Nonequilibrium Physics : 非平衡科学

Sosuke Ito : 伊藤創祐

2024 年 12 月 12 日

目次

本ノートは2021年度の東京大学物理学専攻における学部/大学院共通講義である「非平衡科学」の授業内容について, さまざまな補足・更新を加えたノートである. また本ノートは我々の最近の結果 [1, 2]に基づく非平衡系の理解に基づくものである. 誤りがあった場合は適宜修正を加えるため, 最新バージョン(http://sosuke110.com/noneq-phys.pdf)を読んでいただきたい. もし誤りや疑問点などを発見した際には, 伊藤(sosuke.ito@ubi.s.u-tokyo.ac.jp)までご連絡ください.

2023年度用に更新中: 2023.11.17 更新

現在ノートを更新中なので, 至る所でノーテーションの統一がなされていないことがあり得ます.

第1章

序論

まず序論でこのノートで扱う「非平衡(non-equilibrium)」という言葉を定義しておこう. この「非平衡」という言葉は, 理論の出発点をどこにするか(熱力学, 統計力学, 流体力学, 量子力学, 力学系...etc.)で数学的な定式化が異なりうるが, 今回は古典系の統計力学における「非平衡」という言葉を定義することにする.

1.1 定常と非定常

非平衡の定義の前に, まずは定常と非定常の定義を古典系で定義しよう. 古典系の統計力学においては, 多体系である浴との相互作用によってミクロな状態をとる確率が導入される. 今回, 時刻$t \in \mathbb{R}$での系$\mathcal{X}$のあるミクロな状態$x \in \{1, \cdots, N\}$ $(N \in \mathbb{N}^{+})$についての確率分布を$p_X(x;t) \in \mathbb{R}$と表記しよう. この確率分布は規格化

$$\sum_{x=1}^{N} p_X(x;t) = 1, \tag{1.1}$$

と非負性

$$p_X(x;t) \geq 0, \tag{1.2}$$

を満たすものとする. ただしXはミクロな状態xに関する確率変数である. この確率分布の時間発展は系$\mathcal{X}$が一つ以上の浴に接触することで外界とエネルギーや粒子を交換することで行われるとする. この時間発展が一つ以上の浴とのエネルギーや粒子との交換を行うことで, ミクロな状態xが取りうる確率が

$$\partial_t p_X(x;t) = 0, \tag{1.3}$$

のように時間変化しなくなった系$\mathcal{X}$の状態を定常状態と呼び, 式(1.3)を満たす確率分布$p_X(x;t) = p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$を定常分布と呼ぶ. ただし$\partial_t$は時間$t$に関する偏微分を表す. 系$\mathcal{X}$と接触している浴の性質が時間変化しない状況下では, 定常分布は時間に依存しなくなる. 逆に分布が時間発展しているような

$$\partial_t p_X(x;t) \neq 0, \tag{1.4}$$

という状態を非定常状態と呼ぶ.

また統計力学においてマクロな観測量$R(t) \in \mathbb{R}$は, ミクロな状態xに依存する観測量$r(x) \in \mathbb{R}$を分布$p_X(x;t)$でアンサンブル平均$\langle r \rangle_{p_X}$を取ったものを用いて

$$R(t) = \langle r \rangle_{p_X} = \sum_x r(x) p_X(x;t), \tag{1.5}$$

で与えられる. もし系の状態が定常状態である場合は

$$\partial_t R(t) = \sum_x r(x) \partial_t p_X(x;t) = 0, \tag{1.6}$$

とマクロな観測量$R(t)$も時間変化しないことがわかる.

1.2　確率分布のダイナミクス

普段, 統計力学において平衡状態を考える時, 平衡分布やマクロな観測量は時間に依存しないことを想定する. よって平衡状態は定常状態のクラスに含まれると言えるだろう. 一方で, 定常状態であるとしても平衡状態であるとは限らない. 例えばその最も典型的な例は, 二つの温度の異なる熱浴が接触した温度勾配のある系である. この場合, マクロには観測量は変化しない一方で, 常に一定の熱流が流れている. そのためこの系は平衡状態ではない. 一般に平衡状態の特徴付けは, 至る所で流れが存在しないかどうかでなされる. このような平衡状態と定常状態の違いを数式で理解するために, 以後確率分布のダイナミクスを考えていくことにしよう.

1.2.1　マスター方程式

ここからはマスター方程式で記述される確率分布のダイナミクスのクラスについて考察していくことにしよう. 今回考察するマスター方程式は, 確率分布の時間発展が現在の確率分布に線形な形で依存する次のような式で与えられる

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N} W(x|x';t) p_X(x';t). \tag{1.7}$$

ただし$x \in \{1, \ldots, N\}$, $x' \in \{1, \ldots, N\}$である. この係数$W(x|x';t) \in \mathbb{R}$は遷移レートと呼ばれる. 線形性を仮定しているため, 遷移レート$W(x|x';t)$は$p_X(x;t)$に依存せず決まるものとする.

$p_X(x;t)$が確率分布であることから, この遷移レート$W(x,x')$が満たすべき性質を考えていこう. マスター方程式については線形性を仮定していたので$W(x,x')$の性質は具体的な$p_X(x;t)$の実現値に依存しないものとする. まずマスター方程式(1.7)のxに対する和をとると確率の規格化の式(1.1)から

$$\sum_{x=1}^{N} \sum_{x'=1}^{N} W(x|x';t) p_X(x';t) = \partial_t \left[\sum_{x=1}^{N} p_X(x;t) \right] = \partial_t [1] = 0, \tag{1.8}$$

が得られる. 任意の確率分布$p_X(x';t)$に対してこの式が満たされなければいけないことに注意すると, 例えば任意の$y \in \{1, \ldots, N\}$について

$$p_X(x';t) = \delta_{x'y} = \begin{cases} 1 & (x' = y) \\ 0 & (x' \neq y) \end{cases}, \tag{1.9}$$

という分布を考えることで, 式(1.8)から任意の$y \in \{1, \ldots, N\}$に対して

$$\sum_{x=1}^{N} W(x|y;t) = 0, \tag{1.10}$$

が満たされる必要があることがわかる.

次にマスター方程式(1.7)を微小時間$dt > 0$を用いて, 離散化してみよう. マスター方程式は

$$\frac{p_X(x;t+dt) - p_X(x;t)}{dt} = \sum_{x'=1}^{N} W(x|x';t) p_X(x';t), \tag{1.11}$$

の$dt \to +0$の極限で与えられるので, すなわち有限のdtについて

$$p_X(x;t+dt) - p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N} W(x|x';t) p_X(x';t) dt + O(dt^2), \tag{1.12}$$

と書き直せることがわかる. ただしここで$O(dt^2)$は $\lim_{dt \to +0} O(dt^2)/dt \to 0$となる項である. 微小な$dt$に対しては$O(dt^2)$は十分無視できるとして話を続けよう. ここで, 微小なdtに対して確率の非負性の式(1.2)より

$$p_X(x;t+dt) = \sum_{x'=1}^{N} (\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt)\, p_X(x';t) \geq 0, \tag{1.13}$$

が任意の確率分布$p_X(x';t)$に対して満たされる必要がある. よって, 仮に$p_X(x';t) = \delta_{x'y}$ ($x \in \{1, \ldots, N\}$, $y \in \{1, \ldots, N\}$)という確率分布を採用すると

$$\delta_{xy} + W(x|y;t)dt \geq 0, \tag{1.14}$$

を満たさなければならないことから, 任意の$x \neq y$となるxで

$$W(x|y;t) \geq 0, \tag{1.15}$$

が満たされていなければならないことがわかる.

遷移レートに対する二つの条件である式(1.10)と式(1.15)をまとめると, 確率分布の性質だけから遷移レートの条件として, $x \neq y$で

$$W(x|y;t) \geq 0, \tag{1.16}$$

$$W(x|x;t) = -\sum_{x'|x' \neq x} W(x'|x;t) \leq 0, \tag{1.17}$$

という条件が課せられる.

以上の遷移レートの条件1.17)に基づくことで, マスター方程式の別の表現を得ることができる. 式(1.17)を用いるとマスター方程式(1.7)は

$$\begin{aligned} \partial_t p_X(x;t) &= \sum_{x'|x' \neq x} W(x|x';t) p_X(x';t) + W(x|x;t) p_X(x;t) && (1.18) \\ &= \sum_{x'|x' \neq x} [W(x|x';t) p_X(x';t) - W(x'|x;t) p_X(x;t)] && (1.19) \\ &= \sum_{x'=1}^{N} [W(x|x';t) p_X(x';t) - W(x'|x;t) p_X(x;t)], && (1.20) \end{aligned}$$

と書き直せる. ただし最後の行では$W(x|x;t)p_X(x;t) - W(x|x;t)p_X(x;t) = 0$より, $x' = x$での和の寄与が0であることを用いた.

1.2.2　確率の流れ

マスター方程式の式(1.20)の表現はしばしば便利なことがある. この表現で出てくる

$$J(x|x';t) = W(x|x';t)p_X(x';t) - W(x'|x;t)p_X(x;t), \tag{1.21}$$

の寄与$J(x|x';t) \in \mathbb{R}$をx'からxへの時刻tでの確率の流れと呼ぼう. この確率の流れを用いるとマスター方程式の式(1.20)は

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N} J(x|x';t), \tag{1.22}$$

と書ける. すなわち$p_X(x;t)$の増減は各状態x'からxに流れてきた確率の流れの総和で与えられるということがわかるだろう. この確率の流れ$J(x|x';t)$は

$$J(x|x';t) = J_+(x|x';t) - J_-(x|x';t), \tag{1.23}$$

とx'からxに流入する項

$$J_+(x|x';t) = W(x|x';t)p_X(x';t) \geq 0, \tag{1.24}$$

とxからx'に流出する項

$$J_-(x|x';t) = W(x'|x;t)p_X(x;t), \tag{1.25}$$

の差でかけていることがわかる. これらの項は$x \neq x'$で常に非負の値$J_+(x|x';t) \geq 0$, $J_-(x|x';t) \geq 0$を与える. よってマスター方程式(1.22)は

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N} [J_+(x|x';t) - J_-(x|x';t)], \tag{1.26}$$

と書き直すこともできる. このような確率の流れの描像が正当化されるのは, 確率の規格化による保存則($\partial_t[\sum_x p_X(x;t)] = 0$)による遷移レートの制約に起因しており, 実際マスター方程式は確率の規格化による保存則からくる連続の式相当であると考えることが可能である.

1.3　定常状態と平衡状態

ここでは定常状態と平衡状態の違いについて, 確率の流れの視点から見ていくことにしよう.

1.3.1　定常状態における確率の流れ

確率の流れによるマスター方程式の表現(1.22)を用いて, 定常状態における確率の流れについて考察していこう. まず非定常状態の条件式(1.4)は確率の流れ$J(x|x';t)$を用いて

$$\sum_{x'=1}^{N} J(x|x';t) \neq 0, \tag{1.27}$$

のように記述できる. すなわち, 状態xに別の状態x'から流れてくる確率の流れの総和が釣り合っていないことを意味する. 一方で定常状態の条件式(1.3)は

$$\sum_{x'=1}^{N} J(x|x';t) = 0, \tag{1.28}$$

のように任意の状態xに対して別の状態x'から流れてくる確率の流れの総和が釣り合っていることを意味する. この定常な確率の流れの条件は, 電気回路におけるKirchhoffの第一法則における電流の条件である「各ノードに流れる定常電流の総和は釣り合っている」と数学的なアナロジーがあり, グラフ理論を用いて定常状態を議論することが可能である[3]. この電気回路とのアナロジーは, この確率分布のダイナミクスにおける熱力学を考察する上でも重要な役割を果たす.

また遷移レートが時間に依存する一般の場合では, 定常状態の条件(1.28)

$$\sum_{x'=1}^{N} W(x|x';t) p_X^{\mathrm{st}}(x';t) = 0, \tag{1.29}$$

$$\sum_{x'=1}^{N} p_X^{\mathrm{st}}(x';t) = 1, \tag{1.30}$$

を満たす解$p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$は遷移レートの関数$W(x|x';t)$となるので, 定常分布$p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$は一般には時間に依存しうる. もしも遷移レートが時間に依存しない場合$\partial_t W(x|x';t) = 0$の時は, 時間に依存しない遷移レート$W(x|x';t) = W(x|x')$を用いると

$$\sum_{x'=1}^{N} W(x|x') p_X^{\mathrm{st}}(x;t) = 0, \tag{1.31}$$

$$\sum_{x'=1}^{N} p_X^{\mathrm{st}}(x;t) = 1, \tag{1.32}$$

いう連立方程式の解として定常分布$p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$が与えられるため, 定常分布は時間に依存しないこと($\partial_t p_X^{\mathrm{st}}(x;t) = 0$)が示せる. この時間に依存しない定常分布を$p_X^{\mathrm{st}}(x;t) = p_X^{\mathrm{st}}(x)$と書くことにしよう. この連立方程式の解はクラメルの公式を用いて一般的に得ることができる.

1.3.2 平衡状態における確率の流れ

以下, 遷移レートが時間に依存しないとして考えていこう. 定常状態での確率の流れを定常分布は時間に依存しないため$p_X^{\mathrm{st}}(x)$で書かれる. この定常分布$p_X^{\mathrm{st}}(x)$を用いて, 定常な確率の流れ$J^{\mathrm{st}}(x|x') \in \mathbb{R}$を

$$J^{\mathrm{st}}(x|x') = W(x|x') p_X^{\mathrm{st}}(x') - W(x'|x) p_X^{\mathrm{st}}(x), \tag{1.33}$$

と定義すると, 定常な確率の流れに対して定常状態の条件

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{st}}(x|x') = 0, \tag{1.34}$$

が課される.

定常状態の条件を満たす自明な定常状態として，任意の$x \in \{1,\ldots,N\}$, $x' \in \{1,\ldots,N\}$で

$$J^{\mathrm{st}}(x|x') = 0, \tag{1.35}$$

がありうる．このような至る所で確率の流れが0の定常状態を，特別な定常状態として平衡状態といい，この定常分布を平衡分布とよび，$p_X^{\mathrm{st}}(x) = p_X^{\mathrm{eq}}(x)$のように記述する．また平衡状態の条件式(1.35)を，$W(x|x')$の満たすべき条件として詳細釣り合い条件とよぶ．これは

$$W(x|x')p_X^{\mathrm{eq}}(x') = W(x'|x)p_X^{\mathrm{eq}}(x), \tag{1.36}$$

の形で書かれることが多い．この詳細釣り合い条件は定常状態での流入項

$$J^{+\mathrm{st}}(x|x') = W(x|x')p_X^{\mathrm{eq}}(x'), \tag{1.37}$$

と流出項

$$J^{-\mathrm{st}}(x|x') = W(x'|x)p_X^{\mathrm{eq}}(x), \tag{1.38}$$

の間が釣り合っている，

$$J^{+\mathrm{st}}(x|x') = J^{-\mathrm{st}}(x|x'), \tag{1.39}$$

と思うことができるだろう．一つ注意点として，この詳細釣り合い条件については，暗に変数x, x'として，例えば粒子の速度のような時間反転に対して符号を反転させる奇な成分は含んでいないとしている．もしも速度のような量がある場合，詳細釣り合い条件は修正を受ける [4]．このことはのちにKramers方程式という具体例を通して説明し直す．

1.3.3　平衡状態とカノニカル分布

詳細釣り合い条件を満たす平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x)$が存在することを仮定する．このとき，詳細釣り合い条件より任意の$x \in \{1,\ldots,N\}$, $x' \in \{1,\ldots,N\}$で

$$p_X^{\mathrm{eq}}(x) = \exp\left(-\ln\frac{W(x'|x)}{W(x|x')}\right)p_X^{\mathrm{eq}}(x'), \tag{1.40}$$

が満たされる．$\sum_x p_X^{\mathrm{eq}}(x) = 1$を課すと，

$$\frac{1}{\sum_x \exp\left(-\ln\frac{W(x'|x)}{W(x|x')}\right)} = p_X^{\mathrm{eq}}(x'), \tag{1.41}$$

の形でかけるため，

$$p_X^{\mathrm{eq}}(x) = \frac{\exp\left(-\ln\frac{W(x'|x)}{W(x|x')}\right)}{\sum_x \exp\left(-\ln\frac{W(x'|x)}{W(x|x')}\right)}, \tag{1.42}$$

が得られる．また，各項は

$$\ln\frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \ln p_X^{\mathrm{eq}}(x') - \ln p_X^{\mathrm{eq}}(x), \tag{1.43}$$

のようにxとx'に関する関数$\ln p_X^{\mathrm{eq}}$の差分として書ける．

この平衡分布が統計力学における平衡分布であるカノニカル分布と一致するときはどういう時かを考察しよう. もしも関数$\ln p_X^{\mathrm{eq}}$の差分でかけている遷移レートの対数比$\ln[W(x'|x)/W(x|x')]$が, 逆温度$\beta \in \mathbb{R}_{\geq 0}$と系$\mathcal{X}$の状態$x$のエネルギー$E_X(x) \in \mathbb{R}$を用いて

$$\ln \frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \beta(E_X(x) - E_X(x')), \tag{1.44}$$

とかける場合, 平衡分布は

$$\begin{aligned} p_X^{\mathrm{eq}}(x) &= \frac{\exp\left(-\beta(E_X(x) - E_X(x'))\right)}{\sum_x \exp\left(-\beta(E_X(x) - E_X(x'))\right)} \\ &= \frac{\exp\left(-\beta E_X(x)\right)}{\sum_x \exp\left(-\beta E_X(x)\right)}, \end{aligned} \tag{1.45}$$

のようにカノニカル分布に一致する. このようにマスター方程式で記述される確率分布のダイナミクスにおける平衡分布と, 統計力学における平衡分布であるカノニカル分布を繋ぐためには式(1.44)の条件が重要になってくる. この条件を局所詳細釣り合い条件という.

この局所詳細釣り合い条件は物理的にはエネルギーの低い状態に確率的に行きやすいということを遷移レートに要請していることに相当する. 特にエネルギー$E_X(x)$が発散しないためには

$$W(x'|x) = 0 \Leftrightarrow W(x|x') = 0, \tag{1.46}$$

という条件が必要であり, この条件を仮定して話を進めることが多い. この条件は物理的には系$\mathcal{X}$が浴と相互作用して状態x'から状態xへの変化が有限の確率で起こる時は状態xから状態x'への変化という逆反応も有限の確率で起こりうるということに対応している. この局所詳細釣り合い条件を, 熱浴まで含めた全系のハミルトニアンダイナミクスから正当化するための議論は例えば文献 [5]が挙げられる.

また詳細釣り合い条件(1.36)を満たさないような一般の状況においては, 遷移レートの対数比$\ln[W(x'|x)/W(x|x')]$は一般にある関数のxとx'の状態間の差分で書けるとは限らない. よって局所詳細釣り合い条件は, 系$\mathcal{X}$に接触している浴におけるエントロピーの変化量$\Delta s^{\mathrm{bath}}(x'|x)$を用いて,

$$\frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \exp(\Delta s^{\mathrm{bath}}(x'|x)), \tag{1.47}$$

のように一般化される.

詳細釣り合い条件を満たさない具体例としては, 複数の熱浴に接触した状況が挙げられる. 例えば各遷移ごとに異なる単一の熱浴に接触するような状況を考えよう. このとき状態x'から状態xの遷移の時に接触する熱浴の逆温度を$\beta_{x'|x} (= \beta_{x|x'})$とすれば, 局所詳細釣り合い条件(1.47)は$\Delta s^{\mathrm{bath}}(x'|x) = \beta_{x'|x}(E_X(x) - E_X(x'))$のように与えられるが, $\beta_{x'|x}$がxとx'に依存することから$\beta_{x'|x}(E_X(x) - E_X(x')) = \ln p_X^{\mathrm{eq}}(x') - \ln p_X^{\mathrm{eq}}(x)$の形で与えられる平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x)$は一般には存在しないため, 詳細釣り合い条件(1.36)は一般には満たされない.

また, より一般の場合として, 状態x'から状態xへの遷移が複数の浴によって行われる場合にも局所詳細釣り合いは拡張可能である. それぞれの浴をνでラベルして

$$W(x'|x) = \sum_\nu W^{(\nu)}(x'|x) \tag{1.48}$$

のように異なる浴νからくる遷移レートへの寄与$W^{(\nu)}(x'|x)$をあらわに書くとする. このとき, 局所詳細釣り合い条件は, 各浴νにおけるエントロピーの変化量$\Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x'|x)$を用いて

$$\frac{W^{(\nu)}(x'|x)}{W^{(\nu)}(x|x')} = \exp(\Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x'|x)), \tag{1.49}$$

の形で与えられる. このような局所詳細釣り合い条件(1.49)を課した場合も, 一般には詳細釣り合い条件(1.36)を満たさない.

