式

$$\therefore \sum_{y(\neq x)} \bar{J}_{x\to y} = 0 \quad ②$$

①, ②

$$q_x\underbrace{\left(\sum_{y(\neq x)}\tau^0_{x\to y}\right)}_{=1-\tau^0_{x\to x}} - \sum_{y(\neq x)} q_y\tau^0_{y\to x} = 0$$

$$\therefore q_x = \sum_y q_y\tau_{y\to x} \iff T^0 q = q$$

T^0の固有値1の固有ベクトル

$$q_x = \text{const}\, e^{-\beta H_x^0}$$

$$\bar{J}_{x\to y} = \text{const}\left(e^{-\beta H_x^0}\tau^0_{x\to y} - e^{-\beta H_y^0}\tau^0_{y\to x}\right)$$

$$= 0$$

//

§ Jarzynski 等式

β : 一定　　$\hat{\alpha} = (\alpha(0), \cdots, \alpha(N-1))$，$\alpha(0) = \alpha$，$\alpha(N-1) = \alpha'$

$$\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \sum_{t=0}^{N-1} \beta \{ H^{\alpha(t)}_{x(t)} - H^{\alpha(t)}_{x(t+1)} \}$$

$$= \beta H^{\alpha(0)}_{x(0)} - \beta \sum_{t=1}^{N-1} \{ H^{\alpha(t-1)}_{x(t)} - H^{\alpha(t)}_{x(t)} \} - \beta H^{\alpha(N-1)}_{x(N)}$$

$$= \beta H^{\alpha(0)}_{x(0)} - \beta H^{\alpha(N)}_{x(N)} + \beta \sum_{t=1}^{N-1} \{ H^{\alpha(t)}_{x(t)} - H^{\alpha(t-1)}_{x(t)} \}$$

状態は $x(t)$ に固定し $H^{\alpha(t-1)} \to H^{\alpha(t)}$ とするためのエネルギー

!!

$W^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]$ 道 $\hat{x}$ において外からした仕事.

基本の対称性

$$e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

$$e^{-\beta W^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] - \beta H^{\alpha(0)}_{x(0)}} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = e^{-\beta H^{\alpha(N)}_{x^\dagger(0)}} J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

$$e^{-\beta W^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} \frac{e^{-\beta H^{\alpha(0)}_{x(0)}}}{Z_\alpha} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \frac{Z_{\alpha'}}{Z_\alpha} \frac{e^{-\beta H^{\alpha(T)}_{x^\dagger(0)}}}{Z_{\alpha'}} J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

$\bar{p}^{eq,\alpha}_{x(0)} = p^{eq\,\alpha}_{x(0)}$

$$\left\langle e^{-\beta W^{\hat{\alpha}}} \right\rangle^{\hat{\alpha}}_{p^{eq,\alpha} \to} = e^{\beta(F^{\alpha}_{eq}(\beta) - F^{\alpha'}_{eq}(\beta))}$$

Jarzynski eq.

or $\left\langle e^{-\beta W^{\hat{\alpha}} + \beta(F^{\alpha'} - F^{\alpha})} \right\rangle = 1$

Jensen $e^{\beta(F_{eq}^{\alpha}-F_{eq}^{\alpha'})} = \langle e^{-\beta W^{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}}_{p^{eq,\alpha}_{\rightarrow}} \geq \exp[-\beta \langle W^{\alpha} \rangle^{\hat{\alpha}}_{p^{eq}_{\rightarrow}}]$

$\langle W^{\alpha} \rangle^{\hat{\alpha}}_{p^{eq,\alpha}_{\rightarrow}} \geq F_{eq}^{\alpha'}(\beta) - F_{eq}^{\alpha}(\beta)$ 最小仕事の原理

しかし，J-等式は等式！

- 仕事 W^{α} という観測量について，つりあって exactな関係
- どんなprotocolでもよい．系のじょーたいは へーこーから とおくてもいい
- それでも β の free energy $F_{eq}^{\alpha'}(\beta)$ がでる！

系の終状態 のおんどは まったく別でよい．

応用？ じっけん けーさんき

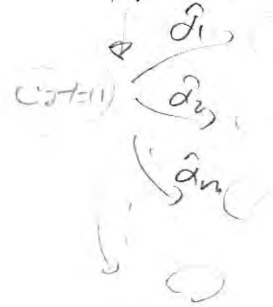
$e^{-\beta W}$ の へーきは たいへん

no free lunch

§ Jarzynski-Sagawa-Ueda 等式

これまで $\hat{a}$ きまったそーさ

じょーたい



結果に応じて
操作をかえる。
feedback

一見すると 第2法則が破られる

しごとが取り出せる $W<0$

$W \geq F - F = 0$ 最大しごとと むじゅん??

「答」 観測によって生じる 系とかんそく者の相互情報量 → 自由エネ → しごと。

等式、と不等式

- パラメター初期値 α 　初期分布 $P^{eq,\alpha}_{x(0)} = \dfrac{e^{-\beta H^{\alpha}_{x(0)}}}{Z^{\alpha}}$
- $t=0$のじょーたい を かんそく → $m=1,\dots,M$

  x 　 $P(x(0)\to m)$ （xだったとき mが えられるかくりつ）

  $$\sum_{m=1}^{M} P(x(0)\to m) = 1 \quad \text{for } \forall x(0)$$

  $$P(x(0)\to m) > 0 \quad \text{for } \forall x, m$$ ← ちょっと へんな仮定
- プロトコル $\hat{\alpha}_m$ を行なう 　 $\alpha_m(T-1) = \alpha'_m$

各々の m について

$$e^{-\beta W^{\hat{\alpha}_m}[\hat{x}]} \frac{e^{-\beta H^{\alpha}_{x(0)}}}{Z^{\alpha}} \mathcal{J}^{\hat{\alpha}_m}[\hat{x}] \frac{Z^{\alpha}}{Z^{\alpha'_m}} = \frac{e^{-\beta H^{\alpha'_m}_{x^\dagger(0)}}}{Z^{\alpha'_m}} \mathcal{J}^{\hat{\alpha}^\dagger_m}[\hat{x}^\dagger]$$

$= P_0(x(0))$

ここで $P_m := \sum_{x \in \mathcal{X}} P_0(x) P(x \to m)$

上式の両辺に P_m をかけて、$m, \hat{x}$ でたす

$$\text{右辺} = \sum_m P_m \sum_{\hat{x}} \frac{e}{Z} \mathcal{J} = \sum_m P_m = 1$$

$=1$

$$\text{左辺} = \sum_m \sum_{\hat{x}} e^{-\beta W^{\hat{\alpha}_m}[\hat{x}]} \frac{Z^{\alpha}}{Z^{\alpha'_m}} \frac{P_m}{P(x(0) \to m)} \times P_0(x(0)) P(x(0) \to m) \times \mathcal{J}^{\hat{\alpha}_m}[\hat{x}]$$

$(m, \hat{x})$ のかくりつ

$$= \left\langle e^{-\beta W^{\hat{\alpha}_m} + \beta (F^{\alpha'_m}_{eq} - F^{\alpha}_{eq}) + \log P_m - \log P(x(0) \to m)} \right\rangle$$

$$I_{x,m} := \log \frac{P(x \to m)}{P_m} \quad \text{とかくと}$$

$$\left\langle e^{-\beta W^{\hat{\alpha}_m} + \beta (F^{\alpha'_m}_{eq} - F^{\alpha}_{eq}) - I_{x,m}} \right\rangle = 1$$

J-S-U eq.

かんそくにかかわる情報

じっさい

$$\langle I_{x,m} \rangle = \sum_{x,m} P_0(x)\, P(x\to m)\, I_{x,m}$$

$$= \sum_{x,m} \underbrace{P_0(x)\, P(x\to m)}_{= P(x,m)} \log \frac{P(x_0\to m)}{P_m}$$

$$= \sum_{x,m} P(x,m) \log \frac{P(x,m)}{P_0(x)\, P_m}$$

x と m 相互情報量

(1)ものように Jensen から

$$\langle W \rangle \geq \langle F_{eq}^{\alpha m} \rangle - \cancel{Q} F_{eq}^{\alpha} - \frac{1}{\beta} \langle I_{x,m} \rangle$$

非正.

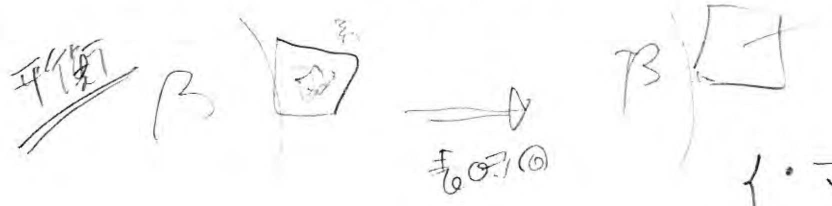
第2法則の制限がゆる~~まる~~ める

~~(=+~~ ある (等号成立もOK)

(REM. ここでは, $P(x \to m) \geq 0$ まで認められる)

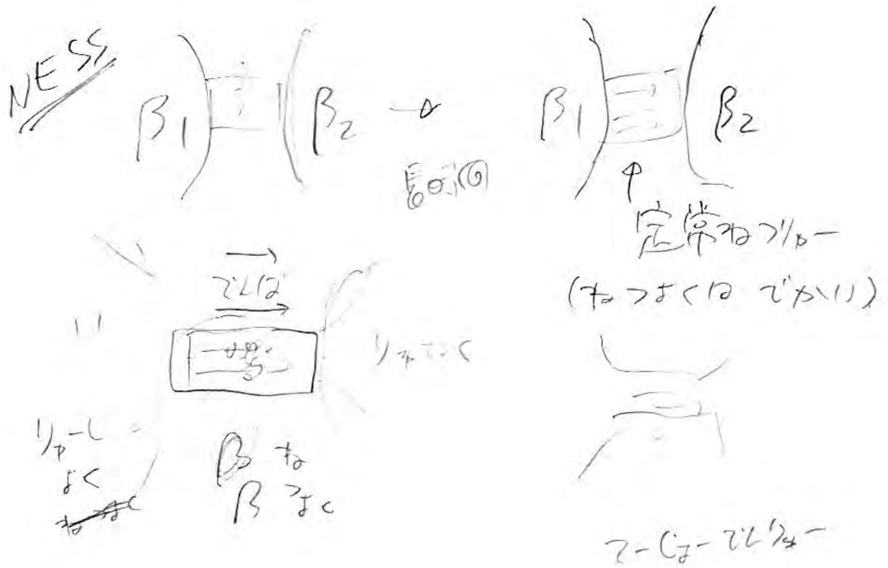
Part 4 非平衡定常状態 Nonequlibrium Steady States (NESS)

§平衡状態 と NESS



イクイリブリアム
マクロな パラメターのみで 指定

- ・マクロな時間変化なし
- ・マクロな流れなし



- ・マクロな時間変化なし
- ・マクロな流れあり

↓

- ・エネルギー流
- ・物質流

NESS: もっとも平衡に近い 非平衡

何らかの「統計力学」があるのでは??

