統計力学II

マスター方程式

状態 S_iに対する確率分布関数を $P(S_i)$ とする。$(i = 1, 2, \dots, M)$
また単位時間当たりに状態 $i \to j$ に遷移する確率を $w_{i\to j}$とする。

$$P(s_i, t + \Delta t) = P(s_i, , t) + \sum_{i\neq j} w_{j\to i} P(s_j, t)\Delta t - \sum_{i\neq j} w_{i\to j} P(s_i, t)\Delta t$$

どのようにして t=t で状態 i にいるかは問わない（マルコフ性）よって

$$\frac{\partial P(s_i, t)}{\partial t} = \sum_{i\neq j} [w_{j\to i} P(s_j, t) - w_{i\to j} P(s_i, t)]$$

$$\vec{P}(t + \Delta t) = \begin{pmatrix} P(s_1, t + \Delta t) \\ \dots \\ P(s_M, t + \Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & \mathcal{L}(\Delta t) & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(s_1, t) \\ \dots \\ P(s_M, t) \end{pmatrix}$$

ここで $\mathcal{L}(\Delta t)$ は時間をΔt 進める操作で

$$\mathcal{L}_{i,j} = \begin{cases} 1 - \sum_{i\neq j} w_{j\to i}\Delta t & (i = j) \\ \sum_{i\neq j} w_{i\to j}\Delta t & (i \neq j) \end{cases}$$

ここで $\mathcal{L}_{i,j}$ の条件は
(1)$\mathcal{L}_{i,j} \geq 0$
(2) 確率が保存 $\to \sum_{i=1}^{M} \mathcal{L}_{i,j} = 1$

確率分布の時間発展

$$\begin{aligned} \vec{P}(n\Delta t) &= \mathcal{L}^n \vec{P}(0) \\ \mathcal{L}^n &= \mathcal{L}^{n-m} \mathcal{L}^m \\ \mathcal{L}^n_{i,j} &= \sum_{k=1}^{m} (\mathcal{L}^{n-m})_{ik} (\mathcal{L}^m)_{kj} \end{aligned}$$

$\mathcal{L}_{i,j} \geq 0$ なのでフロベニウスの定理より最大固有値は一意的である。ここで以下の条件を仮定する
(1) 何回か更新すると任意の状態 S_iから任意の状態 S_jへの遷移がある（遷移のエルゴード性）
(2) 遷移は決定論的でない
このとき $\vec{P}(0) = \sum_{i=0}^{M-1} c_i |\phi_i\rangle, \mathcal{L}|\phi_i\rangle = \lambda_i |\phi_i\rangle$ $(\lambda_0 > \lambda_1 > \cdots > \lambda_{M-1})$ とすると

$$\vec{P}(n\Delta t) = \mathcal{L}^n \vec{P}(0) = \sum_{i=0}^{M-1} c_i \lambda_i^n |\phi_i\rangle \to c_0 \lambda_0^n |\phi_0\rangle$$

$|\phi_0\rangle = (\phi_0^{(1)}, \phi_0^{(2)}, \dots, \phi_0^{(M)})^t$ のとき

$$\sum_{i=1}^{M} P(s_i, n\Delta t) = 1 = c_0\lambda^n \sum_{i=1}^{M} \phi_0^(i)$$

よって $\lambda_0 = 1, c_0 = 1$

$$\vec{P}(n\Delta t) = |\phi_0\rangle + \sum_{i=1}^{M-1} c_i \lambda_i^n |\phi_i\rangle$$

$$|\lambda_i| \le 1$$

$$\sum_{i=1}^{M-1} c_i \lambda_i^n (\sum_{j=1}^{M} \phi_i^{(j)}) = 0$$

したがって $\sum_{j=1}^{M} \phi_i^{(j)} = 0$ である
以上より $t = n\Delta t, \vec{P}_{st} = |\phi_0$ とおくと

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_{st} + \sum_{i=1}^{M-1} c_i e^{-n/\hat{\tau}_i} |\phi_i\rangle$$

マルコフ鎖を用いたモンテカルロ法

熱平衡状態の期待値をシミュレーションで求める

$$\langle A \rangle = \frac{TrAe^{-\beta\mathcal{H}}}{Tre^{-\beta\mathcal{H}}} = \sum_{i=1}^{M} A_i P(i) \quad \left(P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Tre^{-\beta\mathcal{H}}} \right)$$

状態を熱力学的な重みで発生させる
マルコフ鎖で定常状態 $\vec{P_{st}} = |\phi_0\rangle$ がカノニカル分布になるようにする

$$P(s_i, t + \Delta t) - P(s_i, , t) = \sum_{i \ne j} (w_{j\to i} P(s_j, t) - w_{i\to j} P(s_i, t))\, \Delta t$$

$$\vec{P_{st}} = \vec{P_{eq}} = (e^{-\beta E_1}, \dots, e^{-\beta E_M})/Z$$

$\sum_{i \ne j} [w_{j\to i} P_{eq}^{(j)} - w_{i\to j} P_{eq}^{(i)}] = 0$ となるように $w_{i\to j}$を決める ($P_{eq}^{(i)} = e^{-\beta E_i}/Z$) ここで詳細釣り合いの条件

$$w_{j\to i} e^{-\beta E_j} = w_{i\to j} e^{-\beta E_i}$$

とすると上式が満たされる
これを満たすためには

$$w_{i\to j} = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{-\beta E_i} + e^{-\beta E_j}} \text{ (熱浴法)}$$

または

$$w_{i\to j} = \begin{cases} 1 & (E_i - E_j > 0) \\ e^{-\beta(E_j - E_i)} & (E_i - E_j < 0) \end{cases} \text{ (メトロポリス法)}$$

とすればよい