1.3.4　平衡/非平衡と定常/非定常

遷移レート$W(x|x';t)$が時間tに依存する一般の場合を含んだ場合に, 平衡/非平衡の定義を再考察してまとめ直そう. 定常状態は条件$\partial_t p_X(x;t) = 0$を満たすような定常分布$p_X(x;t) = p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$で与えられ, そのときの定常状態での確率の流れ$J^{\mathrm{st}}(x|x';t)$を

$$J^{\mathrm{st}}(x|x';t) = W(x|x';t)p_X^{\mathrm{st}}(x';t) - W(x'|x;t)p_X^{\mathrm{st}}(x;t), \tag{1.50}$$

のように定義すると

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{st}}(x|x';t) = 0, \tag{1.51}$$

が満たされる. もしも$J^{\mathrm{st}}(x|x';t) \neq 0$となる$x \in \{1, \ldots, N\}$, $x' \in \{1, \ldots, N\}$の値が存在した場合は, この定常状態は非平衡定常状態である. 一方で定常状態で

$$J^{\mathrm{st}}(x|x';t) = 0 \tag{1.52}$$

が任意の$x \in \{1, \ldots, N\}$, $x' \in \{1, \ldots, N\}$で成り立つ場合, その定常状態は平衡状態である. その時の定常分布$p_X^{\mathrm{st}}(x;t)$を平衡分布とよぶ.

以上をまとめ直すと, 平衡状態と非平衡定常状態と非定常状態の定義と, それらの分類は次の表になる.

表1.1　各状態の定義

状態	定義
非定常状態	$\partial_t p_X(x;t) \neq 0$
非平衡定常状態	$\partial_t p_X(x;t) = 0$であり, $J^{\mathrm{st}}(x|x';t) \neq 0$となる$x$, x'が存在
平衡状態	$\partial_t p_X(x;t) = 0$であり, 任意のx, x'で$J^{\mathrm{st}}(x|x';t) = 0$

表1.2　非平衡/平衡と非定常/定常

状態	定常/非定常	平衡/非平衡
非定常状態	非定常	非平衡
非平衡定常状態	定常	非平衡
平衡状態	定常	平衡

このように平衡/非平衡と定常/非定常という言葉は各瞬間の$p_X(x;t)$の時間変化$\partial_t p_X(x;t)$と, そのときの確率の流れ$J(x|x';t)$の性質によって決まるものである. また非定常状態も, 遷移レート$W(x|x';t)$が時間に依存するかどうか, 遷移レートが詳細釣り合い条件を満たすかどうかで, より詳細に分類が可能である.

第2章

確率過程

序論で述べたようにマスター方程式を用いることで, 古典系の統計力学における平衡と非平衡の特徴づけを行えることをみた. 本章ではこのマスター方程式がどのような仮定から導出されるのかをみていく. また確率微分方程式の一種であるLangevin方程式とそのマスター方程式を用いた対応物であるFokker–Planck方程式について説明を行う.

2.1 確率の諸性質

まずは確率の性質をおさらいしよう. 確率変数$\boldsymbol{X} = \{X_1, \ldots, X_n\}$ $(n \in \mathbb{N}_{>0})$に関する各確率変数の状態$\boldsymbol{x} = \{x_1, \ldots, x_n\} \in \{1, \cdots, N\}^n$ をもつ同時確率分布を$p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) = p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$と書こう. この同時確率分布は規格化

$$\sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1, \tag{2.1}$$

と非負性

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \geq 0, \tag{2.2}$$

を満たすとする.

2.1.1 周辺化

この同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$から, $m(< n)$個の確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \ldots, X_m\} \subset \boldsymbol{X}$に関する状態$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \ldots, x_m\}$をとる同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)$を得ることができる. この操作を周辺化という. 具体的にはX_m以降の確率変数$\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \ldots, X_n\}$に関する状態の組$\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \ldots, x_n\}$に関して和をとることで

$$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) = \sum_{\boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2), \tag{2.3}$$

と同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)$を得ることができる. $p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)$が同時確率分布とみなせることは, 次のように規格化と非負性の条件から確かめられる. すなわち, 規格化については

$$\sum_{\boldsymbol{x}_1} p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) = \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1, \tag{2.4}$$

非負性については

$$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) = \sum_{\boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \geq 0, \tag{2.5}$$

が成り立つ.

2.1.2 条件付き確率分布

またある確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \dots, X_m\}$が状態$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \dots, x_m\}$をとる条件の下で、確率変数の組$\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \dots, X_n\}$が状態$\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \dots, x_n\}$を取る条件付き確率分布$p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) = p_{X_{m+1},\dots,X_n|X_1,\dots,X_m}(x_{m+1}, \dots, x_n|x_1, \dots, x_m)$は, 規格化$\sum_{\boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) = 1$と非負性 $p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) \geq 0$, 及び

$$p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}), \tag{2.6}$$

を満たすものとする.

また$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) \neq 0$で成り立つ

$$p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) = \frac{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)}, \tag{2.7}$$

の形をBayesルールと呼ぶことがある. $n = 2$の時は条件付き確率分布の定義は

$$p_{X_1|X_2}(x_1|x_2) = \frac{p_{X_2|X_1}(x_2|x_1) p_{X_1}(x_1)}{p_{X_2}(x_2)} = \frac{p_{X_2|X_1}(x_2|x_1) p_{X_1}(x_1)}{\sum_{x_1} p_{X_2|X_1}(x_2|x_1) p_{X_1}(x_1)}, \tag{2.8}$$

と書ける. この式を用いてX_2というイベントが起きるかどうかでX_1の確率がどう変わるかを考察することがある. 例えば, 何らかの仮定を課した尤度関数$p_{X_2|X_1}(x_2|x_1)$を用いて, 事前確率$p_{X_1}(x_1)$から事後確率$p_{X_1|X_2}(x_1|x_2)$を推定する手法はBayes推定と呼ばれている.

また条件付き確率分布の条件(2.7)を使うことで,

$$\begin{aligned} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) &= p_{X_n|X_1,\dots,X_{n-1}}(x_n|x_1, \dots, x_{n-1}) p_{X_1,\dots,X_{n-1}}(x_1, \dots, x_{n-1}) \\ &= \cdots \\ &= \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_1,\dots,X_{k-1}}(x_k|x_1, \dots, x_{k-1}) p_{X_1}(x_1), \end{aligned} \tag{2.9}$$

のように同時確率分布を条件付き確率分布の積の形で記述する分解が可能である. この分解を確率のchain ruleと呼ぶ.

また, 条件付き確率分布に対しても周辺化ができる. すなわち確率変数の組が$m < l < n$を満たすように$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \dots, X_m\}$, $\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \dots, X_l\}$, $\boldsymbol{X}_3 = \{X_{l+1}, \dots, X_n\}$のように三分割できるとし, 対応する状態をそれぞれ$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \dots, x_m\}$, $\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \dots, x_l\}$, $\boldsymbol{x}_3 = \{x_{l+1}, \dots, x_n\}$とおこう. この時, chain ruleより

$$\begin{aligned} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) &= p_{\boldsymbol{X}_2,\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1) p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) \\ &= p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1), \end{aligned} \tag{2.10}$$

すなわち

$$p_{\boldsymbol{X}_2,\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1), \tag{2.11}$$

であり, 両辺を$\boldsymbol{x}_3$に対して和をとると, $\sum_{\boldsymbol{x}_3} p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = 1$より

$$\sum_{\boldsymbol{x}_3} p_{\boldsymbol{X}_2,\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1), \tag{2.12}$$

が得られる. これは条件付き確率分布における周辺化だとみなせる.

2.1.3　確率変数間の独立性

また確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \ldots, X_m\}$と$\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \ldots, X_n\}$における, 任意の状態$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \ldots, x_m\}$と$\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \ldots, x_n\}$に対して

$$p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)p_{\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_2), \tag{2.13}$$

を満たすとき, $\boldsymbol{X}_1$と$\boldsymbol{X}_2$は独立であるといい,

$$\boldsymbol{X}_1 \perp\!\!\!\perp \boldsymbol{X}_2 \tag{2.14}$$

のように表記することがある. この独立性は条件付き確率分布の定義(**??**)を用いて

$$p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_2), \tag{2.15}$$

のように書くことができる. この条件は, 条件付き確率分布において確率変数の組$\boldsymbol{X}_1$の依存性が存在しないことを主張している.

さらに条件付き独立性についても説明しよう. 確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \ldots, X_m\}$, $\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \ldots, X_l\}$, $\boldsymbol{X}_3 = \{X_{l+1}, \ldots, X_n\}$に対応する任意の状態$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \ldots, x_m\}$, $\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \ldots, x_l\}$, $\boldsymbol{x}_3 = \{x_{l+1}, \ldots, x_n\}$に対して

$$p_{\boldsymbol{X}_2,\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1)p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1), \tag{2.16}$$

を満たすとき, $\boldsymbol{X}_2$と$\boldsymbol{X}_3$は$\boldsymbol{X}_1$の下で独立であるといい,

$$\boldsymbol{X}_2 \perp\!\!\!\perp \boldsymbol{X}_3 \mid \boldsymbol{X}_1 \tag{2.17}$$

のように表記することがある. 条件付き確率分布の定義を(**??**)を用いると上の議論と同様に

$$p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1) = p_{\boldsymbol{X}_3|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_3|\boldsymbol{x}_1), \tag{2.18}$$

と書くことができる.

またベイジアンネットワーク理論という条件付き独立性に関する記述の工夫について少し触れよう. 今$\boldsymbol{X}_3 = X_k$, $\{X_1, \ldots, X_{k-1}\} = \boldsymbol{X}_1 \cup \boldsymbol{X}_2$とし, $\boldsymbol{X}_1$をX_kの親(parents)という意味の$\mathrm{Pa}(X_k)$という表記を用いて$\boldsymbol{X}_1 = \mathrm{Pa}(X_k) \subset \{X_1, \ldots, X_{k-1}\}$と表記する. 条件付き独立の式(2.18)はこの時,

$$p_{X_k|X_1,\ldots,X_{k-1}}(x_k|x_1, \ldots, x_{k-1}) = p_{X_k|\mathrm{Pa}(X_k)}(x_k|\mathrm{pa}(x_k)), \tag{2.19}$$

と記述することができる. ただし$\mathrm{pa}(x_k)$は確率変数の組$\mathrm{Pa}(X_k)$に対応する状態

$$\mathrm{pa}(x_k) = \{x_l|X_l \in \mathrm{Pa}(X_k)\} \subset \{x_1, \ldots, x_{k-1}\}, \tag{2.20}$$

を表す. このときchain rule (2.9)式は以下のように非常にシンプルな形で書くことが可能である,

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|\mathrm{Pa}(X_k)}(x_k|\mathrm{pa}(x_k))p_{X_1}(x_1). \tag{2.21}$$

このようなchain ruleの表現は, 確率変数間の複雑な条件付き独立性を表現するのに有用であり, 特に$\mathrm{Pa}(X_k)$の具体的な入り方を, 確率変数X_kをノード, 親の依存性$\mathrm{Pa}(X_k)$を有

向なエッジで表現することで, 有向非巡回グラフ(DAG)で表現する理論はベイジアンネットワーク [6]と呼ばれる. ベイジアンネットワークは確率間の依存性を直感的に理解するのに有用なツールであり, 例えばベイジアンネットワークを用いると周辺化をグラフの操作として取り扱うことが可能である.

2.1.4　状態が連続の場合

ここまでの議論は離散状態$x_k \in \{1, \dots, N\}$ $(N \in \mathbb{N}_{>0})$に対して議論を行なっていたが, 状態の値が連続量$x_k \in \mathbb{R}$をとる確率密度分布の場合でも同様に確率の諸性質が定義できる. すなわち確率変数$\boldsymbol{X} = \{X_1, \dots, X_n\}$に関する各確率変数の状態$\boldsymbol{x} = \{x_1, \dots, x_n\} \in \mathbb{R}^n$ をもつ同時確率分布を$P_{X_1,\dots,X_n}(x_1, \dots, x_n) = P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$は規格化

$$\int d\boldsymbol{x} P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1, \tag{2.22}$$

と非負性

$$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \geq 0, \tag{2.23}$$

を満たし, 周辺化を

$$\int d\boldsymbol{x}_1 P_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = P_{\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_2), \tag{2.24}$$

とすれば, 各諸性質が同様に定義可能である. ただし$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \dots, X_m\}$, $\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \dots, x_m\}$, $\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \dots, X_n\}$, $\boldsymbol{x}_2 = \{x_{m+1}, \dots, x_n\}$としている. 今後, 特に注意書きがない場合は離散状態$x_k \in \{1, \dots, N\}$に対して議論を行なっていくが, 連続状態$x_k \in \mathbb{R}$でも$\sum_{x=1}^{N}$を$\int dx$に置き換えることで同様の議論が可能であることに注意して読み進めてほしい.

2.2　Markov連鎖

先ほど, ベイジアンネットワークにによる表記の工夫について説明したが, ここでは$\mathrm{Pa}(X_k) = X_{k-1}$と書けるケースについてより詳しく考えていこう. すなわち条件付き確率分布が

$$p_{X_k|X_1,\dots,X_{k-1}}(x_k|x_1, \dots, x_{k-1}) = p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1}), \tag{2.25}$$

を満たすような状況を考える. このような状況をMarkov連鎖をよぼう. このMarkov連鎖の状況は, 標語的には確率変数X_kが直前の確率変数X_{k-1}のみに依存し, それ以前の確率変数の組$\{X_{k-2}, \dots, X_1\}$に直接依存しない状況という風に言えるだろう. また, このとき, 確率のchain ruleは

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1}) p_{X_1}(x_1), \tag{2.26}$$

で与えられる. このMarkov連鎖の状況は

$$X_1 \to X_2 \to X_3 \to \cdots X_n, \tag{2.27}$$

と表記することがある．

もしも$X_1 \to X_2 \to X_3 \to \cdots X_n$というMarkov連鎖がある状況では，任意の$1 \le i < j < k \le n$をを満たす3点$i, j, k$に対して

$$p_{X_i,X_j,X_k}(x_i, x_j, x_k) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i), \tag{2.28}$$

となり，$X_i \to X_j \to X_k$というMarkov連鎖になる．このことは次のように示せる．$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \ldots, X_{i-1}\}$, $\boldsymbol{X}_2 = \{X_{i+1}, \ldots, X_{j-1}\}$, $\boldsymbol{X}_3 = \{X_{j+1}, \ldots, X_{k-1}\}$とし，対応する状態を$\boldsymbol{x}_1 = \{x_1, \ldots, x_{i-1}\}$, $\boldsymbol{x}_2 = \{x_{i+1}, \ldots, x_{j-1}\}$, $\boldsymbol{x}_3 = \{x_{j+1}, \ldots, x_{k-1}\}$としよう．このとき

$$\begin{aligned}
&p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_i,X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_i, x_j)p_{X_i,X_j}(x_i, x_j) \\
&= \sum_{\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2} \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1})p_{\boldsymbol{X}_1,X_i,\boldsymbol{X}_2,X_j}(\boldsymbol{x}_1, x_i, \boldsymbol{x}_2, x_j) \\
&= \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1})p_{X_i,X_j}(x_i, x_j),
\end{aligned} \tag{2.29}$$

及び

$$\begin{aligned}
&p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_j)p_{X_j}(x_j) \\
&= \sum_{\boldsymbol{x}_1,x_i,\boldsymbol{x}_2} \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1})p_{\boldsymbol{X}_1,X_i,\boldsymbol{X}_2,X_j}(\boldsymbol{x}_1, x_i, \boldsymbol{x}_2, x_j) \\
&= \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1})p_{X_j}(x_j),
\end{aligned} \tag{2.30}$$

より，

$$\begin{aligned}
p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_i,X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_i, x_j) &= \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}) \\
&= p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_j)
\end{aligned} \tag{2.31}$$

が成り立つため，ここに$\boldsymbol{X}_3$に対する周辺化を課せば，

$$\begin{aligned}
p_{X_k|X_i,X_j}(x_k|x_i, x_j) &= \sum_{\boldsymbol{x}_3} p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_i,X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_i, x_j) \\
&= \sum_{\boldsymbol{x}_3} p_{\boldsymbol{X}_3,X_k|X_j}(\boldsymbol{x}_3, x_k|x_j) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j),
\end{aligned} \tag{2.32}$$

とX_kとX_iがX_jのもとでの条件付き独立であることが言える．この条件付き独立性

$$X_i \perp\!\!\!\perp X_k \mid X_j, \tag{2.33}$$

はMarkov連鎖

$$X_i \to X_j \to X_k. \tag{2.34}$$

であることとと等価である．なぜならばこの条件付き独立性の式(2.32)の両辺に$p_{X_i,X_j}(x_i, x_j)$をかけると

$$p_{X_k|X_i,X_j}(x_k|x_i, x_j)p_{X_i,X_j}(x_i, x_j) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_i,X_j}(x_i, x_j), \tag{2.35}$$

$$p_{X_i,X_j,X_k}(x_i, x_j, x_k) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i), \tag{2.36}$$

と式(2.28)の$X_i \to X_j \to X_k$というMarkov連鎖に相当するからである. 以上より, $X_1 \to X_2 \to X_3 \to \cdots X_n$ならば$X_i \to X_j \to X_k$が示せた.

2.3　Chapman–Kolmogorov方程式

これからMarkov連鎖の中に時間を入れていくことを考える．この時間の情報が入ったMarkov連鎖はMarkov過程と呼ばれている. このMarkov過程において成立する方程式である Chapman–Kolmogorov方程式について以下説明していこう．

2.3.1　Markov過程

ここまでの議論では確率変数X_kについての詳細には何も触れていなかった. 同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$を用いて物理的な系の時間発展を議論したい場合は, 時間という概念を陽に入れて考察する必要がある. 今, 確率変数をX_kを時刻$t_k \in \mathbb{R}$の系$\mathcal{X}$の状態x_kを表す確率変数とすることにしよう. ただし時刻t_kは$t_1 < t_2 < ... < t_n$を満たしているとする. この時, 条件付き確率分布

$$p_{X_k|X_1,\dots,X_{k-1}}(x_k|x_1,\dots,x_{k-1}), \tag{2.37}$$

は時刻t_{k-1}までの状態$x_1,\dots,x_{k-1}$に基づいて次の時刻t_kでの状態x_kが決定する確率を与えるものだと考えられる.

このような確率的に時間発展するダイナミクスを確率過程と呼び, 特に確率過程がMarkov連鎖

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1})p_{X_1}(x_1), \tag{2.38}$$

を用いて記述できるとき, その確率過程をMarkov過程と呼ぶ.

2.3.2　Chapman–Kolmogorov方程式

Markov連鎖の性質から, Markov過程においても$t_i < t_j < t_k$に対して

$$p_{X_i,X_j,X_k}(x_i,x_j,x_k) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i), \tag{2.39}$$

が成り立つ. 状態が離散状態である場合は, この式でx_jで和をとり両辺を$p_{X_i}(x_i)$で割ることで

$$p_{X_k|X_i}(x_k|x_i) = \sum_{x_j} p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i) \tag{2.40}$$

が$i < j < k$を満たす任意のi,j,kに対して得られる. この式をChapman–Kolmogorov方程式とよぶ．また時刻の依存性を陽に入れて, $p_{X_k|X_j}(x_k|x_j) = p(x_3;t_3|x_2;t_2)$, $p_{X_j|X_i}(x_j|x_i) = p(x_2;t_2|x_1;t_1)$, $p_{X_k|X_i}(x_k|x_i) = p(x_3;t_3|x_1;t_1)$のように書き直すと, Chapman–Kolmogorov方程式は

$$p(x_3;t_3|x_1;t_1) = \sum_{x_2} p(x_3;t_3|x_2;t_2)p(x_2;t_2|x_1;t_1), \tag{2.41}$$

で与えられる. ここで$p(x;t|y;s)$は時刻$s(<t)$に状態yにいるという条件のもとで時刻tで状態xにいる確率をあらわす量である. この表記から分かるようにChapman–Kolmogorov方程式はMarkov過程のときに$p(x;t|y;s)$が満たす条件を表している. Markov過程においてはChapman–Kolmogorov方程式を満たす関数$p(x;t|y;s)$をtとsの関数として一意に決定することが可能であり, 時刻sよりも過去の時刻の知識を必要としない. この関数$p(x;t|y;s)$は遷移確率と呼ばれている.

もしも状態x_kが連続量$x_k \in \mathbb{R}$の場合は, 同様に $P_{X_k|X_j}(x_k|x_j) = P(x_3;t_3|x_2;t_2)$, $P_{X_j|X_i}(x_j|x_i) = P(x_2;t_2|x_1;t_1)$, $P_{X_k|X_i}(x_k|x_i) = P(x_3;t_3|x_1;t_1)$という表記を用いれば, Chapman–Kolmogorov方程式は

$$P(x_3;t_3|x_1;t_1) = \int dx_2 P(x_3;t_3|x_2;t_2)P(x_2;t_2|x_1;t_1), \tag{2.42}$$

と書ける. この形は$P(x;t|y;s)$を決定する積分方程式の一種とみなせるだろう.