磁場なし eq. $\dfrac{e^{-\beta \mathcal{H}_{int}}}{Z}$ → 磁場あり $\dfrac{e^{-\beta \mathcal{H}_{int} + \beta h M}}{Z'}$

$$\bar{P}_x = \frac{e^{-\beta H_x - \varepsilon \varphi_x}}{Z'}$$ みたいな ・・・

いいーこー度

NESSと(ねつよくでの)エントロピー生成

でんきでんどー

三

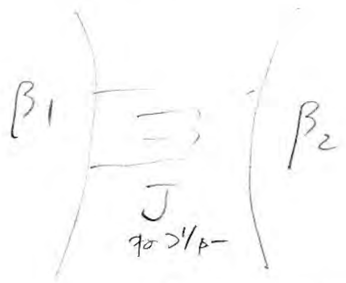
つねにJoule熱を発生
(しごとりつW)
↓
ねつよくが吸収

エントロピー増加 βW I (Pでんりゅう)

$I \propto E$

$W = RI^2 \propto E^2$

ねつでんどー



Δt のあいだに

$\Delta Q = J \Delta t$ が1から2へ

エントロピー増加

$-\beta_1 \Delta Q + \beta_2 \Delta Q = (\beta_2 - \beta_1) J \Delta t$

正

$J \propto (\beta_2 - \beta_1)$

$(\beta_2 - \beta_1) J \propto (\beta_2 - \beta_1)^2$

非平衡度 ε → でんば E
→ おんどさ $(\beta_2 - \beta_1)$

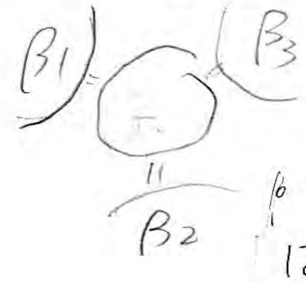
ε が小さければ　熱浴での定常的なエントロピー生成率 $\propto \varepsilon^2$

§定式化

Transition prob. $\tau_{x\to y}$ の設定

~~物理系の~~状態 $x, y, \cdots \in S$
エネルギー H_x
平衡ダイナミクス (p2-2) を参照して
非ヘーニーのダイナミクスをきめる

・熱伝導系



複数の熱浴と接触

・各々の遷移 $x \to y$ と, $y \to x$ は いずれかの熱浴との相互作用で生じる.

・せんいかくりつは ヘーニーと同じ

$x \leftrightarrow y$: β_i で生じる

$$e^{-\beta_i H_x}\tau_{x\to y} = e^{-\beta_i H_y}\tau_{y\to x} \quad \text{(local detailed balance)}$$

名りに $\bar{P}$ ではない!

$$\therefore\ \theta_{x\to y} = \beta_i(H_x-H_y) = \beta(H_x-H_y) + \underbrace{\Delta\beta_i(H_x-H_y)}_{=\psi_{x\to y}}$$

β: ~~勝~~(てきとーな) 参照温度 $\beta = \frac{\beta_1+\beta_2}{2}$ とか

$\psi_{x\to y} = -\psi_{y\to x}$ エントロピー生成の非平衡部分

$\psi_{x\to y}$ は系を通る熱流に比例

例. $\beta_1 = \beta - \frac{\Delta\beta}{2}$, $\beta_2 = \beta + \frac{\Delta\beta}{2}$

$x \to y$ 1と接触 $\psi_{x\to y} = -\overbrace{\Delta\beta(H_x-H_y)}^{\Delta Q_1}$

2と接触 $\psi_{x\to y} = \Delta\beta\underbrace{(H_x-H_y)}_{\Delta Q_2}$

$$\psi = \Delta\beta\, J_{1\to 2}$$

単位時間あたりの $1\to 2$ への熱流

非ポテンシャル的

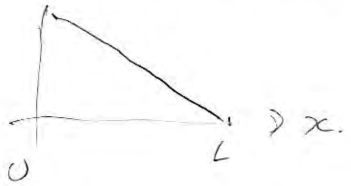
● 外力のある系 ← やや人工的

1粒子の b.m. $\xrightarrow{f}$ が加わる

$x \quad x+1 \quad x+2 \quad \cdots$

周期境界条件

こんな外力をつくるポテンシャルはない!!



BUT 局所的には $V_x = -fx$ をつけ加えたのと同じ

$$\therefore \quad e^{-\beta(H_x+V_x)}\,\tau_{x\to x+1} = e^{-\beta(H_{x+1}+V_{x+1})}\,\tau_{x+1\to x}$$

を要請 local detailed balance

$$\begin{cases} \Theta_{x\to x+1} = \beta(H_x - H_{x+1}) + \beta f \\ \Theta_{x+1\to x} = \beta(H_{x+1} - H_x) - \beta f \end{cases}$$

― $\psi_{x\to x+1}$

$$\psi_{x\to y} = \beta f\, J_{x\to y}$$

粒子の

→ $x\to y$ の遷移に伴う f方向の流れ

（確率の流れとはちがう）

より一般に $\psi = \beta f\, J_{particles}$

単位じかんあたりの
粒子の移動量
Σたり

一般に

- $\tau_{x\to y}$ は一意な $\bar{P}$ の存在の条件をみたす
- $\tau_{x\to y} > 0 \iff \tau_{y\to x} > 0$
- $\Theta_{x\to y} = \beta(H_x - H_y) + \boxed{\psi_{x\to y}}$ ← 平衡ダイナミクスへの摂動

β：参照おんど，H_x：エネルギー

$\psi_{x\to y} = -\psi_{y\to x}$ は何らかの流れと相当．

$\psi_{x\to y} = O(\varepsilon)$ ε：非へーこーど

外力などで明示せずとにて ε を定義 $\Delta\beta$, f, なんでもよい．

NESS $\bar{P} = \lim_{N\nearrow\infty} T^{N} P(0)$

1行で表現できた！ しかし時間発展と極限を含む．

(c.f. det. bal. dynamics で

$$P_{eq} = \lim_{\lambda\nearrow\infty} T^{\lambda} P(0)$$

とかいても つかえない！)

→ 具体的な問題で $\bar{P}$ を計算する方法を．

→ $\boxed{\bar{P} \text{ を普遍的に特徴づける原理を求める．}}$

Rem. Part 2 の一般論はすべて成立．

特に Crooks fluct. th.

§ 対称性と McLennan-Zubarev 表現

$\hat{x} = (x(0), x(1), \cdots, x(T))$　　パラメター一定なので α は略

$$\Theta[\hat{x}] = \sum_{t=0}^{N-1} \theta_{x(t)\to x(t+1)}$$

$$= \sum_{t=0}^{N-1} \beta(H_{x(t)} - H_{x(t+1)}) + \psi_{x(t)\to x(t+1)}$$

$$= \beta(H_{x(0)} - H_{x(N)}) + \Psi[\hat{x}] \quad := \sum_{t=0}^{N-1} \psi_{x(t)\to x(t+1)}$$

時間反転対称性　　$\Psi[\hat{x}^\dagger] = -\Psi[\hat{x}]$

$$e^{-\Theta[\hat{x}]} \mathcal{J}[\hat{x}] = \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

$$e^{-\beta H_{x(0)}} \mathcal{J}[\hat{x}] = e^{-\Psi[\hat{x}^\dagger]} e^{-\beta H_{x^\dagger(0)}} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

→ ($P(0) = P^{eq}$ としたときの Ψ についての ゆらぎの定理 がだせる. レポート?)

$$\sum_{\hat{x}} \frac{e^{-\beta H_{x(0)}}}{Z} \mathcal{J}[\hat{x}] \delta_{x(N),x} = \sum_{\hat{x}} \delta_{x^\dagger(0),x} \frac{e^{-\beta H_{x^\dagger(0)}}}{Z} \underbrace{e^{-\Psi[\hat{x}^\dagger]}}\mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

$\parallel$

~~Te十分~~大　$P_x(N) = \bar{P}_x$ (if N :十分大)

$$\boxed{\bar{P}_x = \frac{e^{-\beta H_x}}{Z} \langle e^{-\Psi} \rangle_{x\to}}$$

McLennan-Zubarev 表現

NESSの exactできれいな表現
but そのままでは使えない

(Rem $\bar{P}_x = \frac{1}{\Omega} \langle e^{-\Theta} \rangle_{x\to}$ も可能)

分布　　"" ー 補正

§ 線形応答

cumulant 展開

$$\bar{P}_x = \frac{1}{Z}\exp\left[-\beta H_x - \langle \Phi \rangle_{x\to} + \frac{1}{2}\langle \Phi^2 \rangle^c_{x\to} - \frac{1}{6}\langle \Phi^3 \rangle^c_{x\to} + \cdots\right]$$

$\Phi = O(\varepsilon)$ だったから

$$= \frac{1}{Z}\exp\left[-\beta H_x - \langle \Phi \rangle_{x\to} + O(\varepsilon^2)\right]$$

しかし $\langle \Phi \rangle$ は 時間 N に比例して 大きくなるのでは??

N とともに 発散!?

でも $\bar{P}_x$ は N によらない!

おちついて

$\log \bar{P}_x$ は ε について べき展開可能 (証明可. PF matrix の max. ev の ev)

$$-\log \bar{P}_x = \beta H_x + \varepsilon \varphi^{(1)}_x + \varepsilon^2 \varphi^{(2)}_x + \cdots$$

もちろん N によらない!

上の形式的展開とくらべ

$$\langle \Phi \rangle_{x\to} = \varepsilon \varphi^{(1)}_x + O(\varepsilon^2)$$

初期状態 x に依存し, N によらない transient な部分

N に比例する部分あり!

⇓

高次の項によって N に比例するブブンはキャンセル

$\langle \Phi \rangle_{x\to}$ から $O(\varepsilon)$ を ひっぱりだせば (!!) $\varepsilon \varphi^{(1)}_x$ が得られる.

$$\mathcal{J}[\hat{x}] \xrightarrow[\text{ε=0 とくに ハーニー系}]{} \mathcal{J}^{eq}[\hat{x}]$$

$$\mathcal{J}[\hat{x}] = \mathcal{J}^{eq}[x] + \underbrace{\delta\mathcal{J}[\hat{x}]}_{= O(\varepsilon)}$$

$$\langle \Psi \rangle_{x\to} = \sum_{\hat{x}} \underbrace{\Psi[\hat{x}]}_{O(\varepsilon)} \delta_{x,x(0)} \underline{\mathcal{J}[\hat{x}]}$$

$$= \langle \Psi \rangle^{eq}_{x\to} + O(\varepsilon^2)$$

Nに比例する項なし!
$\because \langle \Psi \rangle^{eq}_{p^{eq}\to} = 0$

よって

$$\boxed{\bar{P}_x = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta H_x - \langle \Psi \rangle^{eq}_{x\to} + O(\varepsilon^2)\right]}$$

線形応答での
NESSのかくりつ分布の表現

Zへは非ハーニーの補正なし

$$\because\ 1 = \sum_x \bar{P}_x = \sum_x \left(1 - \langle \Psi \rangle^{eq}_{x\to}\right) \frac{e^{-\beta H_x}}{Z} + O(\varepsilon^2)$$

$$= 1 - \underbrace{\langle \Psi \rangle^{eq}_{p^{eq}\to}}_{= 0} + O(\varepsilon^2)$$

・eq. dyn. の対称性より $\langle \Psi \rangle^{eq}_{x\to} = \langle \Psi \rangle^{eq}_{p^{eq}\to x}$

$$\langle F \rangle^{eq}_{p^{eq}\to x} = \frac{\sum_{\hat{x}} F[\hat{x}]\, p^{eq}_{x(0)}\, \mathcal{J}^{eq}[\hat{x}]\, \delta_{x(\tau),x}}{\sum_{\hat{x}} \underbrace{\qquad\qquad}_{= p^{eq}_x}}$$

$$\bar{P}_x = \frac{1}{Z}\exp\left[-\beta H_x + \langle \Psi \rangle^{eq}_{P^{eq}\to x} + O(\varepsilon^2)\right]$$

期待値の評価には便利　f にんいの物理量 f_x

$$\langle f \rangle_{\bar{P}} = \sum_x f_x \bar{P}_x = \sum_x f_x \left(1 + \langle \Psi \rangle^{eq}_{P^{eq}\to x} + \cdots\right) \underbrace{\frac{e^{-\beta H_x}}{Z}}_{= p^{eq}_x} + O(\varepsilon^2)$$

ここで $\displaystyle\sum_x f_x \langle \Psi \rangle^{eq}_{P^{eq}\to x}\, p^{eq}_x$

$$= \sum_x f_x \frac{\sum_{\hat{x}} \Psi[\hat{x}]\, P^{eq}_{x(0)}\, J^{eq}[\hat{x}]\, \delta_{x(T),x}}{p^{eq}_x}\, p^{eq}_x$$

$$= \sum_{\hat{x}} \Psi[\hat{x}]\, f_{x(T)}\, P^{eq}_{x(0)}\, J^{eq}[\hat{x}]$$

$$= \langle \Psi f(T) \rangle^{eq}_{P^{eq}\to}$$

略そう

$$f(N)[\hat{x}] := f_{x(N)}$$

道の関数.

$$\boxed{\langle f \rangle_{\bar{P}} = \langle f \rangle_{P^{eq}} + \langle \Psi f(N) \rangle^{eq} + O(\varepsilon^2)\times O(f)}$$

期待値についての線形応答公式!!

時刻tでのΨ　$\psi(t)[\hat{x}] := \psi_{x(t)\to x(t+1)}$

道$\hat{x}$の関数（tをとめれば）

$$\Psi[\hat{x}] = \sum_{t=0}^{N-1} \psi(t)[\hat{x}]$$　となる

∴

$$\langle f\rangle_{P} = \langle f\rangle_{P^{eq}} + \sum_{t=0}^{N-1} \langle \psi(t) f(N)\rangle^{eq} + O(\varepsilon^2)O(f)$$

- 時間についての並進対称性より $\langle \psi(t) f(s)\rangle^{eq}$ は $t-s$ のみによる.
- また $\langle \psi(t)\rangle^{eq} = 0$ より　$\lim_{|t-s|\to\infty} \langle \psi(t) f(s)\rangle^{eq} = \langle \psi(t)\rangle^{eq} \langle \psi(s)\rangle^{eq} = 0$

（定常的な Markov chain では
$\langle f(t)\, g(s)\rangle_{P} \xrightarrow[|t-s|\to\infty]{} \langle f\rangle_{P} \langle g\rangle_{P}$ となることがいえる　かんたん）

よって $\langle \cdots\rangle^{eq}$ をてーぎする時間の範囲を広げ，

$$\boxed{\langle f\rangle_{P} = \langle f\rangle_{P^{eq}} + \sum_{t=-\infty}^{-1} \langle \psi(t) f(0)\rangle^{eq} + O(\varepsilon^2)O(f)}$$

と書くときれい.

（和の収束も証明可）

Ψのような「流れ」についての物理量の期待値について

一般に $g_{x\to y}$，　$g_{x\to y} = -g_{y\to x}$　← xとyによる.

ひとつの x についての「流れ g」に対応する物理量

$$\tilde{g}_x := \sum_{y\in S} T_{x\to y}\, g_{x\to y}$$

fを$\tilde{g}$として上の公式をつかう

$$\langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}} = \langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} + \sum_{t=-\infty}^{-1} \langle \Psi(t)\, \tilde{g}(0) \rangle^{eq} + O(\varepsilon^2) O(g) \quad — ☆$$

$$\left(もちろん\ \tilde{g}(0) = \sum_{y \in \mathcal{S}} \tau_{x(0)\to y}\, g_{x(0)\to y} \right)$$

• ここで $\tilde{g}(0) = \sum_{y \in \mathcal{S}} \tau^{eq}_{x(0)\to y}\, g_{x(0)\to y} + O(\varepsilon) O(g)$ より

$$\langle \Psi(t)\, \tilde{g}(0) \rangle^{eq} = \langle \Psi(t)\, g(0) \rangle^{eq} + O(\varepsilon^2) O(g)$$

→ 時間の範囲を広げた.

$$\left(もちろん\ g(t)[\hat{x}] := g_{x(t)\to x(t+1)} \right)$$

• また $\langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} = \sum_{x,y \in \mathcal{S}} \dfrac{e^{-\beta H_x}}{Z} \tau_{x\to y}\, g_{x\to y} \quad — ①$

$\psi_{x\to y}$の定義より $e^{-\beta H_x} \tau_{x\to y} = e^{-\beta H_y - \psi_{y\to x}} \tau_{y\to x}$.

よって

$$\langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} = + \sum_{x,y \in \mathcal{S}} \frac{e^{-\beta H_y - \psi_{y\to x}}}{Z} \tau_{y\to x}\, \underbrace{g_{x\to y}}_{= -g_{y\to x}}$$

$$\overset{x \leftrightarrow y}{=} -\sum_{x,y \in \mathcal{S}} \frac{e^{-\beta H_x} e^{-\psi_{x\to y}}}{Z} \tau_{x\to y}\, g_{x\to y} \quad — ②$$

(①+②)/2 より

$$\langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} = \frac{1}{2} \sum_{x,y \in \mathcal{S}} \frac{e^{-\beta H_x}}{Z} \tau_{x\to y}\, \psi_{x\to y} + O(\varepsilon^2) O(g)$$

$$= \frac{1}{2} \langle \widetilde{g\psi} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} + O(\varepsilon^2) O(g)$$

$$\left(もちろん\ (\widetilde{g\psi})_x := \sum_{y \in \mathcal{S}} \tau_{x\to y}\, g_{x\to y}\, \psi_{x\to y} \right)$$

pathのことばにうつれば

$$\langle \widetilde{g\psi} \rangle_{\mathbb{P}^{eq}} = \langle g(t)\psi(t) \rangle^{eq} \quad (tはにんい)$$

以上から ⊗は

$$\boxed{\langle \tilde{g} \rangle_{\mathbb{P}} = \frac{1}{2}\langle g(0)\psi(0)\rangle^{eq} + \sum_{t=-\infty}^{-1} \langle g(0)\psi(t)\rangle + O(\varepsilon^2)O(g) = \frac{1}{2}\sum_{t=-\infty}^{\infty} \langle g(0)\psi(t)\rangle^{eq} + O(\varepsilon^2)O(g)}$$

$$\left(\langle g(0)\psi(t)\rangle^{eq} = \langle g(0)\psi(-t)\rangle^{eq} を使った \right)$$

時間反転対称性

Rem. 1 平衡系での摂動. Ising $H = -\sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{x_i}\sigma_{x_j} - \varepsilon \sum_{x_i} \sigma_{x_i}$

じば

$$\langle A \rangle_\varepsilon = \langle A \rangle_0 + \beta\varepsilon \left\langle A \sum_{x_i} \sigma_{x_i} \right\rangle_0 + O(\varepsilon^2)$$

$$\langle \sigma_0 \rangle_\varepsilon = \varepsilon \beta \sum_i \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle_0 + O(\varepsilon^2)$$

χ

きわめてにている.

ただし $\langle \psi(t) F(\tau) \rangle_{p^{eq} \to}^{eq}$ は平衡状態での時間相関関数

☆ 時間はってんがもとになる

Rem. 2 momentum のある場合

M-Z $\bar{p}_x = \dfrac{e^{-\beta H_x}}{Z} \left\langle e^{-\Psi} \right\rangle_{x^* \to}$

LR $\bar{p}_x = \dfrac{1}{Z} \exp\left[-\beta H_x - \langle \Psi \rangle_{x^* \to}^{eq} + O(\varepsilon^2) \right]$

つかいにくい.

$$\bar{p}_x = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta H_x + \langle \Psi \rangle_{p^{eq} \to x}^{eq} + O(\varepsilon^2) \right]$$

よって

つかいやすい

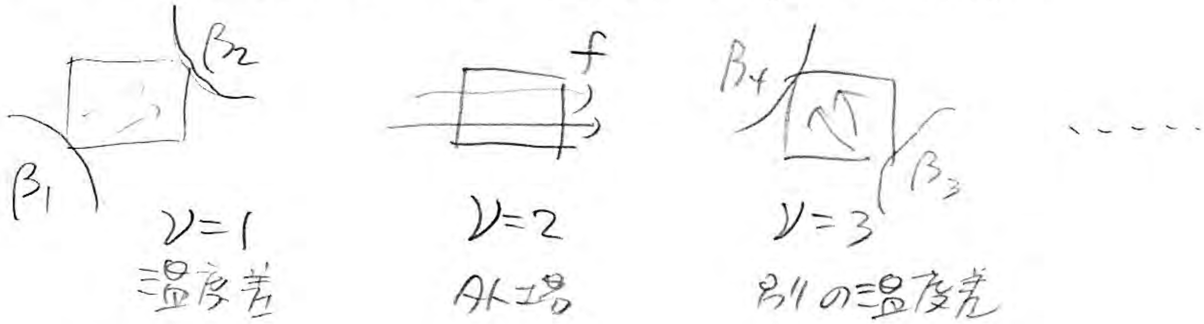
$$\langle f \rangle_{\bar{p}} = \langle f \rangle_{p^{eq}} + \sum_{t=0}^{T-1} \langle \psi(t) f(\tau) \rangle_{p^{eq} \to}^{eq} + O(\varepsilon^2)$$