また, Chapman–Kolmogorov方程式を満たすような非負性と規格化を満たす関数$p(x;t|y;s)$ (もしくは$P(x;t|y;s)$)に対して, 確率分布の周辺化$p_X(x;t) = \sum_y p(x;t|y;s)p_X(y;s)$ (もしくは$P_X(x;t) = \int dy P(x;t|y;s)P_X(y;s)$)を満たすような非負性と規格化を満たした関数$p_X(x;t)$ (もしくは$P_X(x;t)$)が導入可能な場合, 一意にMarkov過程を決定することができる. この$p_X(x;t)$に関する時間発展を与える方程式はマスター方程式に相当しており, これは積分方程式であるChapman–Kolmogorov方程式の微分形とみなすことができる.

2.4　マスター方程式

以前紹介したマスター方程式は, Markov過程の時に成立するChapman–Kolmogorov方程式から導出できることを見ていこう.

2.4.1　離散状態の場合

Chapman–Kolmogorov方程式を積分方程式の一種とみなした場合, この積分方程式に対応する微分方程式を考えることができる. この微分方程式がマスター方程式であることをこれから見ていこう. まずは状態が離散の場合を考察しよう.

Markov過程であるので, Chapman–Kolmogorov方程式を満たす関数$p(x_3;t_3|x_2;t_2)$は時間t_3, t_2の関数として与えられる. ここで微小時間$dt > 0$を導入し, t_2は$t_1 < t_2 < t_3$を満たすように$t_2 = t_3 - dt$とおこう. すると, Chapman–Kolmogorov方程式(2.41)における項$p(x_3;t_3|x_2;t_2)$は

$$p(x_3;t_3|x_2;t_2) = p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2), \tag{2.43}$$

と形式的に書ける. この関数に対して

$$\lim_{dt\to 0} p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2) = \delta_{x_3x_2}, \tag{2.44}$$

であることを要請しよう. この要請は$dt \to 0$の極限で, 時刻t_2のときに状態がx_2であれば, 時刻$t_3 = t_2+dt$のときに状態が$x_3 = x_2$である確率が1かつ, それ以外の確率$x_3 \neq x_2$は0になるという物理的な要請になっている. またこのような極限の要請が可能なのは, 任意の

時間幅dtに対してChapman–Kolmogorov方程式を満たす関数$p(x;t|y;s)$で閉じた式として$p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)$が計算可能であるというMarkov過程の特殊性を使っていると考えることもできる.

次にdtが有限の時の, dtの一次のオーダーの係数を$W(x_3|x_2;t_2)$と書くことにしよう. この時 dtの一次のオーダーまでは

$$p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2) = \delta_{x_3x_2} + W(x_3|x_2;t_2)dt + O(dt^2). \tag{2.45}$$

と形式的に書けるはずである. ただし$O(dt^2)$はdt^2以下のオーダーを表すランダウの記号であり, $\lim_{dt\to 0} O(dt^2)/dt = 0$となる寄与である. dtが十分小さい時に $p(x_3;t_2{+}dt|x_2;t_2)$の非負性を満たすためには$x_3 \neq x_2$で

$$W(x_3|x_2;t_2) \geq 0, \tag{2.46}$$

が満たされる必要があり, また確率の規格化条件

$$\sum_{x_3} p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2) = 1, \tag{2.47}$$

を満たすためには

$$\sum_{x_3} W(x_3|x_2;t_2) = 0, \tag{2.48}$$

$$W(x_2|x_2;t_2) = -\sum_{x_3|x_3\neq x_2} W(x_3|x_2;t_2) \leq 0, \tag{2.49}$$

が条件として課される.

さて$O(dt^2)$を無視したdtまでのオーダーでの式(2.45)の表現をChapman–Kolmogorov方程式(2.41)に代入してみよう. すると

$$\begin{aligned} p(x_3;t_2+dt|x_1;t_1) &= \sum_{x_2}[\delta_{x_3,x_2} + W(x_3|x_2;t_2)dt]p(x_2;t_2|x_1;t_1) \\ &= p(x_3;t_2|x_1;t_1) + dt\sum_{x_2} W(x_3|x_2;t_2)p(x_2;t_2|x_1;t_1), \end{aligned} \tag{2.50}$$

より,

$$\begin{aligned} &\frac{p(x_3;t_2+dt|x_1;t_1) - p(x_3;t_2|x_1;t_1)}{dt} \\ &= \sum_{x_2} W(x_3|x_2;t_2)p(x_2;t_2|x_1;t_1) \\ &= \sum_{x_2|x_2\neq x_3} [W(x_3|x_2;t_2)p(x_2;t_2|x_1;t_1) - W(x_2|x_3;t_2)p(x_3;t_2|x_1;t_1)] \\ &= \sum_{x_2}[W(x_3|x_2;t_2)p(x_2;t_2|x_1;t_1) - W(x_2|x_3;t_2)p(x_3;t_2|x_1;t_1)] \end{aligned} \tag{2.51}$$

が得られる. ただし, ここでは$W(x_2|x_2;t_2) = -\sum_{x_3|x_3\neq x_2} W(x_3|x_2;t_2)$の条件を用いた. この式は, 条件付き確率分布に対するマスター方程式相当になっている. さらに式(2.51)の両辺に$p_{X_i}(x_i) = p_X(x_1;t_1)$をかけて$x_i$に関する和をとる周辺化を行うと, 周辺

化した確率分布$p_X(x;t)=\sum_{x_1}p(x;t|x_1;t_1)p_X(x_1;t_1)$に対しても，

$$\begin{aligned}&\frac{p_X(x_3;t_2+dt)-p_X(x_3;t_2)}{dt}\\=&\sum_{x_2}W(x_3|x_2;t_2)p_X(x_2;t_2)\\=&\sum_{x_2}[W(x_3|x_2;t_2)p_X(x_2;t_2)-W(x_2|x_3;t_2)p_X(x_3;t_2)],\end{aligned}\tag{2.52}$$

が成立する．よって，$x_2=x'$, $x_3=x$, $t_2=t$という表記を導入して$dt\to 0$の極限を考察すると，

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}p_X(x;t)&=\sum_{x'}W(x|x';t)p_X(x';t)\\&=\sum_{x'}[W(x|x';t)p_X(x';t)-W(x'|x;t)p_X(x;t)],\end{aligned}\tag{2.53}$$

が得られる． これは1章で考察したマスター方程式となっており，係数として導入した$W(x|x';t)$は時刻tでのx'からxへの遷移レートに相当していたことがわかる．

2.4.2　連続状態の場合

状態が連続量の場合$x\in\mathbb{R}$についても同様のマスター方程式が考察できる．ただし$x_2=x_3$の時の確率分布$P(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)$の特異性をデルタ関数$\delta(x_3-x_2)$を用いて扱わなければならないので若干の注意が必要である．連続量の場合は

$$\lim_{dt\to 0}P(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)=\delta(x_3-x_2)\tag{2.54}$$

を満たすdtオーダーの展開として

$$P(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)=[1+\mathbb{W}(x_2;t_2)dt]\delta(x_3-x_2)+W(x_3|x_2;t_2)dt\tag{2.55}$$

という項$\mathbb{W}(x_2;t_2)$を陽に考える必要がある．これは$x_2=x_3$で特異性を持たない$W(x_3|x_2;t_2)$という係数を用いる場合に，$x_2=x_3$の時のdtオーダーの寄与を正確に取り扱う必要性からくる項である．確率の非負性から$x_3\neq x_2$で

$$W(x_3|x_2;t_2)\geq 0,\tag{2.56}$$

であり，確率の規格化$\int dx_3P(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)=1$から，

$$\mathbb{W}(x_2;t_2)=-\int dx'W(x'|x_2;t_2)\tag{2.57}$$

が課される．

以上の条件をまとめると連続状態における条件付き確率は

$$\begin{aligned}&P(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)\\=&\left[1-\int dx'W(x'|x_2;t_2)dt\right]\delta(x_3-x_2)+W(x_3|x_2;t_2)dt,\end{aligned}\tag{2.58}$$

で与えられる．これは，デルタ関数が条件分岐を表現していると考えることで，離散状態の時における条件付き確率

$$p(x_3;t_2+dt|x_2;t_2)=\begin{cases}1-\sum_{x_3|x_3\neq x_2}W(x_3|x_2;t_2)dt & (x_2=x_3)\\ W(x_3|x_2;t_2)dt & (x_2\neq x_3)\end{cases}\tag{2.59}$$

の対応物だとみなすことができるだろう.

よって連続バージョンのChapman–Kolmogorov方程式(2.42)に式(2.58)を代入すると

$$\begin{aligned}
&\frac{P(x_3;t_2+dt|x_1;t_1)-P(x_3;t_2|x_1;t_1)}{dt} \\
&=\mathbb{W}(x_3;t_2)P(x_3;t_2|x_1;t_1)+\int dx_2 W(x_3|x_2;t_2)P(x_2;t_2|x_1;t_1) \\
&=\int dx'[W(x_3|x';t_2)P(x',t_2|x_1;t_1)-W(x'|x_3;t_2)P(x_3;t_2|x_1;t_1)], \qquad (2.60)
\end{aligned}$$

が得られる. さらに$P_{X_i}(x_i) = P_X(x_1;t_1)$, $x_3 = x$, $t_2 = t$という表記を導入し, $P_{X_i}(x_i) = P_X(x_1;t_1)$を両辺にかけて$x_1$で積分して周辺化を行い, $P_X(x;t) = \int dx_1 P(x;t|x_1;t_1)P_X(x_1;t_1)$という表記を用いて$dt \to 0$の極限を取ることで, 離散状態の時と同様に

$$\partial_t P_X(x;t)=\int dx'\left[W(x|x';t)P_X(x';t)-W(x'|x;t)P_X(x;t)\right], \qquad (2.61)$$

という連続量に対するマスター方程式が得られる. ただし, ここで$W(x|x';t)$は時刻tでのx'からxへの遷移レートに相当する.

また, 式(2.60)に対して$dt \to 0$の極限を取り, $x_3 = x$, $x_1 = y$ $t_2 = t$, $t_1 = s$という表記を導入すると,

$$\partial_t P(x;t|y;s)=\int dx'\left[W(x|x';t)P(x;t|y;s)-W(x'|x;t)P(x;t|y;s)\right], \qquad (2.62)$$

のように条件付き確率の時間発展についても同じ遷移レートで与えられる. この条件付き確率に関する時間発展の式も, 条件付き確率に関するマスター方程式と呼ばれることがある.

以上のように状態が離散か連続かによらず, Chapman–Kolmogorov方程式からマスター方程式が導出できた. よって系$\mathcal{X}$の確率過程がもしMarkov過程ならば, マスター方程式で確率分布の時間発展が記述されることが一般的に言える. よって, 1章での議論はMarkov過程一般で成立する話になっている.

また実際に直前の状態のみに依存して確率的に時間発展するというMarkov過程の設定は, 物理的には系$\mathcal{X}$が十分大きい浴に接触した状況でのダイナミクスの現象の記述として妥当なことが多いため, 広いクラスのダイナミクスで1章の議論は成立する. ただし, 浴のサイズが有限であることで浴の状態が系$\mathcal{X}$の状態の履歴に強く依存するような場合はその限りではなく, その場合は非Markov過程として単純な形のマスター方程式での取り扱いはできない.

もしも同じような手法で一般に非Markov過程を扱おうとした場合, Chapman–Kolmogorov方程式相当はより一般のchain ruleに関する周辺化の式で与える必要があり, そこからは形式的には過去の全ての状態に依存する条件付き確率分布の時間発展の式が, 過去全ての状態に依存した式として導出される. またその条件付き確率を周辺化してマスター方程式相当を得る場合, 遷移レートに相当する量は周辺化の計算から確率分布に依存した形になりえ,一般に確率分布に対する線形な方程式にはならない.

2.5 Fokker–Planck方程式

連続状態におけるマスター方程式の重要な例であるFokker–Planck方程式について, 以

下説明を行う.

2.5.1 Kramers–Moyal展開

ここでは状態が連続の場合のマスター方程式について, 偏微分を用いた表現で書き下すことを行おう. まず連続状態$x \in \mathbb{R}(x' \in \mathbb{R})$に対するマスター方程式(2.61)は, $r = x - x'$という変数を導入して, $W(x|x';t) = w(r|x';t)$という変化差分を用いた遷移レートの表記を用いると,

$$\begin{aligned}\partial_t P_X(x;t) &= \int dr\,[W(x|x-r;t)P_X(x-r;t) - W(x-r|x;t)P_X(x;t)] \\ &= \int dr\,[w(r|x-r;t)P_X(x-r;t) - w(-r|x;t)P_X(x;t)]\,, \end{aligned} \tag{2.63}$$

と書き直すことができる. ここで$w(r|x-r;t)P_X(x-r;t)$に対する次のようなTaylor展開を考えよう.

$$w(r|x-r;t)P_X(x-r;t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-r)^k}{k!}(\partial_x)^k [w(r|x;t)P_X(x;t)]. \tag{2.64}$$

このTaylor展開をマスター方程式(2.63)に代入すると

$$\begin{aligned}\partial_t P_X(x,t) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!}(\partial_x)^k \left[\left[\int dr r^k w(r|x;t)\right] P_X(x;t)\right] \\ &\quad + \int dr\,[w(r|x;t)P_X(x;t) - w(-r|x;t)P_X(x;t)] \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!}(\partial_x)^k \left[\left[\int dr r^k w(r|x;t)\right] P_X(x;t)\right], \end{aligned} \tag{2.65}$$

と書き直すことができる. ただし, $k=0$の項を分離して$\int dr w(r|x;t) = \int dr w(-r|x;t)$であることを用いた. よって, まとめ直すとマスター方程式は

$$\partial_t P_X(x;t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!}(\partial_x)^k [A^{(k)}(x;t)P_X(x;t)], \tag{2.66}$$

$$A^{(k)}(x;t) = \int dr r^k w(r|x;t). \tag{2.67}$$

という偏微分方程式の展開で与えられる. この展開はKramers–Moyal展開と呼ばれている.

2.5.2 Fokker–Planck方程式

連続状態のマスター方程式の物理的に重要な例として, Kramers–Moyal展開における展開が二次までで与えられる状況を考えよう. すなわち

$$\partial_t P_X(x;t) = -\partial_x [A^{(1)}(x;t)P_X(x;t)] + \frac{1}{2}(\partial_x)^2 [A^{(2)}(x;t)P_X(x;t)], \tag{2.68}$$

という状況である. この式(2.68)はFokker–Planck方程式と呼ばれている.

このFokker–Planck方程式が正当化されるような状況設定は, Taylor展開の二次への打ち切りが正当化されるような状況である. 例えば, 微小な$|r|$だけ$w(r|x';t)$は有限の値をも

ち, 十分大きい$|r|$では$w(r|x';t) \simeq 0$とみなせるような局所的な状態遷移しか起きないときにはこの打ち切りが正当化されうる.

またFokker–Planck方程式(2.68)を連続の式の形で次のように書き直すことが可能である.

$$\partial_t P_X(x;t) = -\partial_x[\nu_X(x;t)P_X(x;t)] = -\partial_x[j_X(x;t)], \tag{2.69}$$

$$j_X(x;t) = A^{(1)}(x;t)P_X(x;t) - \frac{1}{2}\partial_x[A^{(2)}(x;t)P_X(x;t)]. \tag{2.70}$$

連続の式の視点に立つと, $\nu_X(x;t)$は速度場を意味し, $j_X(x,t)$は流れを意味する項になっている. 定常状態の条件は$j_X(x,t)$を用いると

$$-\partial_x[j_X(x;t)] = 0, \tag{2.71}$$

とすることができる. これは以前に議論した離散状態$x \in \{1,\dots,N\}$, $x' \in \{1,\dots,N\}$のマスター方程式における定常状態の条件

$$\sum_{x'=1}^{N} J(x|x';t) = 0, \tag{2.72}$$

の対応物だと考えることができる. 実際, 微分演算子∂_xは十分小さいdxに対して

$$-\partial_x[j_X(x;t)] = \frac{j_X(x,t)}{dx} - \frac{j_X(x+dx,t)}{dx} + O(dx), \tag{2.73}$$

を与えるので, 項$j_X(x,t)/dx$と項$-j_X(x+dx,t)/dx$の足し合わせという視点から, 離散状態における和$\sum_{x'=1}^{N}$の対応物とみなせばよい. 同様のアナロジーから, 連続状態における平衡状態の条件を,

$$j_X(x;t) = 0, \tag{2.74}$$

を任意のxで満たすこととして導入しておこう. 物理的にはこの平衡状態は$j_X(x;t) = 0$という流れが存在しないような状況に相当している. 一方で, 定常状態は$j_X(x;t) = \mathrm{const.}$という一定の流れが無限遠まで存在するような状況に相当する.

2.5.3　多次元のFokker–Planck方程式

状態xとして$x = \boldsymbol{y} = \{y_1,\dots,y_d\} \in \mathbb{R}^d$のように$d$次元の連続な状態を考える場合, 一次元のFokker–Planck方程式を求めた時と同様に, マスター方程式から多変数のTaylor展開を用いたKramers–Moyal展開を経由して, Fokker–Planck方程式を得ることで, 次のような形のFokker–Planck方程式を求めることができる.

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\sum_i \partial_{y_i}[j_{Y_i}(\boldsymbol{y};t)], \tag{2.75}$$

$$j_{Y_i}(\boldsymbol{y};t) = A_i^{(1)}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) - \sum_j \frac{1}{2}\partial_{y_j}[A_{ij}^{(2)}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]. \tag{2.76}$$

また$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = (j_{Y_1}(\boldsymbol{y};t), j_{Y_2}(\boldsymbol{y};t), \dots, j_{Y_d}(\boldsymbol{y};t))^{\mathrm{T}}$のようなベクトルを導入し, ナブラ演算子$\nabla$を使うと

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) == -\nabla \cdot [\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)], \tag{2.77}$$

のように書くこともできる.

定常状態の条件はこのとき

$$\sum_i \partial_{y_i}[j_{Y_i}(\boldsymbol{y};t)] = \nabla\cdot[\boldsymbol{j_Y}(\boldsymbol{y};t)] = 0, \tag{2.78}$$

で与えられ, 平衡の条件は任意のi, $\boldsymbol{y}$で

$$j_{Y_i}(\boldsymbol{y};t) = 0, \tag{2.79}$$

で与えられる. 定常状態は1次元の場合は空間的に一様な流れ($j_X(x;t) = \mathrm{const.}$)しかあり得なかったが, 2次元以上の場合は和$\sum_i$が入っているため, 例えば$Y_1Y_2$面内で回転するような流れがあるような状況でも定常条件は満たされうる. 特に$d = 3$の場合は, $\boldsymbol{j_Y}(\boldsymbol{y};t) = \nabla\times\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{y};t)$のようなベクトル$\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{y};t)\in\mathbb{R}^3$がある場合に定常状態の条件が$\nabla\cdot[\boldsymbol{j_Y}(\boldsymbol{y};t)] = \nabla\cdot(\nabla\times\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{y};t)) = 0$のように満たされることがわかる.

2.5.4 移流拡散方程式とBrown運動

Fokker–Planck方程式(2.68)は, 例えば溶媒内におけるBrown運動をする粒子の拡散のダイナミクスを記述するときによく使われている. $x\in\mathbb{R}$の1次元のFokker–Planck方程式において, $A^{(1)}(x;t)$を含む項は移流項, $A^{(2)}(x;t)$を含む項は拡散項と見なすことができる. 溶媒の逆温度を$\beta\in\mathbb{R}_{\geq 0}$, 溶媒の易動度を$\mu\in\mathbb{R}_{\geq 0}$とする. この溶媒の中でBrown粒子がポテンシャル$U_X(x)\in\mathbb{R}$で駆動されて移流拡散している場合には, 移流項がポテンシャル力$-\partial_x U_X(x)$で駆動されて, 拡散項は温度β^{-1}に比例するとして

$$A^{(1)}(x;t) = -\mu\partial_x U_X(x), \tag{2.80}$$
$$A^{(2)}(x;t) = 2\mu\beta^{-1}. \tag{2.81}$$

とおくことで, Fokker–Planck方程式を次のような移流拡散方程式の一種として扱うことができる.

$$\partial_t P_X(x;t) = \mu\partial_x[(\partial_x U_X(x))P_X(x;t)] + \mu\beta^{-1}(\partial_x)^2[P_X(x;t)]. \tag{2.82}$$

ただしここで易動度μは摩擦係数の逆数に相当する比例係数である.

このモデル化の尤もらしさは, 次のように平衡分布を考察することでも確かめることができるだろう. まず連続の式の表現(2.69)において式(2.82)は

$$j_X(x;t) = -\mu\partial_x U_X(x)P_X(x;t) - \mu\beta^{-1}\partial_x[P_X(x;t)], \tag{2.83}$$
$$\nu_X(x;t) = -\mu\partial_x[U_X(x) + \beta^{-1}\ln P_X(x;t)]. \tag{2.84}$$

と書くことができる. 平衡の条件は$j_X(x;t) = 0$, すなわち$\nu_X(x;t) = 0$でもあるため, 任意の$x\in\mathbb{R}$で$\nu_X(x;t) = 0$を満たす平衡分布$P_X^{\mathrm{eq}}(x)$は

$$U_X(x) + \beta^{-1}\ln P_X^{\mathrm{eq}}(x) = \mathrm{const.}, \tag{2.85}$$

より,

$$P_X^{\mathrm{eq}}(x) = \frac{\exp(-\beta U_X(x))}{\int dx\,\exp(-\beta U_X(x))}, \tag{2.86}$$

というカノニカル分布で与えられることが確認できる.