は同じ

§相反関係

もとのひとつの系

非平衡の流れをつくる複数のやり方 $\nu = 1, 2, \cdots$



$J^{(\nu)}_{x\to y}$: ν番目のやり方に伴う「流れ」

全体でのエントロピー生成の非ハーニー部分

$$\psi_{x\to y} = \sum_\nu \epsilon_\nu J^{(\nu)}_{x\to y} + O(\varepsilon^2)$$

ϵ_ν は「非ハーニーの力」のつよさ

$$(\epsilon_1 = \beta_1 - \beta_2 =: \Delta\beta \ , \ \epsilon_2 = \beta f, \cdots)$$

$$\langle \tilde{J}^{(\mu)} \rangle_{\text{用}} = \frac{1}{2}\sum_{t=-\infty}^{\infty} \langle J^{(\mu)}(0)\,\psi(t)\rangle^{eq} + O(\varepsilon^2)$$

$$= \sum_\nu L_{\mu\nu}\epsilon_\nu + O(\varepsilon^2)$$

$$L_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\sum_{t=-\infty}^{\infty}\langle J^{(\mu)}(0)\,J^{(\nu)}(t)\rangle = \frac{1}{2}\sum_{t=-\infty}^{\infty}\langle J^{(\mu)}(t)\,J^{(\nu)}(0)\rangle = L_{\nu\mu}$$

逆進対称性

$$\boxed{L_{\mu\nu} = L_{\nu\mu}}$$

Onsagerの相反関係
(reciprocal relation)

$\beta+\Delta\beta$

$\beta-\Delta\beta$

おんどさをつけたときの粒子のながれ

$$\langle \tilde{J}_{particle} \rangle_{\beta} = \beta L_{21} \Delta\beta + O((\Delta\beta)^2)$$

f β

外力を加えたときのねつの流れ

等しい!

β

$$\langle \tilde{J}_{heat} \rangle_{\beta} = \beta L_{12} f + O(f^2)$$

まったく~~自明~~でねる!!!

古くからのじっけんじじつ

Thomson

c.f. ヘーニーねつりき

Maxwell rel.

$\boxed{\text{非ヘーニー統計の最大の困難!}}$

・一般に時間相関はけーさんできる!!

BUT 対称性はけんない?!

§ Komatsu-Nakagawa rep.

線形応答より正確な $\bar{P}$の NESS の分布の表式?

M-Zの高次 $\bar{P}_x = \frac{1}{Z}\exp\left[-\beta H_x - \langle \Psi \rangle_{x\to} + \frac{1}{2}\langle \Psi^2 \rangle^c_{x\to} + O(\varepsilon^3)\right]$

- 使える気がしない
- $\overset{N}{\tau}$ にひれいする発散項 がじゃま

$O(\varepsilon)$ 仁のある項 $+ O(\varepsilon^2)$ $\overset{N}{\tau}$ にひれい　キャンセル

$O(\varepsilon^2)$ 仁のある項 $+ O(\varepsilon^2)$ $\overset{N}{\tau}$ にひれい — $O(\varepsilon^3)$ にひれい?

(本来, $\bar{P}_x$ は N によらないことに注意)

もとになった対称性

$$e^{-\beta H_{x(0)}} \mathcal{J}[\hat{x}] = e^{-\beta H_{x^\dagger(0)} - \Psi[\hat{x}^\dagger]} \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

対称化した形

$$e^{-\beta H_{x(0)} - \Psi[\hat{x}]/2} \mathcal{J}[\hat{x}] = e^{-\beta H_{x^\dagger(0)} - \Psi[\hat{x}^\dagger]/2} \times \mathcal{J}[\hat{x}^\dagger]$$

ここで

$$\langle F \rangle_{x\to y} = \frac{\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x} \mathcal{J}[\hat{x}] \delta_{x(\overset{N}{\tau}),y} F[\hat{x}]}{\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x} \mathcal{J}[\hat{x}] \delta_{x(\overset{N}{\tau}),y}}$$

$= P_y(\overset{N}{\tau}) = \bar{P}_y$　$\overset{N}{\tau}$ + 分大

$\delta_{x(0),x}\,\delta_{x(\overset{N}{\tau}),y} = \delta_{x^\dagger(0),y}\,\delta_{x^\dagger(\overset{N}{\tau}),x}$ をかけて $\hat{x}$ でたす

$$e^{-\beta H_x}\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to y} \bar{P}_y = e^{-\beta H_y}\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{y\to x} \bar{P}_x$$

M-Z的な関係.

じかん はんいを 2N倍にのばす

$\overline{P}$

とちゅうはだろうから

$$2N$$

$$\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to y}^{2N} \simeq A \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to}^{N} \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{\overline{P}\to y}^{N}$$

x, y によらないてーすー とできるだろう splitting lemma

(証明あり まとで 4-17)

$\therefore$

$$e^{-\beta H_x}\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to} \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{\overline{P}\to y} \overline{P}_y = e^{-\beta H_y}\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{y\to} \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{\overline{P}\to x} \overline{P}_x$$

for $\forall x, y \in S$

つまり

$$\frac{1}{\overline{P}_x} e^{-\beta H_x} \frac{\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to}}{\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{\overline{P}\to x}}$$ が x によらない $=: e^{-\beta F_{KN}}$

($\Psi = 0$ なら へーこーの F)

$$\overline{P}_x = e^{\beta(F - H_x)} \frac{\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{x\to}}{\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}}\right\rangle_{\overline{P}\to x}}$$

NESSのややこしい表現.

cumulant展開

$$\frac{\langle\ \rangle}{\langle\ \rangle} = \exp\left[-\frac{\langle \Psi\rangle_{x\to}}{2} + \frac{\langle \Psi\rangle_{\overline{P}\to x}}{2} + \frac{\langle \Psi^2\rangle^{c}_{x\to}}{8} - \frac{\langle \Psi^2\rangle^{c}_{\overline{P}\to x}}{8} + \cdots \right]$$

Ψ^2 そのもの $O(\varepsilon^2)$

$$\therefore \langle \Psi^2\rangle = \langle \Psi^2\rangle^{eq} + O(\varepsilon^3)$$

一方 $\langle \Psi^2\rangle^{c,eq}_{x\to} = \langle \Psi^2\rangle^{c,eq}_{P^{eq}\to}$ $\quad\therefore\ O(\varepsilon^3)$!!

よって

$$\boxed{\bar{P}_x = \exp\left[\beta F_{KN} - \beta H_x - \frac{1}{2}\left\{\langle\Psi\rangle_{x\to} - \langle\Psi\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}\right\} + O(\varepsilon^3)\right]}$$

Komatsu-Nakagawa representation

・Ψの1次のみを含むのに，$O(\varepsilon^2)$まで正確！

・$\tilde{\Theta}$に比例する成分は$\langle\Psi\rangle_{x\to}$と$\langle\Psi\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}$でキャンセル!!
→ て-じょー部分　　自然に

・ただし実際の計算に使えるわけではない!!

$\langle\cdots\rangle_{x\to}$ ~~は~~ と $\langle\cdots\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}$ は 2つの ひへーこーの ナタイ作

しかも $\langle\cdots\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x} = \dfrac{\sum_{\Gamma} \bar{P}_{x(0)} \mathcal{J}[\Gamma](\cdots)}{\bar{P}_x}$ ← もろに!

・理論的考察の出発点　(てか、おもしろい、これ!!)

Fとエントロピーのかんけー

$$S[\bar{\mathbb{P}}] = \sum_x^{KN} \bar{P}_x\left\{-\beta F + \beta H_x + \frac{1}{2}\left(\langle\Psi\rangle_{x\to} - \langle\Psi\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}\right) + O(\varepsilon^3)\right\}$$

$$= -\beta F + \beta\langle H\rangle_{\bar{\mathbb{P}}} + \frac{1}{2}\underbrace{\left(\langle\Psi\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to} - \langle\Psi\rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to}\right)}_{=0} + O(\varepsilon^3)\}$$

$$\underbrace{\beta\left(\langle H\rangle_{\bar{\mathbb{P}}} - F_{KN}\right)}_{=S_{KN}} = S(\bar{\mathbb{P}}) + O(\varepsilon^3)$$

↖ Shannon

ここで $\Psi[\hat{x}] = \textcircled{H}[\hat{x}] - \beta H_{x(0)} + \beta H_{x(T)}$

$\langle \Psi \rangle_{x\to} - \langle \Psi \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}$

$= \langle \textcircled{H} \rangle_{x\to} - \beta H_x + \beta \langle H \rangle_{\bar{\mathbb{P}}} - \{ \langle \textcircled{H} \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x} - \beta \langle H \rangle_{\bar{\mathbb{P}}} + \beta H_x \}$

$= -2\beta H_x + 2\beta \langle H \rangle_{\bar{\mathbb{P}}} + \langle \textcircled{H} \rangle_{x\to} - \langle \textcircled{H} \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x}$

$$\therefore \boxed{\bar{P}_x = \exp\left[-S_{KN} - \frac{1}{2}\{ \langle \textcircled{H} \rangle_{x\to} - \langle \textcircled{H} \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x} \} + O(\varepsilon^3) \right]}$$

KN rep.

$S(\bar{\mathbb{P}})$ にしてもよい

ちなみに $\langle \Psi \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x} = \langle \Psi \rangle^{eq}_{\bar{\mathbb{P}}\to x} + O(\varepsilon^2)$

$= -\langle \Psi \rangle^{eq}_{x\to} + O(\varepsilon^2)$

$= -\langle \Psi \rangle_{x\to} + O(\varepsilon^2)$

$$\therefore \bar{P}_x = \exp\left[\beta F_{KN} - \beta H_x - \langle \Psi \rangle_{x\to} + O(\varepsilon^2) \right]$$

$$= \exp\left[-S_{KN} - \langle \textcircled{H} \rangle_{x\to} + O(\varepsilon^2) \right]$$ 線形応答

<u>REM</u> 奇 momentum のあるとき

KN $\bar{P}_x = \exp\left[-S_{KN} - \frac{1}{2}\{ \langle \textcircled{H} \rangle_{x^*\to} - \langle \textcircled{H} \rangle_{\bar{\mathbb{P}}\to x} \} + O(\varepsilon^3) \right]$

ひっくりかえる

そして $S_{KN} = S(\bar{\mathbb{P}}) + O(\varepsilon^2)$ → じっさいにずれる!!

$S_{KN} = S_{sym}(\bar{\mathbb{P}}) + O(\varepsilon^3)$

$S_{sym}(\bar{\mathbb{P}}) = -\sum_x \bar{P}_x \log \sqrt{\bar{P}_x \bar{P}_{x^*}}$

Shannon的世界では閉じない!!

splitting lemma の証明

$$\tilde{T}_{vu} := T_{vu}\, e^{-\frac{\psi_{u\to v}}{2}} \quad \text{とすると}$$

$$\sum_{\hat{x}} \delta_{x(0),x}\, e^{-\frac{\Psi[\hat{x}]}{2}} \mathcal{J}[\hat{x}]\, \delta_{x(T),y} = \vec{\delta}_y\, \tilde{T}^T \delta_x$$

Perron-Frobenius th. λ: max. e.v. of $\tilde{T}$ $\quad \lambda > 0$

$$\tilde{T}\eta = \lambda\eta, \quad \vec{\xi}\tilde{T} = \lambda\vec{\xi}$$

$$\vec{1}\eta = 1, \quad \vec{\xi}\eta = 1$$

$$\| \tilde{T}^t - \lambda^t \overbrace{\eta\vec{\xi}}^{\text{projection}} \| \leq \lambda^t e^{-\gamma t}$$

$$\downarrow$$

$$\tilde{T}^t \simeq \lambda^t \eta\vec{\xi}$$

$$\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{x\to y} \simeq \frac{\vec{\delta}_y (\lambda^N \eta\vec{\xi})\delta_x}{\bar{P}_y} = \lambda^N \frac{\eta_y \xi_x}{\bar{P}_y}$$

$$\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{x\to}^{\frac{N}{2}} = \vec{1}(\tilde{T})^{\frac{N}{2}}\delta_x \simeq \lambda^{\frac{N}{2}} \vec{1}\eta\vec{\xi}\delta_x = \lambda^{\frac{N}{2}}\xi_x$$

$$\left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{\bar{P}\to y}^{\frac{N}{2}} = \frac{\vec{\delta}_y (\tilde{T})^{\frac{T}{2}} \bar{P}}{\bar{P}_y} \simeq \frac{\lambda^{\frac{N}{2}} \vec{\delta}_y \eta\vec{\xi}\bar{P}}{\bar{P}_y} = \lambda^{\frac{N}{2}} \frac{\eta_y (\vec{\xi}\bar{P})}{\bar{P}_y}$$

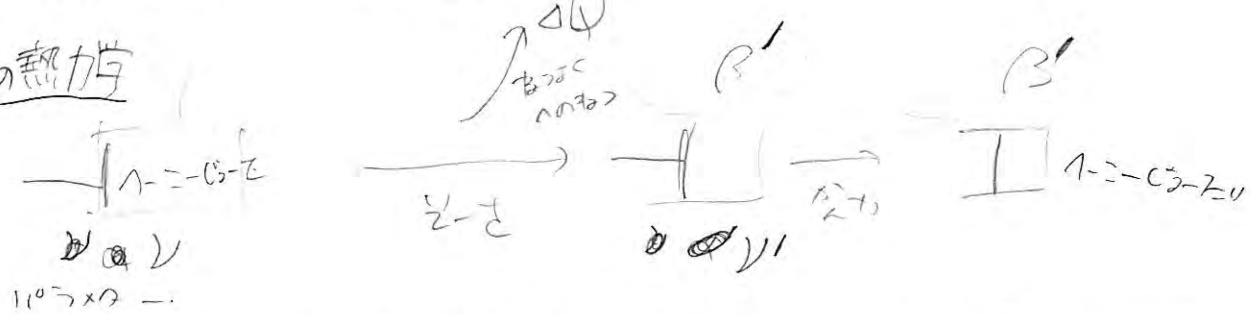
$$\therefore \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{x\to y}^{N} \simeq \frac{1}{\vec{\xi}\bar{P}} \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{x\to}^{\frac{N}{2}} \left\langle e^{-\frac{\Psi}{2}} \right\rangle_{\bar{P}\to y}^{\frac{N}{2}}$$

Part 5 非平衡環境下での操作

定常状態熱力学 steady state thermodynamics (SST)

§ 動材 と, 過剰熱 の概念

__平衡の熱力学__



へいこうじょうたいから別のへいこうじょうたいへの操作についての

フヘン的なルール.

Clausius rel.

or =

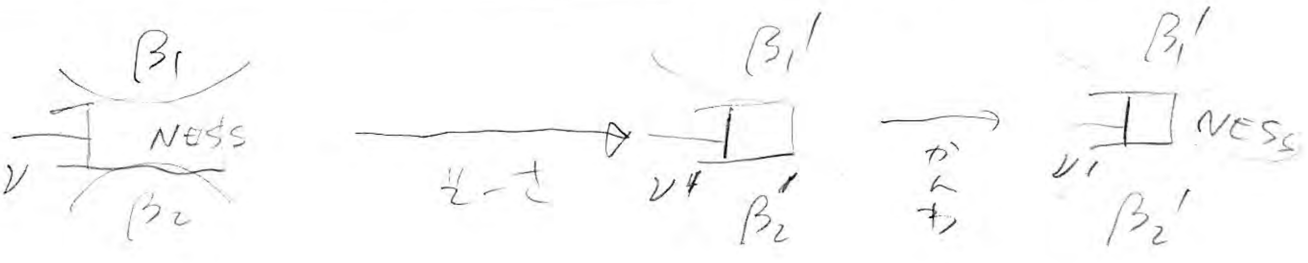
$$S_{eq}(\beta',\nu') - S_{eq}(\beta,\nu) = -\beta\Delta Q + O(\delta^2)$$

$$\delta = \max\{\beta'-\beta,\ \nu'-\nu\}$$

ここから他の熱力学的かんけー

↳ さらに へいこう統計力学 $S = S[\rho^{eq}]$

__非平衡定常系の熱力学 (?)__



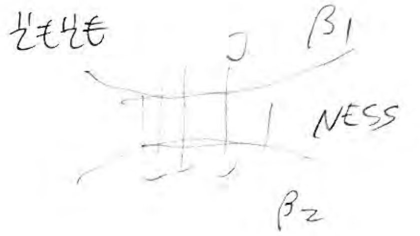
ここに何らかのフヘン的関係があるか?

もしあるとして
- そこから豊かで有用なねつ力学の体系ができるか?
- それを足がかりに NESSの統計力学ができるか??

定常流による問題

バーニーの場合の ΔQ に相当するものは??

そもそも



ずっと熱が流れている,
$(\beta_2-\beta_1)J$ の割合で
ねつよくのエントロピーは
増加しつづける!

(c.f. バーニーでは $\beta\Delta Q$ がねつよくの
エントロピーの全増加量)

ブツウの例での ΔQ は※時間とともに発散?! → くりこむ??
(Landauer)

過剰熱 Oono-Paniconi 98

$J_k(t)$: 系→ねつよく k への時刻 t でのねつりゅー (の期待値)

$J_k^{ss}(\beta_1,\beta_2,\nu)$
↑
NESSでのてーじょーねつりゅー

$J_k^{ss}(\beta_1',\beta_2',\nu')$

$$\Delta Q^{ex}_k = \int_{t_0}^{\infty} dt \left\{ J_k(t) - J_k^{ss}(\beta_1',\beta_2',\nu') \right\}$$

より一般に $(\beta_1(t), \beta_2(t), \nu(t))$ にするそーさ
プロトコル

$$Q^{ex}_k = \int dt \left\{ \underbrace{J_k(t)}_{\text{じっさいの流れ}} - \underbrace{J_k^{ss}(\beta_1(t), \beta_2(t), \nu(t))}_{\text{その時刻でのパラメーターできまっているてーじょーりゅー}} \right\}$$

extended Clausius relation　　Ruelle, K-N-S-T

$$\boxed{S(\beta_1', \beta_2', \nu') - S(\beta_1, \beta_2, \nu) = \underbrace{-\sum_k \beta_k \Delta Q_k^{ex}}_{\text{excess entropy production in the baths.}} + O(\varepsilon^2 \delta) + O(\delta^2)}$$

また $S(\beta, \beta, \nu) = S(\beta, \nu)$

Clausius rel. のすなおな拡張

ΔQ を自然に「くりこんだ」量 ΔQ^{ex} におきかえた.

ただし 右辺に $O(\varepsilon^2\delta)$ という余分な ゴサ.
これは一般には消えない!

Part 5での記号

ν: ハミルトニアンの ~~…~~ のパラメター　H_x^{ν}

α: 系全体のパラメター　$\alpha = (\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n; \nu)$ ねつでんどー系

$\alpha = (\beta, \mu, f, \theta, \nu)$　タトカ系

など

$\hat{\alpha} = (\alpha(0), \ldots, \alpha(N-1))$ 一般のプロトコル

$(\alpha) = (\alpha, \alpha, \ldots, \alpha)$ パラメター一定のプロトコル

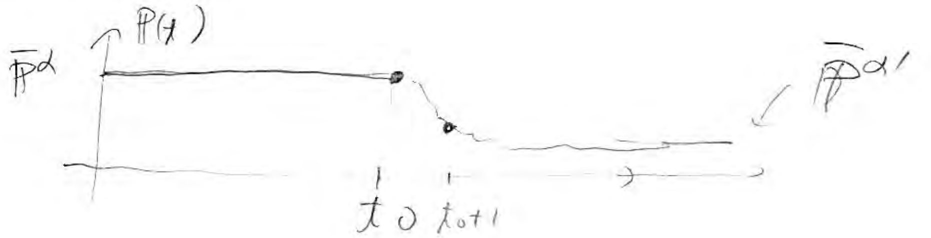
$\langle \cdots \rangle^{\hat{\alpha}}_{\rho_{\alpha(0)}}$ かもっともしぜんな $\longrightarrow \langle \cdots \rangle^{\hat{\alpha}}$ と書こう.