またカノニカル分布を用いると速度場$\nu_X(x;t)$は

$$\nu_X(x;t) = -\mu\beta^{-1}\partial_x \ln\left(\frac{P_X(x;t)}{P_X^{\mathrm{eq}}(x)}\right), \tag{2.87}$$

のように$\ln P_X(x;t) - \ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)$の勾配$\partial_x[\ln P_X(x;t) - \ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)]$に比例した形で記述される．この表記を用いるとFokker–Planck方程式は

$$\partial_t P_X(x;t) = \partial_x\left[\mu\beta^{-1}P_X(x;t)\partial_x\left(\ln\frac{P_X(x;t)}{P_X^{\mathrm{eq}}(x)}\right)\right], \tag{2.88}$$

のように書くことができる．これは$\mu\beta^{-1}P_X(x;t)$という重みがついたラプラシアン$\partial_x(\mu\beta^{-1}P_X(x;t)\partial_x)$が, $\ln P_X(x;t) - \ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)$という値に対してかかっていると思うことが可能であり, またこの勾配$\partial_x[\ln P_X(x;t) - \ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)]$を消すような方向にダイナミクスが進むことで平衡状態への緩和が行われると考えることが可能である．この表記と緩和についての関連性は, 熱力学第二法則を議論した後にまた詳細に議論を行う．

また$x = \boldsymbol{y} = \{y_1, \ldots, y_d\} \in \mathbb{R}^d$のように$d$次元の連続な状態にも, 移流拡散方程式としてFokker–Planck方程式を捉え, ブラウン運動のダイナミクスを記述することが可能である．ポテンシャル$U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}) \in \mathbb{R}$で駆動されるBrown運動を記述するFokker–Planck方程式は

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot[\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)], \tag{2.89}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) &= \frac{\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)}{P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)} \\ &= -\mu\nabla(U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}) + \beta^{-1}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)),\end{aligned} \tag{2.90}$$

で与えられる．またこの場合, 任意の$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^d$で$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \boldsymbol{0}$が満たされる平衡分布が存在し, 平衡分布は

$$P_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{y}) = \frac{\exp(-\beta U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}))}{\int d\boldsymbol{y}\exp(-\beta U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}))}, \tag{2.91}$$

で与えられる．また, Brown粒子に加わる力としてポテンシャルで一般に記述することができない外力$\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{nc}}(\boldsymbol{y}) \in \mathbb{R}^d$で与えられる場合, 速度場は

$$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \mu\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{nc}}(\boldsymbol{y}) - \mu\beta^{-1}\nabla\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{2.92}$$

で与えられる．このような外力$\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{nc}}(\boldsymbol{y})$としては, $\mathbb{R}^d$内を回転する外場のようなものが考えられる．この場合は任意の$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^d$で$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \boldsymbol{0}$が満たされる平衡分布は一般に存在しない．

2.6 Onsager–Machlup関数

Fokker–Planck方程式は確率分布の時間発展を記述するマスター方程式の一種であることをここまでみた．ここでは時刻$t \in \mathbb{R}$で状態$y \in \mathbb{R}$をとる条件の下での微小時間$dt \in \mathbb{R}_{\geq 0}$後の時刻$t + dt$で状態$x \in \mathbb{R}$をとる遷移確率$P(x; t + dt|y; t)$を求めることを考えてみよう．

今, Fokker–Planck方程式(2.68)を次のように形式的に書こう．

$$\begin{aligned}\partial_t P_X(x;t) &= -\partial_x[A^{(1)}(x;t)P_X(x;t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[A^{(2)}(x;t)P_X(x;t)] \\ &= \mathcal{L}_{\mathrm{FP}}P_X(x;t),\end{aligned} \tag{2.93}$$

$$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}} = -\partial_x A^{(1)}(x;t) + \frac{1}{2}\partial_x^2 A^{(2)}(x;t). \tag{2.94}$$

この$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}$はFokker–Planck演算子と呼ばれている．

Chapman–Kolmogorov方程式からマスター方程式を導出するときに議論したことを思い出すと，条件付き確率分布$P(x,t|y,s)$，すなわち遷移確率に関するマスター方程式(2.62)は，周辺化した後のマスター方程式(2.61)と同じ遷移レートを用いて時間発展が書けるはずである．よって，周辺化した後のマスター方程式と同様に遷移確率に関するマスター方程式にKramers–Moyal展開を行って，展開が二次で閉じるFokker–Planck方程式に帰着できるような状況を考えると，遷移確率$P(x;t|y;s)$の時間発展も，同様のFokker–Planck演算子によって

$$\partial_t P(x;t|y;s) = \mathcal{L}_{\mathrm{FP}} P(x;t|y;s), \tag{2.95}$$

と与えられると考えられる．

この遷移確率に関するFokker–Planck方程式(2.95)から$P(x;t+dt|y;t)$の解析的な表記を得ることを考えてみよう．まず，微小なdtに対して$O(dt^2)$を無視することで，

$$P(x;t+dt|y;t) = (1+dt\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}) \lim_{dt\to 0} P(x;t+dt|y;t), \tag{2.96}$$

が得られる．ここでChapman–Kolmogorov方程式からmaster方程式を導出した時に使った仮定である $\lim_{dt\to 0} P(x;t+dt|y;t) = \delta(x-y)$ を使うと

$$P(x;t+dt|y;t) = [1+dt\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}]\,\delta(x-y), \tag{2.97}$$

が得られる．

得られた右辺$[1+dt\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}]\,\delta(x-y)$の計算を以下実行しよう．ここでデルタ関数$\delta(x-y)$の性質から，$A^{(1)}(x;t)\delta(x-y) = A^{(1)}(y;t)\delta(x-y)$と$A^{(2)}(x;t)\delta(x-y) = A^{(2)}(y;t)\delta(x-y)$とするように$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}$の$x$の依存性を$y$に置き換える変数変換をすると，

$$\begin{aligned} P(x;t+dt|y;t) &= [1+dt\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}]\,\delta(x-y) \\ &= \left[1+dt\left[-\partial_x A^{(1)}(y;t) + \frac{1}{2}(\partial_x)^2 A^{(2)}(y;t)\right]\right]\delta(x-y) \end{aligned} \tag{2.98}$$

と書き直せる．またデルタ関数$\delta(x-y)$についてはFourier変換を用いた表記

$$\delta(x-y) = \int \frac{ds}{2\pi} \exp\left[is(x-y)\right], \tag{2.99}$$

を利用すると，

$$\begin{aligned} & P(x;t+dt|y;t) \\ &= \left[1+dt\left[-\partial_x A^{(1)}(y;t) + \frac{1}{2}(\partial_x)^2 A^{(2)}(y;t)\right]\right] \int \frac{ds}{2\pi} \exp\left[is(x-y)\right] \\ &= \int \frac{ds}{2\pi}\left[1+dt\left[-isA^{(1)}(y;t) - \frac{1}{2}s^2 A^{(2)}(y;t)\right]\right] \exp\left[is(x-y)\right], \end{aligned} \tag{2.100}$$

となるが，ここで$O(dt^2)$を無視して

$$\begin{aligned} & 1+dt\left[-isA^{(1)}(y;t) - \frac{1}{2}s^2 A^{(2)}(y;t)\right] \\ &= \exp\left[\left[-isA^{(1)}(y;t) - \frac{1}{2}s^2 A^{(2)}(y;t)\right]dt\right], \end{aligned} \tag{2.101}$$

と書き直せることを利用して, ガウス積分を実行すると

$$
\begin{aligned}
&P(x;t+dt|y;t)\\
&=\int\frac{ds}{2\pi}\exp\left[\left[-isA^{(1)}(y;t)-\frac{1}{2}s^2A^{(2)}(y;t)\right]dt+is(x-y)\right]\\
&=\int\frac{ds}{2\pi}\exp\left[-\frac{dt}{2}A^{(2)}(y;t)\left[s+i\frac{A^{(1)}(y;t)-\frac{x-y}{dt}}{A^{(2)}(y;t)}\right]^2-\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A^{(1)}(y;t)\right]^2}{2A^{(2)}(y;t)}dt\right]\\
&=\frac{1}{\sqrt{2\pi A^{(2)}(y;t)dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A^{(1)}(y;t)\right]^2}{2A^{(2)}(y;t)}dt\right],
\end{aligned}
\tag{2.102}
$$

となる. よって, $x=x_{i+1}$, $y=x_i$, $\dot{x}_i=(x_{i+1}-x_i)/dt$と表記し直したとき, 次で定義されるOnsager-Machlup関数$L_{\mathrm{OM}}(x_i,\dot{x}_i;t)$を用いて

$$
\begin{aligned}
L_{\mathrm{OM}}(x_i,\dot{x}_i;t)&=\frac{\left[\dot{x}_i-A^{(1)}(x_i;t)\right]^2}{2A^{(2)}(x_i;t)},\\
P(x_{i+1};t+dt|x_i;t)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi A^{(2)}(x_i;t)dt}}\exp\left[-L_{\mathrm{OM}}\left(x_i,\dot{x}_i;t\right)dt\right],
\end{aligned}
\tag{2.103}
$$

のように遷移確率が表現できることがわかる.

ちなみにデルタ関数の性質である$A^{(1)}(x;t)\delta(x-y)=A^{(1)}(y;t)\delta(x-y)$と$A^{(2)}(x;t)\delta(x-y)=A^{(2)}(y;t)\delta(x-y)$の式を使わずにFokker–Planck演算子$\mathcal{L}_{\mathrm{FP}}$が$x$に依存するとして同様の計算を行なうと, 偏微分$\partial_x A^{(1)}(x;t)$, $\partial_x A^{(2)}(x;t)$, $(\partial_x)^2A^{(2)}(x;t)$を含んだ余分な項が発生しうる[7]. よって, 条件付き確率分布の表現は一意ではない. しかしながら, この余分な項は実は$A^{(1)}(x;t)$および$A^{(2)}(x;t)$の関数内のxとyの変数の入れ替えによって確率分布の規格化$\int dxP(x;t+dt|y;t)=1$を満たすために現れるヤコビアンの項に起因しており, dtが微小な状況では, 一意でない条件付き確率$P(x;t+dt|y;t)$の表現は, 変数変換の下で同一視可能である.

またFokker–Planck方程式はMarkov過程になっているため, 経路の確率も同様にOnsager-Machlup関数を用いて記述可能である. dt間隔での各時刻$t=idt$ $(i\in\mathbb{N}_{>0})$での確率変数をX_i, 状態をx_iとしたとき, 経路の確率変数$\boldsymbol{X}=\{X_1,\dots,X_n\}$に関する経路の状態$\boldsymbol{x}=\{x_1,\dots,x_n\}$の同時確率分布$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$は, Onsager-Machlup関数を用いて

$$
\begin{aligned}
P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})&=\prod_{i=1}^{n-1}P(x_{i+1};(i+1)dt|x_i;idt)P_{X_1}(x_1)\\
&=\frac{P_{X_1}(x_1)\exp\left[-\sum_{i=1}^{n-1}L_{\mathrm{OM}}(x_i,\dot{x}_i;idt)dt\right]}{(2\pi dt)^{\frac{n-1}{2}}\prod_{i=1}^{n-1}\sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}},
\end{aligned}
\tag{2.104}
$$

と書くことができる. ただし$\dot{x}_i=(x_{i+1}-i_k)/dt$である. この式における$\sum_{i=1}^{n-1}\cdots dt$は形式的に積分記号$\int\cdots dt$を用いて記述されることがあるが, どのような離散化で定義されているかに依存するため, そのような表記の場合には対応する離散化に関する注意が必要である. この離散化の問題は, これから述べるLangevin方程式の表現においてもIto–Stratonovich解釈というテーマで重要な話題になっている.

2.7 Langevin方程式

Fokker–Planck方程式は, 移送拡散方程式として外力の加わったブラウン粒子の位置に関する分布を表現することをみた. ここではFokker–Planck方程式の対応物として, ブラウン粒子の確率的な挙動を表現する方程式であるLangevin方程式を考えていこう. その出発点となるのは上に述べたOnsager–Machlup関数で記述される遷移確率の表現である.

2.7.1 Wiener過程

次のようなWiener過程と呼ばれるものを導入して, Fokker–Planck方程式におけるOnsager-Machlup関数による遷移確率の表現を再考察してみよう. Wiener過程$\mathcal{B}_t$は

- $\mathcal{B}_0 = 0$.
- $\mathcal{B}_t$は(ほとんど確実に)連続.
- 増分$\mathcal{B}_{t+\Delta t} - \mathcal{B}_t$は平均0, 分散$\Delta t$のガウス分布に従う.
- 増分$\mathcal{B}_{t+\Delta t} - \mathcal{B}_t$は, 異なる時間の増分と独立である.

という性質を持つものとして数学的に定義される.

このWiener過程を用いて表現式(2.103)を書き直してみる. まず微小なWiener過程の増分$d\mathcal{B}_t = \mathcal{B}_{t+dt} - \mathcal{B}_t$を考える. これはWiener過程の性質から平均0, 分散dtのガウス分布

$$\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi dt}} \exp\left(-\frac{(d\mathcal{B}_t)^2}{2dt}\right), \tag{2.105}$$

に従い, 異なる時間間の増分に対して独立, すなわち

$$\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_{dt}, \ldots, d\mathcal{B}_{(n-1)dt}) = \prod_{i=1}^{n-1} \mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_{idt}) \tag{2.106}$$

である. 今ここで, $d\mathcal{B}_{idt}$とx_{i+1}の間の変数変換

$$d\mathcal{B}_{idt} = \frac{1}{\sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)}} \left[x_{i+1} - x_i - A^{(1)}(x_i; idt)dt\right], \tag{2.107}$$

を導入してみよう. すると変数変換後のx_{i+1}に対する確率$\mathrm{Prob}(x_{i+1})$は,

$$\begin{aligned} \mathrm{Prob}(x_{i+1}) &= \left|\frac{\partial[d\mathcal{B}_{idt}]}{\partial[x_{i+1}]}\right| \mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_{idt}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi A^{(2)}(x_i; idt)dt}} \exp\left[-\frac{\left[\frac{x_{i+1}-x_i}{dt} - A^{(1)}(x_i; idt)\right]^2}{2A^{(2)}(x_i; idt)} dt\right], \end{aligned} \tag{2.108}$$

と計算できる. ただし$|\partial[d\mathcal{B}_{idt}]/\partial[x_{i+1}]|$はヤコビアン項である.

よって, $\mathrm{Prob}(x_{i+1})$は遷移確率$P(x_{i+1}; (i+1)dt|x_i; idt)$と同一視できるため, Onsager-Machlup関数による遷移確率の表現式(2.103)は, 変数変換式(2.107)を経由して, Wiener過程の増分$d\mathcal{B}_{idt}$を用いて捉え直すことが可能である. また, 増分の独立性の式(2.106)は, 変数変換式(2.107)を経由することで経路の確率の表現(2.104)に相当することもわかる. すなわち, 増分の独立性の式(2.106)は, 変数変換後の経路$\boldsymbol{x} = \{x_1, \ldots, x_n\}$のダイナミクスがMarkov過程であることを保証する.

2.7.2 Langevin方程式

このWiener過程の増分とOnsager-Machlup関数による遷移確率の表現式の対応関係からLangevin方程式を導入しよう．Wiener過程を用いた変数変換式(2.107)をまとめ直すと

$$\frac{x_{i+1}-x_i}{dt} = A^{(1)}(x_i;idt) + \sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}, \tag{2.109}$$

と書くことができる．ここで$t=idt$, $x(t+dt)=x_{i+1}$, $x(t)=x_i$という表記を導入すれば,

$$\frac{x(t+dt)-x(t)}{dt} = A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{2.110}$$

となる．さらに$dt\to 0$の極限で,

$$\lim_{dt\to 0}\frac{x(t+dt)-x(t)}{dt} = \dot{x}(t), \tag{2.111}$$

$$\lim_{dt\to 0}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} = \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\cdot\xi(t), \tag{2.112}$$

と形式的に書き直すことで, Langevin方程式

$$\dot{x}(t) = A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\cdot\xi(t), \tag{2.113}$$

を得ることができる．このLangevin方程式は微分方程式

$$\dot{x}(t) = A^{(1)}(x(t);t), \tag{2.114}$$

に、確率的に値を取る量(すなわちノイズ)$\xi(t)$に比例した項$\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\cdot\xi(t)$が新たに加わっていると解釈できる．このLangevin方程式のように確率的に決まる値を含んだ微分方程式を確率微分方程式と呼ぶ.

このノイズ$\xi(t)$に対する統計則は, Wiener過程$\mathcal{B}_t$の定義に立ち戻ることで求めることができる．まず$d\mathcal{B}_t$がガウス分布に従うのでノイズ$\xi(t)=\lim_{dt\to 0}d\mathcal{B}_t/dt$もガウス分布に従う．よって, ノイズの統計則は平均と共分散だけを気にすれば良い．またWiener過程の全経路$\boldsymbol{\mathcal{B}}=\{\mathcal{B}_t|t\in\mathbb{R}\}$に対する期待値$\langle\cdots\rangle$を用いると, 平均値と共分散については

$$\left\langle\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}\right\rangle = \frac{\langle d\mathcal{B}_t\rangle}{dt} = 0, \tag{2.115}$$

$$\left\langle\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}\frac{d\mathcal{B}_{t'}}{dt}\right\rangle = \frac{\langle d\mathcal{B}_t d\mathcal{B}_{t'}\rangle}{dt^2} = \begin{cases} 0 & (t\geq t'+dt, t\leq t'-dt), \\ \frac{dt-(t-t')}{dt^2} & (t'\leq t\leq t'+dt), \\ \frac{dt-(t'-t)}{dt^2} & (t'-dt\leq t\leq t'), \end{cases} \tag{2.116}$$

より, $dt\to 0$の極限をとることで

$$\langle\xi(t)\rangle = \lim_{dt\to 0}\left\langle\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}\right\rangle = 0, \tag{2.117}$$

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \lim_{dt\to 0}\left\langle\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}\frac{d\mathcal{B}_{t'}}{dt}\right\rangle = \delta(t-t'), \tag{2.118}$$

が得られる．ここで$\langle d\mathcal{B}_t d\mathcal{B}_{t'} \rangle / dt^2$は$t=t'$を頂点とした底辺$2dt$, 高さ$1/dt$の二等辺三角形であり, $dt \to 0$の極限でデルタ関数$\delta(t-t')$になることを用いた．デルタ関数$\delta(t-t')$で表されるように異なる時間間に相関がないノイズは白色ノイズと呼ばれる．また統計則としてガウス分布に従うノイズはガウスノイズとされる．よって白色性とガウス性の二つの性質を持つ$\xi(t)$はホワイトガウシアンノイズ(もしくは白色ガウス雑音)と呼ばれる．

2.7.3 Ito–Stratonovich解釈

ノイズを含む項をLangevin方程式で導入する際,

$$\lim_{dt\to 0} \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} \frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt} \tag{2.119}$$

という極限を考えていた．では仮に,

$$\lim_{dt\to 0} \sqrt{A^{(2)}(x_{i+1}; idt)} \frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt} \tag{2.120}$$

や

$$\lim_{dt\to 0} \frac{\sqrt{A^{(2)}(x_{i+1}; idt)} + \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)}}{2} \frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt} \tag{2.121}$$

という別の極限の取り方を考えた場合, 同じ結果を与えるだろうか. 実はこれらの極限は同じ結果を与えないため, 正しく区別する必要がある. この区別の仕方がIto–Stratonovich解釈と呼ばれるものである.