§ 拡張 Clausius 関係式の導出

~~プロトコル $\hat{\alpha}=(\alpha(0),\cdots,\alpha(T-1))$~~

ステップ的プロトコル $\alpha(t)=\begin{cases}\alpha, & t<t_0\\ \alpha', & t\geq t_0\end{cases}$ $\qquad \alpha-\alpha'=O(\delta)$

初期分布 $\mathbb{P}(0)=\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}$



Part 2 より ($\phi^{\alpha}_x=-\log\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}_x$)

$$\langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t+1)}-\langle\phi^{\alpha(t)}\rangle_{\mathbb{P}(t)}\begin{cases}\leq S(\mathbb{P}(t+1))-S(\mathbb{P}(t))\\ = S(\mathbb{P}(t+1))-S(\mathbb{P}(t))+O(\delta^2)\end{cases}$$

$t=t_0$

$$\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\mathbb{P}(t_0+1)}-\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\underset{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}}{\mathbb{P}(t_0)}}\leq S(\mathbb{P}(t_0+1))-S(\underset{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}}{\mathbb{P}(t_0)})$$

$$\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\mathbb{P}(t_0+2)}-\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\mathbb{P}(t_0+1)}\leq S(\mathbb{P}(t_0+2))-S(\mathbb{P}(t_0+1))$$

$\vdots$

$\therefore\ t>t_0$

$$\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\mathbb{P}(t)}-\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}}\leq S(\mathbb{P}(t))-S(\bar{\mathbb{P}}^{\alpha})$$

t 十分大

$$\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha'}}-\langle\phi^{\alpha'}\rangle_{\bar{\mathbb{P}}^{\alpha}}\begin{cases}\leq S(\bar{\mathbb{P}}^{\alpha'})-S(\bar{\mathbb{P}}^{\alpha})\\ = S(\bar{\mathbb{P}}^{\alpha'})-S(\bar{\mathbb{P}}^{\alpha})+O(\delta^2)\end{cases}$$

const protocol

線形応答 $\mathbb{P}^{\alpha}_{x} = \exp\left[-S^{\alpha} - \langle \textcircled{H}^{(\alpha)} \rangle^{(\alpha)}_{x\to} + O(\varepsilon^2)\right]$

$\therefore\ \phi_\alpha = S^{\alpha}_{\alpha} + \langle \textcircled{H}^{(\alpha)} \rangle^{(\alpha)}_{x\to} + O(\varepsilon^2)$

$$\langle \phi^{\alpha'} \rangle_{\mathbb{P}^{\alpha'}} - \langle \phi^{\alpha'} \rangle_{\mathbb{P}^{\alpha}} = \sum_x \left(\mathbb{P}^{\alpha'}_x \langle \textcircled{H}^{(\alpha')} \rangle^{(\alpha')}_{x\to} - \mathbb{P}^{\alpha}_x \langle \textcircled{H}^{(\alpha')} \rangle^{(\alpha')}_{x\to} \right) + O(\varepsilon^2\delta)$$

$$= \langle \textcircled{H}^{(\alpha')} \rangle^{(\alpha')}_{\mathbb{P}^{\alpha'}\to} - \langle \textcircled{H}^{(\alpha')} \rangle^{(\alpha')}_{\mathbb{P}^{\alpha}\to} + O(\varepsilon^2\delta)$$

初期分布が $\mathbb{P}^{\alpha}$ 変わっても
パラメタは α'

$$= -\langle \textcircled{H}^{\hat\alpha}_{ex} \rangle^{\hat\alpha} + O(\varepsilon^2\delta)$$

一般に $\displaystyle \textcircled{H}^{\hat\alpha}_{\alpha}[\hat x] := \sum_{t=0}^{N-1} \left\{ \theta^{\alpha(t)}_{x(t)\to x(t+1)} - \langle \tilde\theta^{\alpha(t)} \rangle_{\mathbb{P}^{\alpha(t)}} \right\}$

よって

$$S(\mathbb{P}^{\alpha'}) - S(\mathbb{P}^{\alpha}) \geq -\langle \textcircled{H}^{\hat\alpha}_{ex} \rangle^{\hat\alpha} + O(\varepsilon^2\delta)$$

← 不等式の
保は
いまいち
わからん

or

$$\boxed{S(\mathbb{P}^{\alpha'}) - S(\mathbb{P}^{\alpha}) = -\langle \textcircled{H}^{\hat\alpha}_{ex} \rangle^{\hat\alpha}_{\mathbb{P}\to} + O(\varepsilon^2\delta) + O(\delta^2)}$$

extended Clausius rel.

一般のゆっくりした ~~操作~~ プロトコル $\hat{\alpha} = (\alpha(0), \ldots, \alpha(t_N^{-1}))$
$\alpha \quad \alpha'$

$\parallel$ かくかくかくより毛 $O(\delta_i)$

ステップ的プロトコルの和。

(すーがく的には不満)

$\delta = \sum|\delta_i|$

$\sum|\delta_i|^2 \downarrow 0$

ここがくわける極限.

$$\boxed{S(\mathbb{P}^{\alpha'}) - S(\mathbb{P}^{\alpha}) = -\langle \Theta_{ex}^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}} + O(\varepsilon^2 \delta)}$$

熱流をはかれば実測可能

Rem. 重要

。momentum のある場合

$$S_{sym}(\mathbb{P}^{\alpha'}) - S_{sym}(\mathbb{P}^{\alpha}) = -\langle \Theta_{ex}^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}} + O(\varepsilon^2 \delta)$$

これは「一般の第2法則」からはでない！ 非Shannon的世界

$\boxed{\text{対応する不等式はない.}}$ ← 反例が存在.

. へーこーとは いろいろちがう
. momentum ありとなしでも本質的にちがう

。 なんと量子版もできた！

$$S_{sym}[\rho] = -\mathrm{Tr}\left[\rho \frac{1}{2}(\log\rho + \ldots)\right]$$

をつかって同じ形。

NO. 5-7
DATE

§拡張クラウジウス関係式をめぐって

$S(\hat{P}^{\alpha}) = S(\alpha)$

① α に対応するヘーニー系のパラメター α_{eq}

$$\alpha = (\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n, \nu) \longrightarrow \alpha_{eq} = (\beta_0, \cdots, \beta_0, \nu)$$

$$\beta_i - \beta_0 = O(\varepsilon)$$

$$\alpha = (\beta, \nu, f) \longrightarrow \alpha_{eq} = (\beta, \nu, 0)$$

$\hat{\alpha}_0$: $\alpha \to \alpha_{eq}$ を「まっすぐに」むすぶプロトコル　$\delta = O(\varepsilon)$

$$S(\alpha_{eq}) - S(\alpha) = -\langle \Theta_{ex}^{\hat{\alpha}} \rangle_F^{\hat{\alpha}} + O(\varepsilon^3)$$

∴

$$S(\alpha) = \underbrace{S(\alpha_{eq})}_{\text{ヘーニー状態のエントロピー}\ \boxed{\text{知っている}}} + \underbrace{\langle \Theta_{ex}^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}}}_{\text{熱測定ではかれる量}} + O(\varepsilon^3)$$

$S(\alpha)$: 未知の ひヘーニーじょうたいのエントロピー

熱測定により $S(\alpha)$ を $O(\varepsilon^2)$ の精度で決定できる

② α から ハミルトニアンのパラメター ν のみをかえた $\longrightarrow \alpha'$

$$\alpha = (\beta_1, \cdots, \beta_n, \nu) \longrightarrow \alpha' = (\beta_1, \cdots, \beta_n, \nu')$$

$$\alpha = (\beta, \nu, f) \longrightarrow \alpha' = (\beta, \nu', f)$$

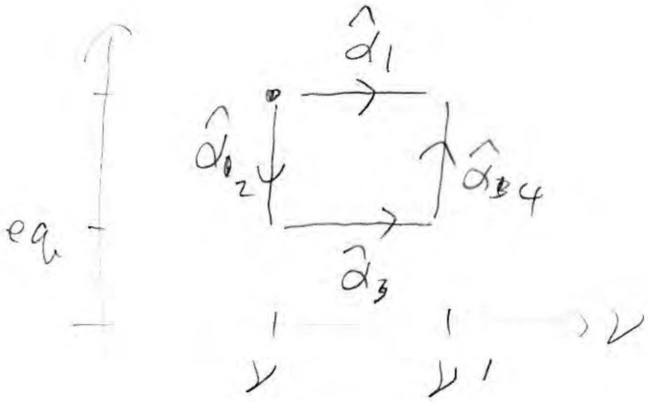
$\nu' - \nu = O(1)$

$\hat{\alpha}_1$: 両者をまっすぐむすぶ　$\alpha_1(t) = (\underbrace{\beta_1, \beta_n}_{fix}, \nu(t))$

$$S(\alpha') - S(\alpha) = -\langle \Theta^{\hat{\alpha}_1} \rangle^{\hat{\alpha}_1} + O(\varepsilon^2)$$

$S(\alpha') - S(\alpha)$ は $O(\varepsilon)$ の精度でしか決まらない!!

しかし $\hat{\alpha}$: $\alpha \xrightarrow[\hat{\alpha}_2]{} \alpha_{eq} \xrightarrow[\hat{\alpha}_3]{} \alpha'_{eq} \xrightarrow[\hat{\alpha}_4]{} \alpha'$ という道.



$$S(\alpha_{eq}) - S(\alpha) = -\langle H_{ex}^{\hat{\alpha}_2} \rangle^{\hat{\alpha}_2} + O(\varepsilon^3)$$

$$S(\alpha'_{eq}) - S(\alpha_{eq}) = -\beta Q^{\hat{\alpha}_3}$$ ← ふつうの Clausius

$$S(\alpha') - S(\alpha'_{eq}) = -\langle H_{ex}^{\hat{\alpha}_4} \rangle^{\hat{\alpha}_4} + O(\varepsilon^3)$$

∴

$$S(\alpha') - S(\alpha) = -\langle H_{ex}^{\hat{\alpha}_2+\hat{\alpha}_3+\hat{\alpha}_4} \rangle^{\hat{\alpha}_2+\hat{\alpha}_3+\hat{\alpha}_4} + O(\varepsilon^3)$$

熱測定で $S(\alpha') - S(\alpha)$ は $O(\varepsilon^2)$ の精度で決まる

直接の道 $\hat{\alpha}_1$ ではムリなのか?

「非線形非平衡」の拡張クラウジウス関係式(の特別な場合)

$$S(\alpha') - S(\alpha) = -\langle H_{ex}^{\hat{\alpha}_1} \rangle^{\hat{\alpha}_1}_{P^{\alpha}\to} + \frac{\beta}{2} \langle W^{\hat{\alpha}_1} ; H^{\hat{\alpha}_1} \rangle^{\hat{\alpha}_1}_{P^{\alpha}\to} + O(\varepsilon^3 \delta)$$

外からした仕事.

$$\langle A ; B \rangle = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$$

新しいねつりき学的

仕事と熱のゆらぎの相関を含む関係式

- 「非線形非平衡」関係式を使えば、$\hat{\alpha}_1$ を使っても $O(\varepsilon^2)$ の精度で $S(\alpha')-S(\alpha)$ が決定できる。

- しかし　どの道を通るかで、用いる関係式をかえる必要がある?!
  そもそも $\langle W;\Theta\rangle$ ~~など~~を含む関係が熱力学なのか??
  マクロな量のゆらぎの二乗

何かが ~~なに~~ ねじれている

~~Show~~

P

講義はここまで

NO. 5-10

(上×下 T→N のかきかえをしている)

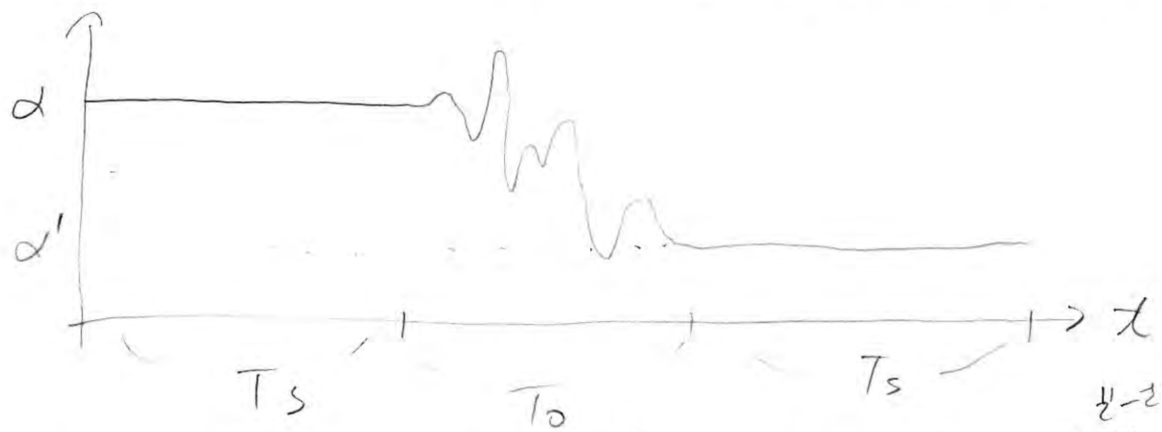
§非平衡定常状態への操作における Jarzynski的等式

$T = 2T_s + T_0$ stationary operation

プロトコル $\hat{\alpha} = (\alpha(0), \cdots, \alpha(T-1))$

$$\alpha(t) = \begin{cases} \alpha, & 0 \le t \le T_s \\ \alpha', & T_0 + T_s \le t \le T \end{cases}$$

$T_s \le t < T_0 + T_s$ については にんい



これまでと同じように　へーこー part　ひへーこー part　J-等式のときと同じ どーさになる

$$\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \beta\{H^{\alpha\nu}_{x(0)} - H^{\alpha'\nu'}_{x(T)}\} + \Phi^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] + \beta W^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]$$

$$\left(W^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = \sum_{t=1}^{T-1} \{H^{\nu(t)}_{x(t)} - H^{\nu(t-1)}_{x(t)}\} \right)$$ 外からしたしごと

0でもいいが…

対称性

$$e^{-\Theta^{\hat{\alpha}}[\hat{x}]} J^{\hat{\alpha}}[\hat{x}] = J^{\hat{\alpha}^\dagger}[\hat{x}^\dagger]$$

KNのように対称にわりふる

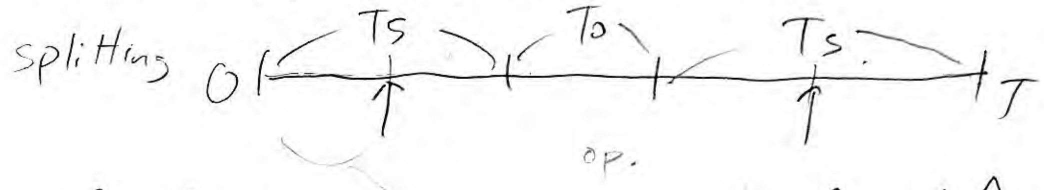
$$e^{-\beta H^{\nu}_{x(0)} - \frac{1}{2}\{\Psi^{\hat\alpha}[\hat x] + \beta W^{\hat\alpha}[\hat x]\}} J^{\hat\alpha}[\hat x]$$

$$= e^{-\beta H^{\nu'}_{x^\dagger(0)} - \frac{1}{2}\{\Psi^{\hat\alpha^\dagger}[\hat x^\dagger] + \beta W^{\hat\alpha^\dagger}[\hat x^\dagger]\}} J^{\hat\alpha^\dagger}[\hat x^\dagger]$$

$\delta_{x(0),x}\,\delta_{x(\tau),y} = \delta_{x^\dagger(0),y}\,\delta_{x^\dagger(\tau),x}$ をかけて $\hat x$ で足す

$$e^{-\beta H^{\nu}_x}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha}+\beta W^{\hat\alpha}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha}_{x\to y}\bar p^{\alpha'}_y = e^{-\beta H^{\nu'}_y}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha^\dagger}+\beta W^{\hat\alpha^\dagger}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha^\dagger}_{y\to x}\bar p^{\alpha}_x.$$

$t\in[T_s, T_0+T_s]$ 以外では $W=0$



$$\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha}+\beta W^{\hat\alpha}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha}_{x\to y} = \left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}}\right\rangle^{(\alpha)}_{x\to}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha}+\beta W^{\hat\alpha}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha')}}{2}}\right\rangle^{(\alpha')}_{\bar p^{\alpha'}\to y} A_\alpha A_{\alpha'}$$

~~右~~右辺も同様にして、

$$e^{-\beta H^{\nu}_x}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}}\right\rangle^{(\alpha)}_{x\to}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha}+\beta W^{\hat\alpha}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha')}}{2}}\right\rangle^{(\alpha')}_{\bar p^{\alpha'}\to y}\bar p^{\alpha'}_y$$

$$= e^{-\beta H^{\nu'}_y}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha')}}{2}}\right\rangle^{(\alpha')}_{y\to}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat\alpha^\dagger}+\beta W^{\hat\alpha^\dagger}}{2}}\right\rangle^{\hat\alpha^\dagger}\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}}\right\rangle^{(\alpha)}_{\bar p^{\alpha}\to x}\bar p^{\alpha}_x$$

$$e^{-\beta F^{\alpha}_{EN}} = \frac{1}{\bar p^{\alpha}_x}\, e^{-\beta H^{\nu}_x}\frac{\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}}\right\rangle^{(\alpha)}_{x\to}}{\left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}}\right\rangle^{(\alpha)}_{\bar p^{\alpha}\to x}}$$

を思い出すと

$$e^{\beta(F^{\alpha'}_{KN}-F^{\alpha}_{KN})}=\frac{\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat{\alpha}^\dagger}+\beta W^{\hat{\alpha}^\dagger}}{2}}\right\rangle^{\hat{\alpha}^\dagger}}{\left\langle e^{-\frac{\Psi^{\hat{\alpha}}+\beta W^{\hat{\alpha}}}{2}}\right\rangle^{\hat{\alpha}}} \quad ☆$$

NESSから出発してNESSにいたるプロセスでのexactな関係

cumulant展開

$$\beta(F^{\alpha'}_{KN}-F^{\alpha}_{KN})=\frac{1}{2}\left\{-\langle\Psi^{\hat{\alpha}^\dagger}+\beta W^{\hat{\alpha}^\dagger}\rangle^{\hat{\alpha}^\dagger}+\langle\Psi^{\hat{\alpha}}+\beta W^{\hat{\alpha}}\rangle^{\hat{\alpha}}+O(\varepsilon^2\delta)\right\}+O(\delta^2)$$

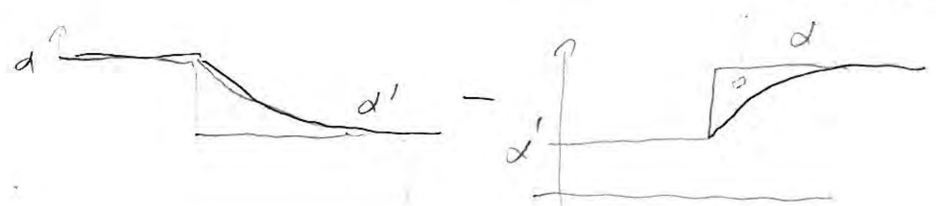
整理すると

$$S_{KN}(\alpha')-S_{KN}(\alpha)=-\frac{1}{2}\left\{\langle \Theta^{\hat{\alpha}}\rangle^{\hat{\alpha}}-\langle\Theta^{\hat{\alpha}^\dagger}\rangle^{\hat{\alpha}^\dagger}\right\}+O(\varepsilon^2\delta)+O(\delta^2)$$

$$=-\langle\Theta^{\hat{\alpha}}_{ex}\rangle^{\hat{\alpha}}+O(\varepsilon^2\delta)+O(\delta^2)$$

ext. Clausius rel.

KN的な「くりこみ」~~発散~~ 説明



h.k. はきえて

のめんせきの

☆を展開していけば、より高次の非線形非平衡関係も可能 → 何があるのか??

この方法はmomentumのある系にもそのまま使える → 非Shannon

§ SSTのアプローチへの反省.

・NESSにおける ~~熱力学的~~ 操作を扱い マクロな観測量についての非自明な関係式

特に 熱 $\xrightarrow{\text{くりこむ}}$ 過剰熱

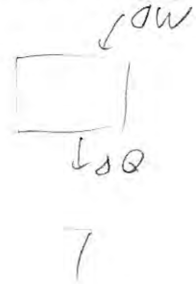
最低次の ext. Clausius rel. は「自然」にみえる.

(高次の非線形関係式の形は不明)

・しかし 過剰熱が中心　仕事についての関係はない

↓ Clausius　　↓ Gibbs

通常のねつりき



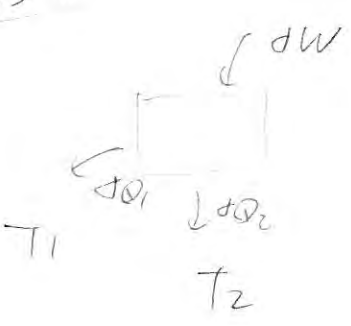
$$\Delta U = \Delta W - \Delta Q$$

$$\therefore \Delta W = \Delta U + \Delta Q \quad \leftarrow -T\Delta S$$

$$= \Delta U - T\Delta S = \Delta F$$

Fの微分で力が求まる!