異なる三つの極限の取り方が別の結果を与えることは次のように示される．まず, $\sqrt{A^{(2)}(x_{i+1}, idt)}$のTaylor展開を考え, 式(2.109)を代入すると,

$$\begin{aligned}
&\sqrt{A^{(2)}(x_{i+1}; idt)} \\
&= \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} + (x_{i+1} - x_i)\partial_{x_i} \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} + O((x_{i+1}-x_i)^2) \\
&= \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} + d\mathcal{B}_t \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} \partial_{x_i} \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} + O(dt),
\end{aligned} \tag{2.122}$$

と$d\mathcal{B}_t$に比例した項が出てくる．$d\mathcal{B}_t$の分散がdtに比例することに注意すると, $d\mathcal{B}_t$そのものは$O(dt^{1/2})$のオーダーだとみなせる．よって$O((x_{i+1}-x_i)^2)$は$O((d\mathcal{B}_t)^2)$とみなせて, $O(dt)$のオーダーにまとめられることを用いている．ここで$d\mathcal{B}_t$と$d\mathcal{B}_t/dt$をかけたものは$O(1)$となる．また $d\mathcal{B}_t$の確率分布は分散dtのガウス分布であるため, dtが小さい時には$d\mathcal{B}_t$の確率分布は鋭いピークのある分布になることから, $d\mathcal{B}_t^2$という値がほぼ確率1でdtの値を取ると考えて, $dt \to 0$の極限で$d\mathcal{B}_t^2/dt \to 1$とおいてしまおう．すると, 上の三つの極限はそれぞれ

$$\lim_{dt\to 0} \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} \frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt} = \sqrt{A^{(2)}(x(t); idt)} \cdot \xi(t), \tag{2.123}$$

$$\begin{aligned}
&\lim_{dt\to 0} \sqrt{A^{(2)}(x_{i+1}; idt)} \frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt} \\
&= \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} \partial_{x_i} \sqrt{A^{(2)}(x_i; idt)} + \sqrt{A^{(2)}(x(t); idt)} \cdot \xi(t),
\end{aligned} \tag{2.124}$$

$$\lim_{dt\to 0}\frac{\sqrt{A^{(2)}(x_{i+1};idt)}+\sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}}{2}\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}$$
$$=\frac{1}{2}\sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}\partial_{x_i}\sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}+\sqrt{A^{(2)}(x(t);idt)}\cdot\xi(t), \qquad (2.125)$$

で与えられる. 特に三つ目の極限は

$$\lim_{dt\to 0}\frac{\sqrt{A^{(2)}(x_{i+1};idt)}+\sqrt{A^{(2)}(x_i;idt)}}{2}\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}=\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\circ\xi(t), \quad (2.126)$$

という風に$\circ$を用いた表記が用いられることがあり, $\cdot$と$\circ$の違いで離散化の仕方を指定することがある. 以前導入した$\cdot$をIto積と呼ぶのに対し, $\circ$はStratonovich積と呼ばれている.

より一般にはIto積とStratonovich積は関数$f(x)\in\mathbb{R}$と$d\mathcal{B}_{idt}/dt$の積として, 任意の関数$f(x(t))\in\mathbb{R}$に対して次のように定義される.

$$\lim_{dt\to 0}f(x_i)\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}=f(x(t))\cdot\xi(t), \qquad (2.127)$$

$$\lim_{dt\to 0}\frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}=f(x(t))\circ\xi(t). \qquad (2.128)$$

ただし, $x(t)$はLangevin方程式(2.113)に従っているものとする. またIto積とStratonovich積の間の関係は, Langevin方程式(2.109)の下で

$$f(x(t))\circ\xi(t)=\frac{1}{2}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\partial_{x(t)}f(x(t))+f(x(t))\cdot\xi(t), \qquad (2.129)$$

のように与えられる. また$f(x(t))$の$x(t)$を$(x_i+x_{i+1})/2$としたものを用いた場合でも$dt\to 0$の極限でStratonovich積となることが確かめられる.

$$\lim_{dt\to 0}f\left(\frac{x_i+x_{i+1}}{2}\right)\frac{d\mathcal{B}_{idt}}{dt}=f(x(t))\circ\xi(t). \qquad (2.130)$$

これらを示すには先ほどと同様に$f(x_{i+1})$もしくは$f((x_i+x_{i+1})/2)$に関するTaylor展開を考えてやればいい.

ちなみにTaylor展開の計算の際にItoルールと呼ばれる$O(dt^{3/2})$以上の寄与を無視するような

$$dt^2=0, \qquad (2.131)$$
$$dtd\mathcal{B}_t=0, \qquad (2.132)$$
$$(d\mathcal{B}_t)^2=dt, \qquad (2.133)$$

という表記を用いると, 計算が便利になる.

以上より, ホワイトガウシアンノイズ$\xi(t)$に$\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}$のような$x(t)$に依存する係数がかかったLangevin方程式を記述する場合は, Ito型のLangevin方程式

$$\dot{x}(t)=A^{(1)}(x(t);t)+\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\cdot\xi(t), \qquad (2.134)$$

かStratonovich型のLangevin方程式

$$\dot{x}(t)=A^{(1)}(x(t);t)+\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\circ\xi(t), \qquad (2.135)$$

かを区別する必要がある．またStratonovich型のLangevin方程式はIto型のLangevin方程式に直すことができ，

$$\dot{x}(t) = A^{*(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)} \cdot \xi(t), \tag{2.136}$$

$$A^{*(1)}(x(t);t) = A^{(1)}(x(t);t) + \frac{1}{2}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\partial_{x(t)}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}, \tag{2.137}$$

となることを，Itoルールを用いた同様のTaylor展開で $O(dt^{1/2}) = O(d\mathcal{B}_t)$以下を無視することで示すことができる．具体的には

$$\begin{aligned}
\dot{x}(t) &= A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)} \circ \xi(t) \\
&= A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t) + \frac{\dot{x}(t)dt}{2};t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} \\
&= A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} + \frac{\dot{x}(t)dt}{2}\left(\partial_{x(t)}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\right)\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} + O(d\mathcal{B}_t) \\
&= A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)} \cdot \xi(t) \\
&\quad + \frac{\sqrt{A^{(2)}(x(t) + \frac{\dot{x}(t)dt}{2};t)}}{2}\left(\partial_{x(t)}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\right) + O(d\mathcal{B}_t) \\
&= A^{(1)}(x(t);t) + \sqrt{A^{(2)}(x(t);t)} \cdot \xi(t) \\
&\quad + \frac{1}{2}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\left(\partial_{x(t)}\sqrt{A^{(2)}(x(t);t)}\right) + O(d\mathcal{B}_t),
\end{aligned} \tag{2.138}$$

のようにTaylor展開と$\dot{x}(t)$の代入を繰り返して，Itoルールを課していくことで求めることができる．特に三行目でTaylor展開の二次の寄与を$O((\dot{x}(t))^2 dt d\mathcal{B}_t) = O((d\mathcal{B}_t)^3/dt) = O(d\mathcal{B}_t)$としている．ちなみに，もし$A^{(2)}(x(t),t)$が$x(t)$に依存しない場合は$\partial_{x(t)}\sqrt{A^{(2)}(x(t),t)} = 0$よりIto型とStratonovich型のLangevin方程式は同じである．

2.7.4 Brown運動 - overdamped Langevin方程式

Fokker–Planck方程式がBrown運動を記述するために以前考えたパラメーターの取り方，すなわち

$$A^{(1)}(x(t);t) = -\mu\partial_x U_X(x(t)), \tag{2.139}$$

$$A^{(2)}(x(t);t) = 2\mu\beta^{-1}. \tag{2.140}$$

を考えてみよう．ここでμは易動度，$U_X(x(t))$はポテンシャル，βは逆温度である．この時，対応するLangevin方程式は

$$\dot{x}(t) = -\mu\partial_x U_X(x(t)) + \sqrt{2\mu\beta^{-1}} \cdot \xi(t), \tag{2.141}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{2.142}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t'), \tag{2.143}$$

で与えられる．このLangevin方程式はコロイド粒子のBrown運動を記述したものだと考えることができる．例えばノイズ$\xi(t)$がない状況では，このLangevin方程式は

$$\mu^{-1}\dot{x}(t) = -\partial_x U_X(x(t)), \tag{2.144}$$

となり，これは粘性抵抗$\mu^{-1}\dot{x}(t)$とポテンシャル力$-\partial_x U_X(x(t))$の釣り合いの式と見なすことが可能である． ここで易動度の逆数μ^{-1}は粘性抵抗係数である．この粘性抵抗でのポテンシャル力の釣り合いの状況下に，温度の平方根に比例したノイズ$\xi(t)$に比例した外力$\sqrt{2\mu^{-1}\beta^{-1}}\cdot\xi(t)$が加わっている状況だと考えることができる．このLangevin方程式は，粘性抵抗と力が釣り合うまで過減衰(overdamped)しきったという意味からoverdamped Langevin方程式と呼ばれている．

また$x=\boldsymbol{y}\in\mathbb{R}^d$とした$d$次元のFokker–Planck方程式

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot[\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)], \tag{2.145}$$

$$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \mu\boldsymbol{F}^{\mathrm{nc}}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}) - \mu\beta^{-1}\nabla\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{2.146}$$

に対応するd次元のoverdamped Langevin方程式は

$$\dot{\boldsymbol{y}}(t) = \mu\boldsymbol{F}^{\mathrm{nc}}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}(t)) + \sqrt{2\mu\beta^{-1}}\cdot\boldsymbol{\xi}(t), \tag{2.147}$$

$$\langle\xi_i(t)\rangle = 0, \tag{2.148}$$

$$\langle\xi_i(t)\xi_j(t')\rangle = \delta_{ij}\delta(t-t'), \tag{2.149}$$

で与えられる，ただしここで$\xi_i(t)$は$\boldsymbol{\xi}(t)$の第i成分である．この式も粘性抵抗$\mu^{-1}\dot{\boldsymbol{y}}(t)$と力$\boldsymbol{F}^{\mathrm{nc}}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y}(t)$の釣り合いの式にノイズ$\boldsymbol{\xi}(t)$に比例した外力$\sqrt{2\mu^{-1}\beta^{-1}}\cdot\boldsymbol{\xi}(t)$が加わった式だとみなすことができるだろう．

2.7.5　Brown運動 - underdamped Langevin方程式

粘性抵抗と力の釣り合いの式としてのoverdamped Langevin方程式ではなく，加速度と力の釣り合いである運動方程式そのものにノイズを加えた状況を記述するために，Langevin方程式を用いることもできる．つまり，ブラウン粒子の速度$v(t)$に対する時間発展を記述する

$$m\mu\dot{v}(t) = -v(t) + \sqrt{2\mu\beta^{-1}}\cdot\xi(t), \tag{2.150}$$

$$\langle\xi(t)\rangle = 0, \tag{2.151}$$

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \delta(t-t'), \tag{2.152}$$

のようなLangevin方程式を考えることができるだろう． ただしここで$m\in\mathbb{R}_{>0}$はブラウン粒子の質量である．これはノイズのない状況では

$$m\dot{v}(t) = -\mu^{-1}v(t), \tag{2.153}$$

と粘性抵抗が加わっている状況下での運動方程式になっている．ここに同様のノイズという外力$\sqrt{2\mu^{-1}\beta^{-1}}\cdot\xi(t)$が加わったと見なすことができるだろう．このLangevin方程式は減衰(damped)しきる前の式という意味でunderdamped Langevin方程式と呼ばれている．

このunderdamped Langevin方程式に対応するFokker–Planck方程式は，時刻tでの速度vに関する確率分布$P_V(v;t)$の時間発展を表す式として

$$\partial_t P_V(v;t) = \partial_v\left[\frac{v}{m\mu}P_V(v;t)\right] + \partial_v^2\left[\frac{1}{m^2\mu\beta}P_V(v;t)\right] \tag{2.154}$$

$$= -\partial_v[j_V(v;t)], \tag{2.155}$$

$$j_V(v;t) = -\frac{v}{m\mu}P_V(v;t) - \frac{1}{m^2\mu\beta}\partial_v P_V(v;t), \tag{2.156}$$

で与えられる．このFokker–Planck方程式における平衡状態を考えてみよう．平衡の条件$j_V(v;t)=0$を満たすような平衡分布$P_V^{\mathrm{eq}}(v)$は

$$-\beta m v = \partial_v \ln P_V^{\mathrm{eq}}(v), \tag{2.157}$$

$$\ln P_V^{\mathrm{eq}}(v) = -\beta \frac{mv^2}{2} + \mathrm{const.}, \tag{2.158}$$

となることから，

$$P_V^{\mathrm{eq}}(v) = \frac{\exp\left(-\beta\frac{mv^2}{2}\right)}{\int dv \exp\left(-\beta\frac{mv^2}{2}\right)}, \tag{2.159}$$

と運動エネルギー$mv^2/2$を用いたカノニカル分布であるMaxwell–Boltzmann分布になることが示せる．よってこのunderdamped Langevin方程式のパラメータの取り方も，平衡状態に緩和するようなBrown運動の記述として尤もらしいことがわかる．

2.7.6 Kramers方程式と平衡の条件

また更に，underdamped Langevin方程式にポテンシャル力$-\mu\partial_x U_X(x(t))$を加えた式も考えてみよう．速度$v(t)$と位置$x(t)$の時間発展は独立に決まらないため，次のように速度$v(t)$と位置$x(t)$を連立して立式していると見なすことができるだろう．

$$m\mu\dot{v}(t) = -v(t) - \mu\partial_x U_X(x(t)) + \sqrt{2\mu\beta^{-1}}\cdot\xi(t), \tag{2.160}$$

$$\dot{x}(t) = v(t) \tag{2.161}$$

$$\langle\xi(t)\rangle = 0, \tag{2.162}$$

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \delta(t-t'), \tag{2.163}$$

このように位置に依存する外力が加わった式もunderdamped Langevin方程式の一種とされている．

このunderdamped Langevin方程式に対応するFokker–Planck方程式を考えてみよう．すなわち時刻tでの位置xと速度vに関する確率分布$P_{X,V}(x,v;t)$に関する時間発展を記述する式を考えてみることにする．まず速度の時間発展に関連する式(2.160)部分の寄与は

$$\partial_v\left[\left[\frac{v}{m\mu} + \frac{\partial_x U_X(x)}{m}\right]P_{X,V}(x,v;t)\right] + \partial_v^2\left[\frac{1}{m^2\mu\beta}P_{X,V}(x,v;t)\right], \tag{2.164}$$

を与え，位置の時間発展に関連する式(2.161)の部分の寄与は

$$-\partial_x\left[vP_{X,V}(x,v;t)\right], \tag{2.165}$$

をそれぞれ与えると考えることで，分布$P_{X,V}(x,v;t)$に関する時間発展は

$$\begin{aligned}\partial_t P_{X,V}(x,v;t) = \partial_v&\left[\left[\frac{v}{m\mu} + \frac{\partial_x U_X(x)}{m}\right]P_{X,V}(x,v;t)\right]\\ &+\partial_v^2\left[\frac{1}{m^2\mu\beta}P_{X,V}(x,v;t)\right] - \partial_x\left[vP_{X,V}(x,v;t)\right].\end{aligned} \tag{2.166}$$

で与えられる．このFokker–Planck方程式は特にKramers方程式と呼ばれている．

このKramers方程式は, $\mu F_V(v(t),x(t);t) = -m^{-1}\mu^{-1}v(t) - m^{-1}\partial_x U_X(x(t))$, $\mu F_X(v(t),x(t);t) = v(t)$, $\mu\beta_V^{-1} = m^{-2}\mu^{-1}\beta^{-1}$ とした時の 2次元のLangevin方程式

$$\dot{v}(t) = \mu F_V(v(t),x(t);t) + \sqrt{2\mu\beta_V^{-1}}\cdot\xi_1(t), \tag{2.167}$$
$$\dot{x}(t) = \mu F_X(v(t),x(t);t) + \sqrt{2\mu\beta_X^{-1}}\cdot\xi_2(t) \tag{2.168}$$
$$\langle\xi_i(t)\rangle = 0, \tag{2.169}$$
$$\langle\xi_i(t)\xi_j(t')\rangle = \delta_{ij}\delta(t-t'), \tag{2.170}$$

の対応物である2次元のFokker–Planck方程式

$$\partial_t P_{X,V}(x,v;t) = -\partial_v\left[j_V(x,v;t)\right] - \partial_x\left[j_X(x,v;t)\right], \tag{2.171}$$
$$j_V(x,v;t) = -\mu F_V(v,x;t)P_{X,V}(x,v;t) - \partial_v\left[\mu\beta_V^{-1}P_{X,V}(x,v;t)\right], \tag{2.172}$$
$$j_X(x,v;t) = -\mu F_X(v,x;t)P_{X,V}(x,v;t) - \partial_v\left[\mu\beta_X^{-1}P_{X,V}(x,v;t)\right], \tag{2.173}$$

の$\beta_X^{-1}\to 0$の極限とみなすことも可能である.

このKramers方程式の平衡条件を考えていこう. ただし平衡状態の条件はこれまでに議論してきた多次元Fokker–Planck方程式の平衡の条件(2.79)と同じように「任意の$x\in\mathbb{R}$, $v\in\mathbb{R}$で $j_V(x,v;t) = j_X(x,v;t) = 0$を満たすこと」とすることができない.

まずこのKramers方程式において「任意の$x\in\mathbb{R}$, $v\in\mathbb{R}$で $j_V(x,v;t) = j_X(x,v;t) = 0$を満たすこと」という条件を満たす定常分布$P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v)$が一般に存在しないことをみてみよう. 条件$j_X(x,v;t)=0$は

$$0 = vP^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v), \tag{2.174}$$

より, $P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v) \ge 0$かつ$\int dv\int dx P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v) = 1$の確率の条件を満たすためには$P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v)$が$v = 0$のときのみ値を持つ関数である必要がある. 一方で条件$j_V(x,v;t)=0$,すなわち

$$0 = \left[\frac{v}{m\mu} + \frac{\partial_x U_X(x)}{m}\right]P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v) - \frac{1}{m^2\mu\beta}\partial_v P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v), \tag{2.175}$$

に$vP^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v)=0$を代入すると

$$\frac{\partial_x U_X(x)}{m} = \frac{1}{m^2\mu\beta}\partial_v \ln P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v), \tag{2.176}$$

となるため, これを積分することで

$$\ln P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v) = C(x) + m\mu\beta v\partial_x U_X(x), \tag{2.177}$$

が得られる. ただし, $C(x)$はvに依存しない項である. すなわち一般のポテンシャル力$\partial_x U_X(x)$に対しては$P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v)$は$v$に依存し$v\neq 0$で値を持つことになる. よって, 二つの条件$j_V(x,v;t) = j_X(x,v;t) = 0$を同時に満たすような定常分布$P^{\mathrm{st}}_{X,V}(x,v)$は一般に存在しない.

一方で, Kramers方程式においてはカノニカル分布で与えられる平衡分布

$$P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x,v) = \frac{\exp\left(-\beta\left[\frac{mv^2}{2}+U_X(x)\right]\right)}{\int dv\int dx\exp\left(-\beta\left[\frac{mv^2}{2}+U_X(x)\right]\right)}, \tag{2.178}$$

は定常の条件

$$0 = -\partial_v \left[j_V(x, v; t) \right] - \partial_x [j_X(x, v; t)], \tag{2.179}$$

を満たすことが知られている. この平衡分布が定常分布であることは, 式(2.178)を式(2.166)に代入することで次のように確かめることができるだろう.

$$\begin{aligned}
\partial_t P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) &= \partial_v \left[\left[\frac{v}{m\mu} + \frac{\partial_x U_X(x)}{m} \right] P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) \right] \\
&\quad + \partial_v^2 \left[\frac{1}{m^2 \mu \beta} P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) \right] - \partial_x \left[v P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) \right] \\
&= \frac{1}{m\mu} P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) - \frac{\beta v^2}{\mu} P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) - \beta v (\partial_x U_X(x)) P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) \\
&\quad - \frac{1}{m\mu} P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) + \frac{\beta v^2}{\mu} P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) + \beta v (\partial_x U_X(x)) P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{2.180}$$

よってKramers方程式においては平衡条件を, 式(2.79)の条件から式(2.179)の条件に修正して採用するのが良さそうである. この平衡条件の修正はKramers方程式に対応したunderdamped Langevin方程式が位置$x(t)$と速度$v(t)$を独立に変化させることができないことを考えると尤もらしい. すなわち, 至る所で流れがゼロになる, という平衡の条件を, 速度vと位置xという分離できない変数が同時に存在する状況では, 位置の変化の寄与$\partial_x[j_X(x, v; t)]$と速度の変化の寄与$\partial_v \left[j_V(x, v; t) \right]$のバランスを考えて, 式(2.179)のように両方の寄与の合計に対してだけ0となるという形に緩和して定義し直していると考えることができる.

このような位置と速度が同時に存在するときの平衡状態の条件の修正は, Kramers方程式だけではなく一般のマスター方程式においても起こりうる. 平衡状態に相当する詳細釣り合い条件の定義は位置x, (x')と速度v, (v')のような量を同時に含む場合には次のように修正される. 位置x, 速度vから位置x', 速度v'への変化に関する遷移レート$W(x', v'|x, v)$に対して, 修正された詳細釣り合い条件は

$$W(x', v'|x, v) P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) = W(x, -v|x', -v') P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', -v'), \tag{2.181}$$

で与えられる. ただし平衡分布$P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', v')$は$v'$に関する偶関数$P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', -v') = P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', v')$であると仮定することで

$$W(x', v'|x, v) P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v) = W(x, -v|x', -v') P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', v'), \tag{2.182}$$

の形で書かれることもある. またこの修正された詳細釣り合い条件は, 各x, x'の点でxからx'に流入する項

$$J^{+\mathrm{st}}(x'|x) = W(x', v'|x, v) P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x, v), \tag{2.183}$$

とx'からxに流出する項

$$J^{-\mathrm{st}}(x'|x) = W(x, -v|x', -v') P^{\mathrm{eq}}_{X,V}(x', -v'), \tag{2.184}$$

がバランスする条件$J^{+\mathrm{st}}(x'|x) = J^{-\mathrm{st}}(x'|x)$とみなせる. この定義に基づくと流入項において速度v, v'を考えた場合, 対応する流出項としては逆向きの$-v$, $-v'$を考えるのは物理

的に自然であり, 流れが至る所でゼロという平衡条件の自然な修正と考えることも可能だろう.