SST



$$\Delta W = \Delta U + \Delta Q_1 + \Delta Q_2 \quad ??$$

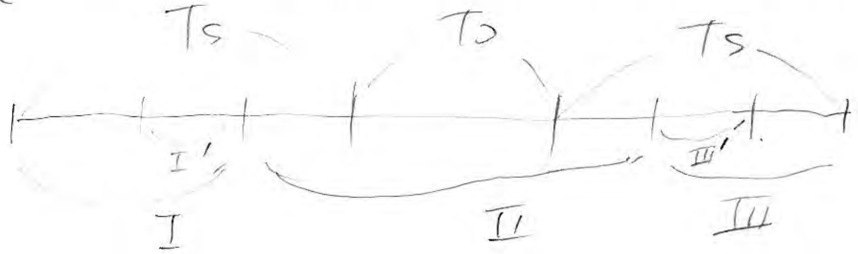
not excess

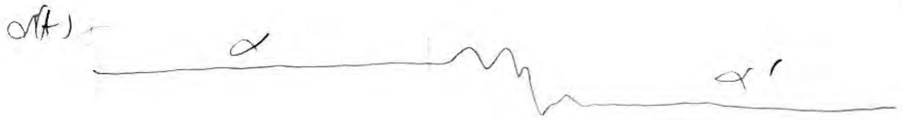
Fにはならない…

§6 ひへーニー系での仕事についての中川等式 (木)

元祖 J-等式のような $\langle e^{-\beta W^{\hat{a}}}\rangle_{\hat{\varphi}}$ についての等式

くかん

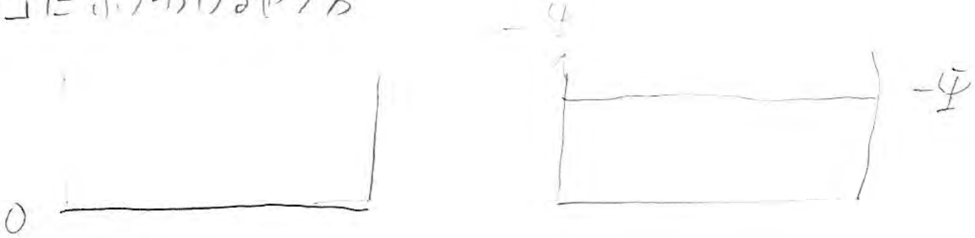




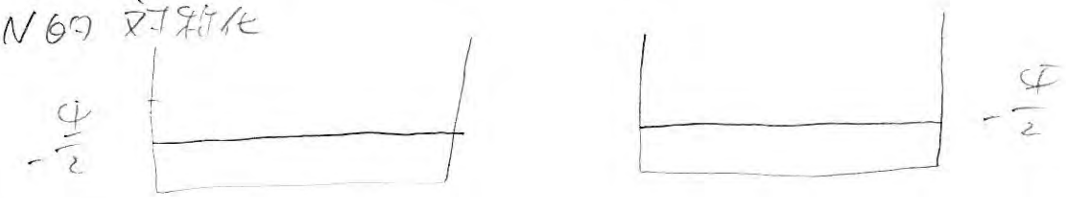
→ α 大

Ψ を「左右」にふりわけるやり方

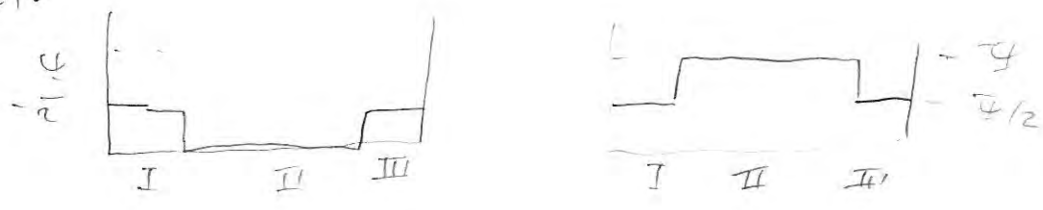
ふつう



KN的 対称化



ここでは



これまで どーなった.

$$e^{-\beta H^{\nu}_{x(0)} - \beta W^{\hat\alpha}[\hat x] - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha}_{I,III}[\hat x]} \mathcal{J}^{\hat\alpha}[\hat x]$$

$$= e^{-\beta H^{\nu'}_{x^\dagger(0)} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{I,III}[\hat x^\dagger] - \Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{II}[\hat x^\dagger]} \mathcal{J}^{\hat\alpha^\dagger}[\hat x^\dagger]$$

$\Psi_{I}^{(\alpha')} + \Psi_{III}^{(\alpha')}$

∴

$$e^{-\beta H^{\nu}_{x}} \left\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha}_{I,III}} \right\rangle^{\hat\alpha}_{x\to y} \bar P_y$$

$$= e^{-\beta H^{\nu'}_{y}} \left\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{I,III} - \Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{II}} \right\rangle^{\hat\alpha^\dagger}_{y\to x} \bar P_x$$

再び split の技

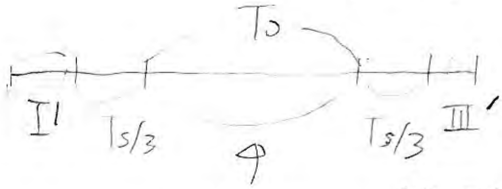
$$e^{-\beta H^{\nu}_{x}} \left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}} \right\rangle^{(\alpha)}_{x\to} \left\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha} \left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha')}}{2}} \right\rangle^{(\alpha')}_{\bar P^{\alpha'}\to y} \bar P_y$$

$$= e^{-\beta H^{\nu'}_{y}} \left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha')}}{2}} \right\rangle^{(\alpha')}_{y\to} \left\langle e^{-\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{II} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha^\dagger} \left\langle e^{-\frac{\Psi^{(\alpha)}}{2}} \right\rangle^{(\alpha)}_{\bar P^{\alpha}\to x} \bar P_x$$

$e^{-\beta F}$ のてーぎを使えば

$$\left\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha} = e^{-\beta(F^{\alpha'} - F^{\alpha})} \left\langle e^{-\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{II} - \frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha^\dagger}$$

しかも、



W^{α} はこの範囲でのみ非ゼロ

$$= \left\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi^{(\alpha)}_{I'}} \right\rangle^{(\alpha)} \left\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi^{(\alpha')}_{III'}} \right\rangle^{(\alpha')}$$

$$\to \left\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha}} \right\rangle^{\hat\alpha} \left\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha} = \left\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi^{\hat\alpha^\dagger}_{I',III'}} \right\rangle^{\hat\alpha^\dagger}$$

よって
$$\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha}}\rangle^{\hat\alpha} = e^{-\beta(F^{\alpha'}-F^{\alpha})}\frac{\langle e^{-\Psi_{\mathrm{II}}^{\hat\alpha\dagger}-\frac{1}{2}\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}^{\hat\alpha\dagger}}\rangle^{\hat\alpha\dagger}}{\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}^{\hat\alpha\dagger}}\rangle^{\hat\alpha\dagger}}$$

$$\langle e^{-\Psi_{\mathrm{II}}^{\hat\alpha\dagger}}\rangle_{mod.}$$

へんな境界条件のついた **目** キタイチ

準静極限 $\langle e^{-\beta W^{\hat\alpha}}\rangle^{\hat\alpha} \to \exp[-\beta\langle W^{\hat\alpha}\rangle^{\hat\alpha}]$

$$\langle W^{\hat\alpha}\rangle^{\hat\alpha} = F^{\alpha'}-F^{\alpha}-\frac{1}{\beta}\log\frac{\langle e^{-\Psi_{\mathrm{II}}^{\hat\alpha\dagger}-\frac{1}{2}\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}^{\hat\alpha\dagger}}\rangle^{\hat\alpha\dagger}}{\langle e^{-\frac{1}{2}\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}^{\hat\alpha\dagger}}\rangle^{\hat\alpha\dagger}}$$

さらに　cumulant展開

$$-\log\frac{\langle\ \rangle}{\langle\ \rangle} = \langle\Psi_{\mathrm{II}}\rangle+\frac{1}{2}\langle\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}\rangle-\frac{1}{2}\langle\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}}\rangle$$
$$-\frac{1}{2}\langle(\Psi_{\mathrm{II}}+\frac{1}{2}\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}})^2\rangle^c+\frac{1}{2}\langle(\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{III'}})^2\rangle^c+O(\varepsilon^3)$$

$$=\langle\Psi_{\mathrm{II}}\rangle-\frac{1}{2}\langle\Psi_{\mathrm{II}};\Psi_{\mathrm{I'},\mathrm{II},\mathrm{III'}}\rangle+O(\varepsilon^3)$$

$$=\sum_{t\in\mathrm{II}}\langle\psi^{\alpha^\dagger(t)}(t)\rangle^{\hat\alpha\dagger}-\frac{1}{2}\sum_{t\in\mathrm{II}}\sum_{s\in\mathrm{I'}\cup\mathrm{II}\cup\mathrm{III'}}\langle\psi^{\alpha^\dagger(t)}(t);\psi^{\alpha^\dagger(s)}(s)\rangle+O(\varepsilon^3)$$

$$=\sum_{t=\frac{2}{3}T_s}^{T-\frac{2}{3}T_s-1}\left\{\langle\psi^{\alpha^\dagger(t)}(t)\rangle^{\hat\alpha\dagger}-\frac{1}{2}\sum_{s=-\infty}^{\infty}\langle\psi^{\alpha^\dagger(t)}(t);\psi^{\alpha^\dagger(s)}(t+s)\rangle^{\hat\alpha\dagger}\right\}+O(\varepsilon^3)$$

αが const. なら

$\psi^{\hat\alpha\dagger}_{viol.}(t)$ でーさによる せんけー ボーヒーの破れ

$$\langle\psi^{(\alpha)}(t)\rangle=\frac{1}{2}\sum_{s=-\infty}^{\infty}\langle\psi(t);\psi(t+s)\rangle+O(\varepsilon^3)$$

せんけい応答

中川学习

非平衡 free energy の差

$O(\varepsilon^3\delta)$??
I still don't know.

$$\langle W^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}} = F^{\alpha'} - F^{\alpha} + \frac{1}{\beta} \psi_{viol}^{\hat{\alpha}\dagger}(H) + O(\varepsilon^3)$$

Gibbs 関係式 ??　しかし、ここは道に依存 ???

Jensen から
第2法則（一般のやつ）

$$\langle W^{\hat{\alpha}} \rangle^{\hat{\alpha}} \geq F^{\alpha'} - F^{\alpha} + \frac{1}{\beta} \psi_{viol}^{\hat{\alpha}\dagger}(H) + O(\varepsilon^3)$$

$$\left(\psi_{viol}^{\hat{\alpha}\dagger}(H) = \chi_{\alpha} - \chi_{\alpha'} \right.$$

とか書けるというような奇跡は ??)