このような詳細釣り合いの条件の修正は, 速度vのように時間反転に対して$-v$のように符号が変化するパリティが奇(odd)な変数が含まれる場合に行われる [4]. よって時間反転に対してパリティが奇な変数が含まれる場合には, master方程式を取り扱うには注意が必要である. 特にこれから議論するゆらぎの熱力学を考察する際には, 時間反転に対してパリティが奇な変数に対しては-1をかける操作が必要になる場面が発生する.

第3章

ゆらぎの熱力学

ここでは, マスター方程式やFokker–Planck方程式に熱力学量を導入して, 非平衡系の熱力学を議論するための方法論(ゆらぎの熱力学/stochastic thermodynamics)について紹介する.

3.1 流れと力

これまで議論してきた流れと平衡・非平衡の間の関係を, 熱力学的な視点から議論していこう. 確率過程において熱力学を導入する話は, 古くはOnsagerやPrigogineらに遡る話ではあるが, ほぼ現代的な形と同じようにまとめているものとして特筆すべきものは1976年のSchnakenbergのレビュー論文 [3]であろう. 今日では, ゆらぎの熱力学(stochastic thermodynamics)と呼ばれる分野として日々発展している. また我々の最近の理解 [1]に従って, グラフの記法に基づいた説明を行っていきたい.

まず, 離散状態$x \in \{1, \dots, N\}$, $x' \in \{1, \dots, N\}$に対するmaster方程式に対して熱力学の議論を行おう. 今M個の浴が存在するとして浴を指定する変数を$\nu \in \{1, \dots, M\}$としよう. 状態として速度などの時間反転に対してパリティが奇な変数を含まず, xが位置のような時間反転しない量だけで書ける場合を考察する. その際, マスター方程式は

$$\begin{aligned}\partial_t p_X(x;t) &= \sum_{\nu=1}^{M} \sum_{x'=1}^{N} J^{(\nu)}(x|x';t) \\ &= \sum_{\nu=1}^{M} \sum_{x'=1}^{N} [J^{+(\nu)}(x|x';t) - J^{-(\nu)}(x|x';t)]. \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$J^{(\nu)}(x|x';t) = W^{(\nu)}(x|x';t)p_X(x';t) - W^{(\nu)}(x'|x;t)p_X(x;t), \tag{3.2}$$

$$J^{+(\nu)}(x|x';t) = W^{(\nu)}(x|x';t)p_X(x';t), \tag{3.3}$$

$$J^{-(\nu)}(x|x';t) = W^{(\nu)}(x'|x;t)p_X(x;t), \tag{3.4}$$

と書けるとする. ここで$J^{(\nu)}(x|x';t)$は浴νによって引き起こされる状態x'からxへの確率の流れ, $J^{+(\nu)}(x|x';t)$は浴νによって引き起こされる状態x'からxへの流入量, $J^{-(\nu)}(x|x';t)$は浴νによって状態xからx'への流出量であり, $W^{(\nu)}(x|x';t)$は遷移レート$W(x|x';t)$をそれぞれの浴の寄与に

$$\sum_{\nu=1}^{M} W^{(\nu)}(x|x';t) = W(x|x';t), \tag{3.5}$$

のように分解したものである. ちなみにもしKramers方程式で議論したように状態に位置と速度を両方含むような場合は, 式(2.183)と式(2.184)の流入量と流出量の定義を用いることで, 同様の熱力学を構成することが可能である.

またW$^{(\nu)}(x|x';t) > 0$ならば$W^{(\nu)}(x'|x;t) > 0$という要請をおく. これは浴νによってx'からxへの遷移が可能なときに, 同じ浴νによって逆向きのxからx'への遷移も可能だとする熱力学からくる要請である. また非ゼロな遷移レート$W^{(\nu)}(x|x';t)$を持つときに, この遷移レートを指定する変数ρ

$$\rho \in \{(x,x',\nu)|W^{(\nu)}(x|x';t) \neq 0, x \neq x'\}, \tag{3.6}$$

を導入しておこう. このρはのちに述べるグラフ理論的な表現においてはエッジを指定する添字となっている. そして$\rho = (x,x',\nu)$のとき,

$$J^{+(\nu)}(x|x';t) = J_\rho^+(t), \tag{3.7}$$

$$J^{-(\nu)}(x|x';t) = J_\rho^-(t), \tag{3.8}$$

とするノーテーションを導入していくと以後の議論はわかりやすくなる. ただし$J_\rho^+(t) > 0$, $J_\rho^+(t) > 0$である. また平衡を意味する詳細釣り合い条件は任意のx', x, 熱浴νに対して

$$J^{+(\nu)}(x|x';t) = J^{-(\nu)}(x|x';t), \tag{3.9}$$

すなわち任意のρに対する

$$J_\rho^+(t) = J_\rho^-(t), \tag{3.10}$$

として導入しておこう.　また流入と流出の寄与を考えた正味の流れを

$$J_\rho(t) = J_\rho^+(t) - J_\rho^-(t), \tag{3.11}$$

としよう. すると平衡状態は任意のρに対して$J_\rho(t) = 0$とすることもできる.

今ここで次の(熱力学的な)力と呼ばれる量を考えてみよう.

$$F_\rho(t) = \ln \frac{J_\rho^+(t)}{J_\rho^-(t)}, \tag{3.12}$$

また$\rho = (x,x',\nu)$のとき$F_\rho(t) = F^{(\nu)}(x|x';t)$とも表記するとしよう. ただし, 力の定義からわかるようにこれからの議論は$J_\rho^+(t)$もしくは$J_\rho^-(t)$の値が0を取るような場合には発散しうる量を扱う. すなわち$\rho = (x,x',\nu)$としたときに$p_X(x;t)$もしくは$p_X(x';t)$が0となるときに発散する量である. この発散性は物理的な量としては尤もらしい. すなわちρとして$W^{(\nu)}(x|x';t) \neq 0$かつ$W^{(\nu)}(x'|x;t) \neq 0$なものを取っている以上, 確率$p_X(x';t)$, $p_X(x;t)$が0というのは極めて不自然な状況に相当しており, その時の力$F_\rho(t)$は∞もしくは$-\infty$として考えることができるだろう.

さて, この力の量は流れ$J_\rho(t)$と同じ符号をもつ. すなわち

$$J_\rho(t) > 0 \Leftrightarrow F_\rho(t) > 0 \ \ (\Leftrightarrow J_\rho^+(t) > J_\rho^-(t)), \tag{3.13}$$

$$J_\rho(t) < 0 \Leftrightarrow F_\rho(t) < 0 \ \ (\Leftrightarrow J_\rho^+(t) < J_\rho^-(t)), \tag{3.14}$$

$$J_\rho(t) = 0 \Leftrightarrow F_\rho(t) = 0 \ \ (\Leftrightarrow J_\rho^+(t) = J_\rho^-(t)), \tag{3.15}$$

のような性質を持つ量である. 詳細釣り合い条件はこの力$F_\rho(t)$を用いてかくと, 任意のρに対して$F_\rho(t)=0$となることに相当することがわかる.　また時刻tでの状態xにおける系のエントロピーを

$$s^{\mathrm{sys}}(x;t) = -\ln p_X(x;t), \tag{3.16}$$

と定義し, 時刻tでの状態x'からxへの系のエントロピー変化を

$$\Delta s^{\mathrm{sys}}(x|x';t) = s^{\mathrm{sys}}(x;t) - s^{\mathrm{sys}}(x';t), \tag{3.17}$$

としよう. また局所詳細つり合い条件を課して, $\Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x'|x;t)$を系の状態が時刻$t$で$x'$から$x$に遷移した際に, その変化に起因した浴$\nu$のエントロピー変化を用いて, 遷移レートが

$$\ln\frac{W^{(\nu)}(x|x';t)}{W^{(\nu)}(x'|x;t)} = \Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x|x';t), \tag{3.18}$$

を満たすとしよう. すると$\rho=(x,x',\nu)$に対する系と熱浴のエントロピー変化

$$\Delta s_\rho^{\mathrm{sys}}(t) = s^{\mathrm{sys}}(x;t) - s^{\mathrm{sys}}(x';t), \tag{3.19}$$

$$\Delta s_\rho^{\mathrm{bath}}(t) = \Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x|x';t), \tag{3.20}$$

を用いて, 力$F_\rho(t)$は

$$F_\rho(t) = \Delta s_\rho^{\mathrm{sys}}(t) + \Delta s_\rho^{\mathrm{bath}}(t), \tag{3.21}$$

のように書けることがわかる. よって力$F_\rho(t)$は系と浴のエントロピー変化の和とみなせる量であることがわかる.

また, このρを用いてマスター方程式をグラフ理論の記法を用いて書き直してみよう. ここで接続行列$\mathsf{B}_{x\rho}$と呼ばれるものを導入する. これは状態xをノード, 遷移ρをエッジとした時のグラフの構造を指定する行列であり, 遷移$\rho=(y,y',\nu)$に対して

$$\mathsf{B}_{x\rho} = \delta_{xy} - \delta_{xy'}, \tag{3.22}$$

で定義される. これを用いると, マスター方程式は

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} \mathsf{B}_{x\rho} J_\rho(t) = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} \mathsf{B}_{x\rho}[J_\rho^+(t) - J_\rho^-(t)], \tag{3.23}$$

と書き直せる. ただし, 今ρの集合として$x>x'$とするような制約を加えた集合を

$$\mathcal{E} = \{(x,x',\nu)|x>x', W^{(\nu)}(x|x';t)\neq 0\}, \tag{3.24}$$

のように定義した. ここで集合$\mathcal{E}$に$x>x'$のような制限を加えたのは, $\rho=(x,x',\nu)$の寄与と, xとx'について反転した$\rho^\dagger=(x',x,\nu)$の寄与を二回数え上げないようにするためである. 実際, $\mathsf{B}_{x\rho}=-\mathsf{B}_{x\rho^\dagger}$かつ$J_\rho(t)=-J_{\rho^\dagger}(t)$ (もしくは$J_\rho^+(t)=J_{\rho^\dagger}^-(t), J_\rho^-(t)=J_{\rho^\dagger}^+(t)$)であるため, $\mathsf{B}_{x\rho}J_\rho(t)=\mathsf{B}_{x\rho^\dagger}J_{\rho^\dagger}(t)$と同じ寄与になっている. よって元のマスター方程式でのxとx'の大きさを気にせずx'について一回だけ足し上げる和$\sum_{\nu=1}^M\sum_{x'=1}^N J^{(\nu)}(x|x';t)$の寄与は, xとx'の大きさの順番を気にしてρについて足し上げる$\sum_{\rho\in\mathcal{E}}\mathsf{B}_{x\rho}J_\rho(t)$に置き換えることができることがわかるだろう.

またベクトル表記を使うのも表記を簡便にするために有効である. すなわちN行ベクトル$\boldsymbol{p}_X(t) = (p_X(1;t), \cdots, p_X(N;t))^{\mathrm{T}}$と$|\mathcal{E}|$行ベクトル$\boldsymbol{J}(t) = (J_1(t), \cdots, J_{|\mathcal{E}|}(t))^{\mathrm{T}}$ (もしくは $\boldsymbol{J}^+(t) = (J_1^+(t), \cdots, J_{|\mathcal{E}|}^+(t))^{\mathrm{T}}$, $\boldsymbol{J}^-(t) = (J_1^-(t), \cdots, J_{|\mathcal{E}|}^-(t))^{\mathrm{T}}$), N行$|\mathcal{E}|$列の接続行列Bを用いるとマスター方程式は

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t) = \mathsf{B}(\boldsymbol{J}^+(t) - \boldsymbol{J}^-(t)), \tag{3.25}$$

のように書くことができる. ただし, 今エッジρの集合$\mathcal{E}$を$\mathcal{E} = \{1, \cdots, |\mathcal{E}|\}$という添字で表現する記法を用いた. また$^{\mathrm{T}}$は転置を意味する.

ちなみにこの接続行列に関する表記$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t)$は連続の式に対応する表現になっている. 例えば$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^d$におけるFokker–Planck方程式などの連続の式$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))$と, この離散状態$x \in \{1, \ldots, N\}$における$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t)$を比較して, 流れ$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$は$\boldsymbol{J}(t)$に対応しているとすれば$-\nabla \cdot (\cdots)$というダイバージェンスの演算は$\mathsf{B}(\cdots)$という行列演算に対応することがわかる. 実際, 接続行列の定義からわかるように, $\mathsf{B}(\cdots)$という行列演算は遷移$\rho = (y, y', \nu)$に対してyでの値とy'での値の差を返すような微分演算に相当している.

3.2　熱力学第二法則

これから, (全系の)エントロピー生成率と呼ばれる量を導入し, その非負性として熱力学第二法則を導入することにしよう. 実際, このエントロピー生成率の非負性がいわゆるマクロな系での熱力学第二法則に対応していることを見ていくことにしよう.

3.2.1　エントロピー生成率

まずこれまでに流れ$J_\rho(t)$と力$F_\rho(t)$は同符号を持つことを確かめていた. すなわち, 流れと力の積は

$$J_\rho(t)F_\rho(t) \geq 0, \tag{3.26}$$

と常に非負であり, 等号達成条件は$F^{(\nu)}(x|x';t) = J^{(\nu)}(x|x';t) = 0$, すなわち$J_\rho^+(t) = J_\rho^-(t)$がこの$\rho$に対して成り立つ時に限られる.

そこで今, エントロピー生成率$\sigma(t)$と呼ばれる量を$\rho \in \mathcal{E}$に関するこの流れと力の積で

$$\sigma(t) = \sum_{\rho \in \mathcal{E}} J_\rho(t)F_\rho(t), \tag{3.27}$$

のように定義しよう. この量は非負性

$$\sigma(t) \geq 0, \tag{3.28}$$

を満たし, かつ$\sigma(t) = 0$を満たすのは詳細釣り合い条件(すなわち任意のρで$F_\rho(t) = J_\rho(t) = 0$)の時のみである. 詳細釣り合い条件は平衡状態の時のみ成り立つことに注意すると, この量はすなわち平衡状態の時に0を, 非平衡状態の時には正の値を与えるものである. よってこのエントロピー生成率は非平衡状態の指標となっており, またこの非負性(3.28)は熱力学第二法則に相当している. また時間に関する積分値$\Sigma(\tau) = \int_{t=0}^{t=\tau} \sigma(t)dt$を時刻0から$\tau$までのエントロピー生成と呼ぶ. この非負性

$$\Sigma(\tau) \geq 0, \tag{3.29}$$

も同様に熱力学第二法則と呼ばれ, 微小な$dt > 0$に対して$\Sigma(dt) = \sigma(0)dt + O(dt^2)$より, エントロピー生成率の非負性による時刻$t = 0$での熱力学第二法則$\sigma(0) \geq 0$は微小な$dt > 0$に対するエントロピー生成の非負性による熱力学第二法則$\Sigma(dt) \geq 0$に相当していると考えることもできる.

またベクトル表記を使って力の$|\mathcal{E}|$行ベクトルを$\boldsymbol{F}(t) = (F_1(t), \cdots, F_{|\mathcal{E}|}(t))^{\mathrm{T}}$と表現した場合, エントロピー生成率は力と流れの内積

$$\sigma(t) = \boldsymbol{J}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{F}(t) = \boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}(t), \tag{3.30}$$

で与えられる.

また余談ではあるが, 和の範囲$\rho \in \mathcal{E}$を$\mathcal{E}$から変更したものも部分エントロピー生成率と呼ばれており, その非負性は情報熱力学第二法則と呼ばれることがある. また和を取る前の$\sigma_\rho(t) = J_\rho(t)F_\rho(t)$そのものを遷移$\rho$に対する部分エントロピー生成率と呼ぶことがある.

3.2.2　熱力学第二法則との対応関係

このエントロピー生成率$\sigma(t)$が, マクロな系での通常の熱力学で議論されるような熱力学第二法則と物理的な対応があることを以下見ていこう. まず$\sigma(t)$は次のように式変形が可能である,

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sum_{x,x',\nu|x>x'} [J^{+(\nu)}(x|x';t) - J^{-(\nu)}(x|x';t)]F^{(\nu)}(x|x';t) &(3.31)\\ &= \sum_{x,x',\nu|x\neq x'} J^{+(\nu)}(x|x';t)F^{(\nu)}(x|x';t). &(3.32)\end{aligned}$$

ただしここでは$F^{(\nu)}(x|x';t) = -F^{(\nu)}(x'|x;t)$, $J^{+(\nu)}(x|x';t) = J^{-(\nu)}(x'|x;t)$を用いた. またマスター方程式

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N}\sum_{\nu=1}^{M} W^{(\nu)}(x|x';t)p_X(x';t), \tag{3.33}$$

の$O(dt^2)$を無視した離散化の表現として,

$$\begin{aligned}p_X(x;t+dt) &= \sum_{x'=1}^{N}\left(\delta_{xx'} + \sum_{\nu=1}^{M} W^{(\nu)}(x|x';t)dt\right)p_X(x';t)\\ &= \sum_{x'=1}^{N}\sum_{\nu=1}^{M}\left(\delta_{\nu 1}\delta_{xx'} + W^{(\nu)}(x|x';t)dt\right)p_X(x';t), &(3.34)\end{aligned}$$

を考える. ただしxからxへ起こる遷移は$\nu = 1$の浴でのみ起きるとみなした. このマスター方程式の離散化を

$$p_X(x;t+dt) = \sum_{x'=1}^{N}\sum_{\nu=1}^{M} p(x;t+dt,x';t,\nu), \tag{3.35}$$

のような同時確率分布$p(x;t+dt,x';t,\nu)$ (ただし, $p(x;t+dt,x';t,\nu) \geq 0$かつ$\sum_{x=1}^{N}\sum_{x'=1}^{N}\sum_{\nu=1}^{M} p(x;t+dt,x';t,\nu) = 1$を満たす)の周辺化だと見なすと, $x \neq x'$のときの同時確率分布は

$$p(x;t+dt,x';t,\nu) = J^{+(\nu)}(x|x';t)dt, \tag{3.36}$$

のように流入項$J^{+(\nu)}(x|x';t)$を用いて書くことができる．よって，エントロピー生成率$\sigma(t)$にdtをかけたものは，$O(dt^2)$を無視すると

$$\begin{aligned}\sigma(t)dt &= \sum_{x,x',\nu|x\neq x'} p(x;t+dt,x';t,\nu)F^{(\nu)}(x|x';t),\\ &= \sum_{x,x',\nu} p(x;t+dt,x';t,\nu)F^{(\nu)}(x|x';t),\\ &= \sum_{x,x',\nu} p(x;t+dt,x';t,\nu)[\Delta s^{\mathrm{bath}(\nu)}(x|x';t)+\Delta s^{\mathrm{sys}}(x|x';t)],\end{aligned} \tag{3.37}$$

のように計算ができる．ただし和の範囲の変更のために$F^{(\nu)}(x|x;t)=0$という事実を用いている．この計算は期待値$\langle\cdots\rangle=\sum_{x,x',\nu}p(x;t+dt,x';t,\nu)\cdots$の表記を用いて

$$\begin{aligned}\sigma(t)dt &= \langle F(t)\rangle\\ &= \langle\Delta s^{\mathrm{bath}}(t)\rangle+\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle,\end{aligned} \tag{3.38}$$

と書き直すことができるだろう．すなわち$\sigma(t)dt$は熱浴と系のエントロピー変化の期待値の和であると考えることができる．よって，熱力学第二法則(3.28)は

$$\langle\Delta s^{\mathrm{bath}}(t)\rangle+\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle\geq 0, \tag{3.39}$$

と熱浴と系のエントロピー変化の期待値の和が非負であることを主張する．また等号達成条件は詳細釣り合い条件が成り立つとき，すなわち平衡状態の時である．

またエントロピー生成を用いた熱力学第二法則の表現は

$$\begin{aligned}\Sigma(\tau) &= \int_{t=0}^{t=\tau} dt\frac{\langle F(t)\rangle}{dt}\\ &= \int_{t=0}^{t=\tau} dt\frac{\langle\Delta s^{\mathrm{bath}}(t)\rangle}{dt}+\int_{t=0}^{t=\tau} dt\frac{\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle}{dt}\\ &\geq 0,\end{aligned} \tag{3.40}$$

となる．ただし被積分関数は厳密には$dt\to 0$の極限を考える必要がある．時刻0からτまでに熱機関のサイクルが行われるとしてマクロな熱力学における熱力学第二法則の表現であるクラウジウスの定理との対応関係を考えると，項$\int_{t=0}^{t=\tau}dt(\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle/dt)$はサイクルで消えるマクロな系の熱力学的なエントロピー$\oint dS^{\mathrm{SYS}}$の項に，項$\int_{t=0}^{t=\tau}dt(\langle\Delta s^{\mathrm{bath}}(t)\rangle/dt)$はサイクルで消えない熱浴との熱のやりとりで$-\oint\sum_i[\delta Q_i/T_i]$とかかれる項にそれぞれ対応している．ただし，$S^{\mathrm{SYS}}$はマクロな系の熱力学的なエントロピー，$\delta Q_i$は温度$T_i$の熱浴と交換した熱，$\oint$は熱機関のサイクルに関する積分である．

3.2.3　系のエントロピー変化とShannonエントロピーの変化

実際，上述のマクロな系での対応関係のように$\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle$ も，マクロな系の熱力学的なエントロピーと同様にサイクルで消えるような状態量の微分で書けていることをこれから見ていこう．この系のエントロピー変化の期待値$\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle$はゆらぎの熱力学においては，$\langle\Delta s^{\mathrm{sys}}\rangle$が情報理論において用いられている情報の尺度の指標であるShannonエントロピー

$$H(X;t)=-\sum_{x=1}^{N}p_X(x;t)\ln p_X(x;t), \tag{3.41}$$

の変化量に相当する.

では実際に, このShannonエントロピー$H(X;t)$と$\langle \Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle$の関係を見ていこう. まず周辺化から

$$\begin{aligned}\langle \Delta s^{\mathrm{sys}}(t)\rangle &= \sum_{x,x',\nu} p(x;t+dt,x';t,\nu)[\ln p_X(x';t)-\ln p_X(x;t)]\\ &= \sum_{x'=1}^{N} p_X(x';t)\ln p_X(x';t) - \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t), \end{aligned} \tag{3.42}$$

と計算できる. ここで今

$$\begin{aligned}&\sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t+dt)\\ &= \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t) + \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t)dt\frac{\partial_t p_X(x;t)}{p_X(x;t)} + O(dt^2)\\ &= \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t) + dt\partial_t\left[\sum_{x=1}^{N} p_X(x;t)\right] + O(dt^2)\\ &= \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t) + O(dt^2), \end{aligned} \tag{3.43}$$

と$O(dt)$の項は確率の規格化$\sum_x p_X(x;t)=1$で消えてくれるため, $O(dt^2)$の違いを無視することで,

$$\begin{aligned}\langle \Delta s^{\mathrm{sys}}\rangle &= \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t)\ln p_X(x;t) - \sum_{x=1}^{N} p_X(x;t+dt)\ln p_X(x;t+dt)\\ &= H(X;t+dt)-H(X;t) \qquad (3.44)\\ &= \frac{dH(X;t)}{dt}dt, \qquad (3.45)\end{aligned}$$

と時刻tでの確率変数Xに関するShannonエントロピー$H(X;t)$の変化量とみなすことができる. 同様に時間積分した量は

$$\int_{t=0}^{t=\tau} dt\frac{\langle \Delta s^{\mathrm{sys}}\rangle}{dt} = \int_{t=0}^{t=\tau} dt\frac{dH(X;t)}{dt} = H(X;\tau)-H(X;0), \tag{3.46}$$

と異なる時間間のShannonエントロピーの差分を与える. ただし被積分関数は$dt\to 0$の極限で正当化される. 時刻$t=0$から時刻$t=\tau$の遷移で分布が$p_X(x;0)=p_X(x;\tau)$を満たすようなサイクル過程では, この積分値は0となり, マクロな系に熱力学におけるサイクルと同様の性質を持っていることがわかる.

またShannonエントロピーの差分の表記を用いて熱力学第二法則(3.28)を書き直すと

$$H(X;\tau)-H(X;0) \geq -\int_{t=0}^{t=\tau} \langle \Delta s^{\mathrm{bath}}(t)\rangle, \tag{3.47}$$

となるが, この不等式における左辺は純粋に情報理論で議論されるShannonエントロピーで定義される量であるのに対して, 右辺は熱浴のエントロピー変化という熱力学的な量になっている. よって, ゆらぎの熱力学はマスター方程式で記述されるような確率的なダイナミクスにおいて, この熱力学第二法則の表現から情報理論と熱力学の素朴な接点を与えることがわかるだろう.

3.2.4　エントロピー生成率と熱力学第一法則

確率過程におけるエントロピー生成率の定義は熱力学第二法則と整合的であることをここまでみた．ここではエントロピー生成率の定義が熱力学第一法則とも整合的であることをみてみよう．

まず熱力学第一法則を考える出発点として逆温度βの熱浴が一つしかない$M=1$の状況を考える．また時間に依存するポテンシャル$U_X(x;t)$で局所詳細つり合い条件

$$\ln \frac{W^{(1)}(x|x';t)}{W^{(1)}(x'|x;t)} = -\beta(U_X(x;t) - U_X(x';t)), \tag{3.48}$$

が与えられる設定を考えよう．このポテンシャル$U_X(x;t)$の時刻tにおける分布$p_X(x;t)$での期待値$\langle U_X(t)\rangle$は

$$\langle U_X(t)\rangle = \sum_{x=1}^{N} U_X(x;t) p_X(x;t), \tag{3.49}$$

で記述できる．ここで$\langle U_X(t)\rangle$の時間微分を次のような分解で書くことにする．

$$\frac{d\langle U_X(t)\rangle}{dt} = \sum_{x=1}^{N} (\partial_t U_X(x;t)) p_X(x;t) + \sum_{x=1}^{N} U_X(x;t) \partial_t p_X(x;t). \tag{3.50}$$

ここでポテンシャル$U_X(x;t)$の時間依存性に起因する項を外部からコントロールしてポテンシャルの期待値が増えた寄与として

$$\sum_{x=1}^{N} (\partial_t U_X(x;t)) p_X(x;t) = \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta t}(t) \tag{3.51}$$

と書き，仕事の量$\delta\mathcal{W}/\delta t(t)$だと考えることにしよう．すると残りの項は，もし熱力学第一法則を満たすと仮定すれば

$$\frac{d\langle U_X(t)\rangle}{dt} = \frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}(t) + \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta t}(t), \tag{3.52}$$

を満たすような熱$\delta\mathcal{Q}/\delta t(t)$だとみなすことができる．すなわち，熱は

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}(t) &= \frac{d\langle U_X(t)\rangle}{dt} - \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta t}(t) \\ &= \sum_{x=1}^{N} U_X(x;t) \partial_t p_X(x;t), \end{aligned} \tag{3.53}$$

で定義され，分布の時間変化からポテンシャルの期待値が増えた寄与だとみなすことができる．

このような熱$\delta\mathcal{Q}/\delta t(t)$の定義が，実際に熱力学第二法則の表現と矛盾しないことを確かめてみよう．この熱の定義を用いると，エントロピー生成率$\sigma(t)$は

$$\sigma(t) = \frac{dH(X;t)}{dt} - \beta \frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}(t), \tag{3.54}$$

で与えられることが次のように確かめられる.

$$
\begin{aligned}
&\frac{dH(X;t)}{dt} - \beta\frac{\delta\mathcal{Q}}{\delta t}(t) \\
&= -\sum_{x=1}^{N} \ln p_X(x;t)\partial_t p_X(x;t) - \sum_{x=1}^{N} \beta U_X(x;t)\partial_t p_X(x;t) \\
&= -\sum_{x=1}^{N}[\ln p_X(x;t) + \beta U_X(x;t)] \sum_{x'=1}^{N} J^{(1)}(x|x';t) \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{x=1}^{N}\sum_{x'=1}^{N}[\ln p_X(x;t) + \beta U_X(x;t)]J^{(1)}(x|x';t) \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{x=1}^{N}\sum_{x'=1}^{N}[\ln p_X(x';t) + \beta U_X(x';t)]J^{(1)}(x'|x;t) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{x=1}^{N}\sum_{x'=1}^{N}\left[\ln\frac{p_X(x;t)}{p_X(x';t)} - \beta(U_X(x';t) - U_X(x;t))\right]J^{(1)}(x'|x;t) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{x=1}^{N}\sum_{x'=1}^{N}\ln\frac{W^{(1)}(x'|x;t)p_X(x;t)}{W^{(1)}(x|x';t)p_X(x';t)}J^{(1)}(x'|x;t) \\
&= \sum_{x,x'|x>x'} F^{(1)}(x'|x;t)J^{(1)}(x'|x;t) \\
&= \sigma(t).
\end{aligned}
\tag{3.55}
$$

ただしここの計算では, 局所詳細つり合い条件(3.64), 熱の定義(3.53), マスター方程式$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x'=1}^{N} J^{(1)}(x|x';t)$と流れの反対称性$J^{(1)}(x'|x;t) = -J^{(1)}(x|x';t)$を用いている. すでに$dt \to 0$の極限で

$$
\frac{\langle\Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle}{dt} = \frac{dH(X;t)}{dt}, \tag{3.56}
$$

であることは見ていたので, 熱からくるエントロピー生成率への寄与は

$$
\frac{\langle\Delta s_{\mathrm{bath}}\rangle}{dt} = -\beta\frac{\delta\mathcal{Q}}{\delta t}(t), \tag{3.57}
$$

であることを確かめることができるだろう.

3.2.5　カノニカル分布を用いたエントロピー生成率の表現

また, カノニカル分布を用いて先ほどの状況を再考察するのも理解を深める上で重要だろう. ここでは逆温度βの熱浴が一つしかない$M = 1$の状況で時間に依存するポテンシャル$U_X(x;t)$で局所詳細釣り合い条件を満たす場合を考える. そのとき時間に依存する平衡分布として, 時刻tに依存するポテンシャル$U_X(x;t)$で与えられるカノニカル分布

$$
p_X^{\mathrm{eq}}(x;t) = \frac{\exp(-\beta U_X(x;t))}{\sum_{x=1}^{N}\exp(-\beta U_X(x;t))}, \tag{3.58}
$$

を考えよう. 統計力学で行っているのと同様に時刻tに依存するHelmholtzの自由エネルギー$\mathrm{F}_X(t)$を

$$
\mathrm{F}_X(t) = -\beta^{-1}\ln\left[\sum_{x=1}^{N}\exp(-\beta U_X(x;t))\right], \tag{3.59}
$$

と定義すると, このカノニカル分布は

$$p^{\mathrm{eq}}(x;t)=\exp[-\beta(U_X(x;t)-\mathrm{F}_X(t))], \tag{3.60}$$

で与えられる. 統計力学ではこの量$\mathrm{F}_X(t)$がHelmholtzの自由エネルギーに相当することは, 平衡熱力学における対応関係から導入していた. 実際,

$$-\beta^{-1}\sum_{x=1}^{N}p^{\mathrm{eq}}(x;t)\ln p^{\mathrm{eq}}(x;t)=\sum_{x=1}^{N}p^{\mathrm{eq}}(x;t)(U_X(x;t)-\mathrm{F}_X(t)), \tag{3.61}$$

から, これが平衡熱力学における$TS^{\mathrm{SYS}}=U^{\mathrm{th}}-F^{\mathrm{th}}$に対応していることがみてとれるだろう. ただしここでS^{SYS}は平衡熱力学におけるマクロな系のエントロピー、 U^{th}は平衡熱力学におけるマクロな系の内部エネルギー、 F^{th}は平衡熱力学におけるHelmholtzの自由エネルギーである.

まずこのカノニカル分布の表記を用いると, 熱の量は

$$\begin{aligned}\frac{\delta\mathcal{Q}}{\delta t}(t)&=-\sum_{x=1}^{N}[\beta^{-1}\ln p^{\mathrm{eq}}(x;t)+\mathrm{F}_X(t)]\partial_t p_X(x;t)\\&=-\sum_{x=1}^{N}[\beta^{-1}\ln p^{\mathrm{eq}}(x;t)]\partial_t p_X(x;t)-\mathrm{F}_X(t)\partial_t\left[\sum_{x=1}^{N}p_X(x;t)\right]\\&=-\sum_{x=1}^{N}[\beta^{-1}\ln p^{\mathrm{eq}}(x;t)]\partial_t p_X(x;t),\end{aligned} \tag{3.62}$$

と書くことができる. ただしここで $\sum_{x=1}^{N}p_X(x;t)=1$となる項は∂_tの偏微分で消えることを用いている. またエントロピー生成率は

$$\begin{aligned}\sigma(t)&=\frac{dH(X;t)}{dt}-\beta\frac{\delta\mathcal{Q}}{\delta t}(t)\\&=-\sum_{x=1}^{N}\ln\frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x;t)}\partial_t p_X(x;t)\end{aligned} \tag{3.63}$$

の形でかける. すなわちエントロピー生成率は現在の時刻tでの分布$p_X(x;t)$と現在の時刻tでのポテンシャル$U_X(x;t)$が与えるカノニカル分布$p^{\mathrm{eq}}(x;t)$の対数の差分$\ln p_X^{\mathrm{eq}}(x;t)-\ln p_X(x;t)$と, 分布の時間発展$\partial_t p_X(x;t)$の積の形でかけることがわかる. また局所詳細釣り合い条件は

$$\ln\frac{W^{(1)}(x|x';t)}{W^{(1)}(x'|x;t)}=-\beta(U_X(x;t)-U_X(x';t))=\ln\frac{p^{\mathrm{eq}}(x;t)}{p^{\mathrm{eq}}(x';t)}, \tag{3.64}$$

で与えられるため, 力$F^{(1)}(x'|x;t)$については

$$F^{(1)}(x'|x;t)=\ln\frac{p(x;t)}{p^{\mathrm{eq}}(x;t)}-\ln\frac{p(x';t)}{p^{\mathrm{eq}}(x';t)} \tag{3.65}$$

で与えられる. よって先ほどの対数の差分を$\Phi(x;t)=\ln p_X^{\mathrm{eq}}(x;t)-\ln p_X(x;t)$と置き直すと, 力は

$$F^{(1)}(x'|x;t)=\Phi(x';t)-\Phi(x;t), \tag{3.66}$$

のように書け, 一方でエントロピー生成率は

$$\sigma(t)=\sum_{x=1}^{N}\Phi(x;t)\partial_t p_X(x;t) \tag{3.67}$$

で与えられることがわかるだろう.

またグラフの表現を用いて接続行列Bによってマスター方程式と力を記述することで, 上述の表現(3.67)は簡単に求めることができる. すなわちマスター方程式を

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t) \tag{3.68}$$

ように記述し, 力のベクトル$\boldsymbol{F}(t)$を

$$\boldsymbol{F}(t) = \mathsf{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Phi}(t), \tag{3.69}$$

のように記述しよう.ただし, $\boldsymbol{\Phi}(t)$は$\Phi(x;t)$に関するN行ベクトル$\boldsymbol{\Phi}(t) = (\Phi(1;t), \ldots, \Phi(N;t))$の表記である. 今回$\boldsymbol{F}(t) = \mathsf{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Phi}(t)$とかけることは次のような計算

$$F^{(1)}(x'|x;t) = \sum_{y=1}^{N}[\delta_{yx'} - \delta_{yx}]\Phi(y;t) = \Phi(x';t) - \Phi(x;t), \tag{3.70}$$

から確かめられる. そこでエントロピー生成率のベクトルの内積による表現から

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}(t)\\ &= \boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}(t)\mathsf{B}\boldsymbol{J}(t)\\ &= \boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}(t)\partial_t\boldsymbol{p}_X(t),\end{aligned} \tag{3.71}$$

のように, この表現(3.67)が与えられることがわかる.

ちなみに表現(3.67)と熱力学第二法則を組み合わせることで, 非負性$\boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}(t)\partial_t\boldsymbol{p}_X(t) \geq 0$が得られる. これは確率分布の時間発展$\partial_t\boldsymbol{p}_X(t)$は$\boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}(t)$との内積が非負になる方向に変化しなければならないという制限を熱力学第二法則が与えることを意味している. このように熱力学第二法則は時間発展の方向を決める役割を持っている, ということもできるだろう.

3.3　overdampedなFokker–Planck方程式における熱力学第二法則

これまでは離散のマスター方程式に対して, 熱力学第二法則を考えていた. ここでは連続な状態$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^d$ $(d \in \mathbb{N}_{>0})$におけるマスター方程式の場合も考えていこう. ここでは特に次のようなoverdampedなLangevin方程式に対応するFokker–Planck方程式

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot(\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)), \tag{3.72}$$

$$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\mu\nabla[U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) + \beta^{-1}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)], \tag{3.73}$$

に対して, 熱力学第二法則がどのような形で与えられるかについて考えたい.

離散の時における熱力学第一法則を経由した方法と同様の方法で, 連続の場合のエントロピー生成率を定義してみよう. まず, 次のようにポテンシャルの期待値$\langle U_{\boldsymbol{Y}}(t)\rangle$を

$$\langle U_{\boldsymbol{Y}}(t)\rangle = \int d\boldsymbol{y}U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.74}$$

で定義しよう. ここで, このポテンシャルの期待値の時間微分

$$\partial_t\langle U_{\boldsymbol{Y}}(t)\rangle = \int d\boldsymbol{y}(\partial_t U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) + \int d\boldsymbol{y}U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)(\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)), \tag{3.75}$$

について, これが熱力学第一法則

$$\partial_t \langle U_{\boldsymbol{Y}}(t)\rangle = \frac{\delta \mathcal{W}}{\delta t}(t) + \frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}(t), \tag{3.76}$$

とみなせるように, それぞれの寄与を仕事の寄与$\delta\mathcal{W}/\delta t(t)$と熱の寄与$\delta\mathcal{Q}/\delta t(t)$として次のように定義しよう,

$$\frac{\delta \mathcal{W}}{\delta t}(t) = \int d\boldsymbol{y}(\partial_t U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.77}$$

$$\frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}(t) = \int d\boldsymbol{y} U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)(\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)). \tag{3.78}$$

さらにShannonエントロピーの連続状態$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^d$への拡張として微分エントロピー$\mathcal{H}(\boldsymbol{Y};t)$を

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{Y};t) = -\int d\boldsymbol{y} P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.79}$$

のように導入する. 離散の場合と同様に, この微分エントロピーを系のエントロピーとみなしてみよう. すると系のエントロピーの時間変化と熱浴のエントロピーの時間変化から, エントロピー生成率$\sigma(t)$は次のように定義することができるだろう.

$$\sigma(t) = \frac{d\mathcal{H}(\boldsymbol{Y};t)}{dt} - \beta\frac{\delta \mathcal{Q}}{\delta t}. \tag{3.80}$$

このように定義したエントロピー生成率が熱力学第二法則, すなわち非負性を満たすことは次のような直接計算から確かめられる.

$$\begin{aligned}
\sigma(t) &= -\int d\boldsymbol{y}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) - \int d\boldsymbol{y}\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) - \beta\frac{\delta\mathcal{Q}}{\delta t} \\
&= -\beta\int d\boldsymbol{y}[U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) + \beta^{-1}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) \\
&= \beta\int d\boldsymbol{y}[U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) + \beta^{-1}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]\nabla\cdot(\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)) \\
&= \beta\int d\boldsymbol{y}[-\nabla[U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) + \beta^{-1}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]]\cdot(\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)) \\
&= \frac{\beta}{\mu}\int d\boldsymbol{y}\|\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\|^2 P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t).
\end{aligned} \tag{3.81}$$

ここでは確率の規格化条件$\int d\boldsymbol{y}\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \partial_t(1) = 0$を用い, $P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$が無限遠で消えるという仮定の元での部分積分を行なった. よって, エントロピー生成率の非負性は

$$\sigma(t) = \frac{\beta}{\mu}\int d\boldsymbol{y}\|\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\|^2 P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)) \geq 0, \tag{3.82}$$

のように確かめられた.

また$P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$がガウス分布のように全ての$\boldsymbol{y}$で非ゼロな値を取るような分布に対しては, 任意の$\boldsymbol{y}$に対して$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \boldsymbol{0}$であることが等号達成条件になっており, これは平衡条件になっている. すなわち平衡状態のときにエントロピー生成率は0になることがわかる.

またこのLangevin方程式におけるポテンシャル$U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$が与えるカノニカル分布$P^{\mathrm{eq}}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$を

$$P^{\mathrm{eq}}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \frac{\exp[-\beta U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]}{\int d\boldsymbol{y}\exp[-\beta U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]} = \exp[-\beta(U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) - \mathrm{F}_{\boldsymbol{Y}}(t))], \tag{3.83}$$

のように導入してみよう. すると, エントロピー生成率は

$$\sigma(t) = \int d\boldsymbol{y}[\ln P_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{y};t) - \ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)]\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.84}$$

のようにかける. つまり, 離散の時と同じように$\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \ln P_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{y};t) - \ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$という量を導入すれば,

$$\sigma(t) = \int d\boldsymbol{y}\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.85}$$

という表現が得られる. よって確率分布の時間発展$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$は熱力学第二法則より, $\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$との内積が非負になる方向に動かなければならないことがわかる.

また, 速度場$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$の定数倍は

$$\frac{\beta}{\mu}\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \nabla\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.86}$$

で表され, 一方　Fokker–Planck方程式は流れ$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = \boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$を用いて

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.87}$$

で記述できる. これは離散の場合の力$\boldsymbol{F}(t) = \mathsf{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Phi}(t)$と連続の式$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t)$の対応物だとみなすことができる. ただし接続行列の転置B^{T}は演算子$\nabla(\cdots)$に, 接続行列Bは演算子$-\nabla\cdot(\cdots)$に相当している. またこのような表記のもとでは, エントロピー生成率は

$$\begin{aligned}
\sigma(t) &= \int d\boldsymbol{y}\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) \\
&= \int d\boldsymbol{y}\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)(-\nabla\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)) \\
&= \int d\boldsymbol{y}\nabla\Phi_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) \\
&= \int d\boldsymbol{y}\left(\frac{\beta}{\mu}\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\right)\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) \\
&= \int d\boldsymbol{y}\left(\frac{\beta}{\mu}\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)\right)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t),
\end{aligned} \tag{3.88}$$

のように書き直せる. この表記は離散の場合の力と流れによるエントロピー生成率の表現$\sigma(t) = \boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}(t)$の対応物である.

ここまではFokker–Planck方程式がポテンシャル力$U_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$で記述され, また逆温度$\beta$の一つだけで表現できる単一熱浴しかない状況を考えていたが, この力と流れによるエントロピー生成率の表現式(3.88)は, 離散のときと同様に非ポテンシャル力や熱浴のが複数あるような状況にも拡張可能である. 例えば, 次のように各次元で異なる熱浴の逆温度β_i $(i\in\{1,\cdots,d\})$を持つ, 非ポテンシャル力で駆動されるoverdampedなLangevin方程式に対応したFokker–Planck方程式

$$\partial_t P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t) = -\nabla\cdot(\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)), \tag{3.89}$$

$$(\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))_i = -\mu(\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))_i - \mu\beta_i^{-1}\partial_{y_i}\ln P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.90}$$

においては, エントロピー生成率は式(3.88)の拡張として

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{d} \int d\boldsymbol{y} \left(\frac{\beta_i}{\mu} (\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))_i \right) (\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))_i$$
$$= \sum_{i=1}^{d} \frac{\beta_i}{\mu} \int d\boldsymbol{y} \left((\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t))_i \right)^2 P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t), \tag{3.91}$$

のように定義される. ただし$(\cdots)_i$はベクトルの成分表示である. また, 逆行列$(\Gamma^{-1})_{ij} = \delta_{ij}\beta_i\mu^{-1}$を導入して

$$\sigma(t) = \int d\boldsymbol{y} [\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{y};t)\Gamma^{-1}\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)] P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$$
$$= \int d\boldsymbol{y} \frac{\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{y};t)\Gamma^{-1}\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)}{P_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)}, \tag{3.92}$$

という表記でも記述される. 特にこの逆行列Γ^{-1}を用いた表現は, 易動度がμ_{ij}のように行列で導入され$\boldsymbol{\nu}_{\boldsymbol{Y}}(\boldsymbol{y};t)$が行列の積の形で与えられるより一般の場合に使われており, その場合は逆行列Γ^{-1}は易動度の逆行列を用いて定義される.

3.4　非平衡定常状態での熱力学とKirchhoffの法則

これまでに説明したグラフ表現を用いて, 離散な状態でのマスター方程式における定常状態についてより深く考察していこう. 今マスター方程式

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t) \tag{3.93}$$

で確率分布が時間発展する状況を考える. 遷移レートは時間に依存しないとして$W^{(\nu)}(x'|x)$で記述できるとする. その時, $\rho = (x, x', \nu)$としたときの定常状態における流れを

$$J_\rho^{\mathrm{st}} = J_\rho^{+\mathrm{st}} - J_\rho^{-\mathrm{st}}, \tag{3.94}$$
$$J_\rho^{+\mathrm{st}} = W^{(\nu)}(x|x') p_X^{\mathrm{st}}(x'), \tag{3.95}$$
$$J_\rho^{-\mathrm{st}} = W^{(\nu)}(x'|x) p_X^{\mathrm{st}}(x), \tag{3.96}$$

とし, そのベクトル表現を$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = (J_1^{\mathrm{st}}, \cdots, J_{|\mathcal{E}|}^{\mathrm{st}})^{\mathrm{T}}$, $\boldsymbol{J}^{+\mathrm{st}} = (J_1^{+\mathrm{st}}, \cdots, J_{|\mathcal{E}|}^{+\mathrm{st}})^{\mathrm{T}}$, $\boldsymbol{J}^{-\mathrm{st}} = (J_1^{-\mathrm{st}}, \cdots, J_{|\mathcal{E}|}^{-\mathrm{st}})^{\mathrm{T}}$としよう. また定常分布のベクトル表記も$\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{st}} = (p_X^{\mathrm{st}}(1), \cdots, p_X^{\mathrm{st}}(N))^{\mathrm{T}}$のように導入しておこう. すると定常状態の条件は

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X^{\mathrm{st}} = \mathsf{B}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{0}, \tag{3.97}$$

で与えられる. すなわち, $\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$に接続行列Bをかけるとゼロベクトル$\boldsymbol{0}$を与えることが定常の条件である. この条件を線形代数における表現で言い直すと, $\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$は接続行列Bのカーネルに属している($\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} \in \mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$)という表現にもなる.

ではこのような条件から何が言えるだろうか. 参考になるのは電気回路のKirchhoff理論とのアナロジーである. このような電気回路のKirchhoff理論とマスター方程式におけるMarkov過程とのアナロジーを指摘した重要な研究として, Schnakenbergネットワーク理論 [3]が挙げられる. このSchnakenbergネットワーク理論は, ゆらぎの熱力学の最初期の研究として特筆すべき点が多い重要な理論である.

では電気回路とのアナロジーについて, グラフの表現を用いて述べてみよう. まず接続行列Bの各成分は, グラフの繋がり方に応じて, あるノードに流入する時は$+1$, あるノードから流出する時は-1となるようにエッジ$\rho=(\iota(\rho),\iota'(\rho),\nu)$に対して$\mathsf{B}_{x\rho}=\delta_{x\iota(\rho)}-\delta_{x\iota'(\rho)}$となるように定義していた. よって, 定常状態の条件$\mathsf{B}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}=\mathbf{0}$に対して, $\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$を定常電流とする電気回路のアナロジーを考えると「$+1$の寄与からくる流入する電流と$-1$の寄与からくる流出する電流は等しい」というKrichhoffの第一法則(電流則)と対応づけることができる. このアナロジーに基づくと電気回路においてはKirchhoff理論から回路を一周する定常電流を定義できるように, マスター方程式で記述される系の定常状態においては定常なサイクルの流れという概念を導入可能である. 数学的には接続行列Bのkernelがサイクルに相当するベクトルを与えるという事実から, 定常な流れ$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$が接続行列Bのカーネルに属していることを用いて, この定常なサイクルの流れを導入できる.

さて, まずサイクルの定義を説明していこう. まずサイクル$\mathcal{C}$をエッジの集合として

$$\mathcal{C}=\{\rho_i=(\iota(\rho_i),\iota'(\rho_i),\nu_i)|i\in\{1,\dots,n\},\iota'(\rho_{i+1})=\iota(\rho_i)\},\tag{3.98}$$

のように導入する. ただし, $\iota'(\rho_{n+1})$は$\iota'(\rho_{n+1})=\iota'(\rho_1)$として定義する. このサイクルの定義を直感的に説明すると, エッジ$\rho_1,\rho_2,\dots\rho_n$を辿って, 元のノード$\iota(\rho_n)=\iota'(\rho_{n+1})=\iota'(\rho_1)$に戻ってくるようなエッジの集合になっている. また話を簡単化するために, サイクルは同じエッジを含まない(すなわち任意の$i\neq j$で$\rho_i\neq\rho_j$)とする. さらにあるエッジ$\rho_i=(\iota(\rho_i),\iota'(\rho_i),\nu_i)$がサイクルに含まれている場合, 逆向きのエッジ$\rho_i^\dagger=(\iota'(\rho_i),\iota(\rho_i),\nu_i)$もそのサイクルに含まれない(すなわち任意の$i\neq j$で$\rho_i\neq\rho_j^\dagger$)とする.

このようなサイクル$\mathcal{C}$に対して, エッジを引数とした量$\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})$を次のように定義する; もしサイクル$\mathcal{C}$に遷移$\rho=(\iota(\rho),\iota'(\rho),\nu)$が含まれていたら$\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})=1$を, 遷移$\rho=(\iota(\rho),\iota'(\rho),\nu)$とは逆向きの遷移$\rho^\dagger=(\iota'(\rho),\iota(\rho),\nu)$がサイクル$\mathcal{C}$に含まれていたら$\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})=-1$を, そのどちらも含まれていない場合は$\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})=0$と定義する. すなわち

$$\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})=\begin{cases}1 & (\rho\in\mathcal{C})\\ -1 & (\rho^\dagger\in\mathcal{C})\\ 0 & (\mathrm{otherwise})\end{cases},\tag{3.99}$$

のように定義しよう.

この量のエッジ$\rho\in\mathcal{E}$に対するベクトル表現$\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C})=(\mathcal{S}_1(\mathcal{C}),\cdots,\mathcal{S}_{|\mathcal{E}|}(\mathcal{C}))^{\mathrm{T}}$は, 接続行列Bのカーネルに属する($\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C})\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$)ことが次のように確かめられる.　任意の$x$に対

して,

$$
\begin{aligned}
\sum_{\rho\in\mathcal{E}} \mathsf{B}_{x\rho}\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) &= \sum_{\rho\in\mathcal{E},\rho\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota(\rho)} - \delta_{x\iota'(\rho)})\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) + \sum_{\rho\in\mathcal{E},\rho^\dagger\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota(\rho)} - \delta_{x\iota'(\rho)})\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) \\
&= \sum_{\rho\in\mathcal{E},\rho\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota(\rho)} - \delta_{x\iota'(\rho)})\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) + \sum_{\rho^\dagger\in\mathcal{E},\rho\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota(\rho^\dagger)} - \delta_{x\iota'(\rho^\dagger)})\mathcal{S}_{\rho^\dagger}(\mathcal{C}) \\
&= \sum_{\rho\in\mathcal{E},\rho\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota(\rho)} - \delta_{x\iota'(\rho)})\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) + \sum_{\rho^\dagger\in\mathcal{E},\rho\in\mathcal{C}} (\delta_{x\iota'(\rho)} - \delta_{x\iota(\rho)})(-\mathcal{S}_\rho(\mathcal{C})) \\
&= \sum_{\rho\in\mathcal{C}} \left[\delta_{x\iota(\rho)} - \delta_{x\iota'(\rho)}\right] \mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}) \\
&= \sum_{i=1}^{n} \left[\delta_{x\iota(\rho_i)} - \delta_{x\iota'(\rho_i)}\right] \\
&= \sum_{i=1}^{n} \left[\delta_{x\iota'(\rho_i+1)} - \delta_{x\iota'(\rho_i)}\right] \\
&= 0,
\end{aligned}
\tag{3.100}
$$

である. ただし, $\rho\in\mathcal{E}$ならば$\rho^\dagger\notin\mathcal{E}$であることから, ρに関する和の範囲の制限を変更しており, またサイクル$\mathcal{C}$の定義より, $\iota(\rho_i)=\iota'(\rho_{i+1})$, $\iota'(\rho_1)=\iota'(\rho_{n+1})$を用いている. よって

$$
\mathsf{B}\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}) = \mathbf{0}. \tag{3.101}
$$

がえられ, $\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C})\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$である.

任意のサイクル$\mathcal{C}$に対して $\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C})\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$が得られるため, 複数の異なるサイクル$\mathcal{C}_\mu$を使ってカーネルKer[B]を張る基底を考えていこう. すなわち, Ker[B]に属する任意のベクトル$\boldsymbol{a}\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$は, あるサイクルの集合$\{\mathcal{C}_\mu|\mu=1,\cdots,n_{\mathrm{C}}\}$によって

$$
\boldsymbol{a} = \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{C}}} a_\mu \boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu). \tag{3.102}
$$

のように一意に定まる係数a_μを用いて常に構成できるとしよう. ただし$n_{\mathrm{C}} = \dim\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$とし, $\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu)$ $(\mu=1,\cdots,n_{\mathrm{C}})$はBのカーネルの基底になっているとする. これが$\boldsymbol{a}\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$であることは

$$
\mathsf{B}\boldsymbol{a} = \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{C}}} a_\mu \mathsf{B}\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu) = \mathbf{0}, \tag{3.103}
$$

より明らかである. このように$\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu)$がカーネルの基底となるようなサイクルの集合$\{\mathcal{C}_\mu|\mu=1,\cdots,n_{\mathrm{C}}\}$が存在することは自明ではないが, fundamental set of cycleという名前で実際に一意ではないが存在することがグラフ理論において知られており, またその構成方法も全域木から構成する方法が知られている [3].ここではこのようなサイクルの集合があるとして, 話を進めていきたい.

さて定常状態の流れに立ち戻ってみよう. 定常状態の流れは$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}\in\mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$のようにカーネルKer[B]に属するため, 先ほど導入したカーネルの基底$\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu)$ $(\mu=1,\cdots,n_{\mathrm{C}})$による表現を行うと, 定常な流れ$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$は係数$a_\mu=\mathcal{J}^{\mathrm{st}}_\mu$を用いて

$$
\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{C}}} \mathcal{J}^{\mathrm{st}}_\mu \boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu), \tag{3.104}
$$

のようにかけるだろう．この係数$\mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}$を定常なサイクル$\mathcal{C}_\mu$の流れと呼ぶことにしよう．この表現から定常な流れ$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$は定常な各サイクルの流れによる成分$\mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}\boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu)$の和に分解可能であるという重要な事実がわかる．また行列$\mathcal{S}_{\rho\mu} = \mathcal{S}_\rho(C_\mu)$とベクトル$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = (\mathcal{J}_1^{\mathrm{st}}, \cdots, \mathcal{J}_{n_{\mathrm{C}}}^{\mathrm{st}})^{\mathrm{T}}$の表記を使うと, 式(3.104)は

$$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \mathcal{S}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}, \tag{3.105}$$

のように書くこともできる．ここで行列$\mathcal{S}$はサイクルを表現する行列としてサイクル行列と呼ばれることもある．サイクル行列$\mathcal{S}$は

$$\mathsf{B}\mathcal{S} = \mathsf{O}, \tag{3.106}$$

のようにゼロ行列Oを与えるため, 定常の条件は

$$\mathsf{B}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \mathsf{B}\mathcal{S}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathsf{O}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{0}, \tag{3.107}$$

のように満たされることがわかるだろう．

また表現$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \mathcal{S}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$は以前述べた電気回路のアナロジーに立ち戻ると, サイクル$\mathcal{C}_\mu$で表現される閉回路における独立な定常な電流の和として, エッジで表現される各導線における定常な電流が与えられることに相当している．

また定常状態が平衡になる条件についても考えてみよう．定常状態が平衡になる条件は$\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{0}$であることだが, ゼロベクトル$\boldsymbol{0}$は自明に$\boldsymbol{0} \in \mathrm{Ker}[\mathsf{B}]$ ($\mathsf{B}\boldsymbol{0} = \boldsymbol{0}$)より, カーネルの基底による表現は

$$\boldsymbol{0} = \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{C}}} 0 \times \boldsymbol{\mathcal{S}}(\mathcal{C}_\mu), \tag{3.108}$$

となる．すなわち, 定常状態が平衡になる条件は, 任意のμに対して定常なサイクルの流れが$\mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}} = 0$ (もしくは$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{0}$)となることと捉え直すことも可能である．

またこのサイクルの表記を用いた, 定常状態におけるエントロピー生成率の表現を見てみよう．定常の時の力

$$F_\rho^{\mathrm{st}} = \ln \frac{J_\rho^{+\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{st}}}, \tag{3.109}$$

のベクトル表記を, $\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}} = (F_1^{\mathrm{st}}, \cdots, F_{|\mathcal{E}|}^{\mathrm{st}})^{\mathrm{T}}$としよう．この時, 定常状態におけるエントロピー生成率は

$$\sigma^{\mathrm{st}} = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} J_\rho^{\mathrm{st}} F_\rho^{\mathrm{st}} = {\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}, \tag{3.110}$$

で与えられる．ここで定常なサイクルの流れを用いて書き直すと,

$$\sigma^{\mathrm{st}} = {\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}}^{\mathrm{T}} \mathcal{S}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}, \tag{3.111}$$

のように計算される．

ここで, 量$\mathcal{S}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}$に着目し, これを定常なサイクルの力$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$として次のように定義してみよう．

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\mu^{\mathrm{st}} &= \sum_{\rho\in\mathcal{E}} \mathcal{S}_\rho(\mathcal{C}_\mu) F_\rho^{\mathrm{st}}, \\ \boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} &= (\mathcal{F}_1^{\mathrm{st}}, \cdots, \mathcal{F}_{n_{\mathrm{C}}}^{\mathrm{st}})^{\mathrm{T}} = \mathcal{S}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}. \end{aligned} \tag{3.112}$$

すると, 定常状態におけるエントロピー生成率は

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{st}} &= \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} \\ &= \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{C}}} \mathcal{J}_{\mu}^{\mathrm{st}}\mathcal{F}_{\mu}^{\mathrm{st}}, \end{aligned} \tag{3.113}$$

のように定常なサイクルの流れと定常なサイクルの力の積の和で書き直すことができる.

このように定義した定常状態におけるサイクルの力は, 電気回路のアナロジーに立ち戻って, 力F_{ρ}^{st}を定常状態での各エッジでの電圧だとみなすことで, 定義$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}$は「閉回路での起電力は各負荷で消費される電圧の総和と等しい」というKrichhoffの第二法則(電圧則)に相当させることができる. このとき, サイクルの力$\mathcal{F}^{\mathrm{ss}}(\mathcal{C}_{\mu})$は閉回路$\mathcal{C}_{\mu}$における起電力の電圧に相当する. またこのようなアナロジーに基づくと, 定常なサイクルの流れと力の積の形でかけるエントロピー生成率$\sigma^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$は, 閉回路の電流$I^{\mathrm{elec}}$と電圧$V^{\mathrm{elec}}$の積でかける電力$P^{\mathrm{elec}} = I^{\mathrm{elec}}V^{\mathrm{elec}}$に対応することがわかる. 電力は単位時間あたりの電気回路でのエネルギー散逸を表す量であるので, これがエントロピー生成率と対応するという事実は, このアナロジーが非常に尤もらしいことがみてとれるだろう.

また定常状態が平衡になる条件を, 定常なサイクルの流れに対しても見てみよう. 平衡状態の時は, 任意のρに対して$F_{\rho}^{\mathrm{st}} = 0$となる. よって, 定義より$\mathcal{F}_{\mu}^{\mathrm{st}} = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} \mathcal{S}_{\rho}(\mathcal{C}_{\mu})F_{\rho}^{\mathrm{st}} = 0$が任意の$\mu$に対して成り立つ. すなわち平衡状態であれば$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$となる. 一方で, $\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$のときに任意の$\rho$に対して$F_{\rho}^{\mathrm{st}} = 0$が示せることはそこまで自明ではないが, $\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$が一般に遷移レートのみでかけることを用い, 任意のサイクルでの遷移レートの積の比が順方向と逆方向で一致することに着目してWegscheider条件やKolmogorovの基準と呼ばれるもので用いられている考え方を使うと示すことができる. よって$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$も平衡条件とみなすことができる. また平衡状態ならば$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$でもあり, 定常状態におけるエントロピー生成率は$\sigma^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = 0$となる. また、非平衡定常状態では$\sigma^{\mathrm{st}} > 0$である. これは非平衡定常状態においては常に内積$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$が正でなければならないことを意味している. これは, 定常状態に系が落ち着いている状況で, サイクルの力$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$を与えた時の定常なサイクルの流れ$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$の応答の仕方が, 熱力学第二法則より制限が加わっていると考えることができる. この応答性の仕方については, 平衡状態近傍の定常状態については特によく調べられており, その詳細については次の線形不可逆熱力学の節で述べたい.

3.5　線形不可逆熱力学とOnsager相反関係

系が平衡状態近傍の定常状態は, 平衡状態$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$からの, 一次の力$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$もしくは流れ$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$に関する摂動を用いて考察することが可能である. このような平衡状態周りの力もしくは流れに関する一次の摂動による, 定常状態での熱力学の理論は線形不可逆熱力学と呼ばれている. 特に線形不可逆熱力学で示せる重要な結果として, $\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$の一次の摂動に関する$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$の応答と, $\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$の一次の摂動に関する$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$の応答の間にある種の対称性を持つことが挙げられる. この結果はOnsager相反関係と呼ばれており, 平衡状態周りの非平衡な応答に関する様々な状況を説明することが知られている.

では線形不可逆熱力学の状況設定を説明していこう. まず定常状態が平衡状態近傍であるような状況を考えてみる. すなわち, エッジρを$\rho = (x, x', \nu)$としたとき, 次のような詳

細つり合い条件

$$
\begin{aligned}
J_\rho^{+\mathrm{eq}} &:= W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x')p_X^{\mathrm{eq}}(x') \\
&= W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x'|x)p_X^{\mathrm{eq}}(x) := J_\rho^{-\mathrm{eq}}
\end{aligned}
\tag{3.114}
$$

を満たす平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x)$とこの平衡分布を与える時間に依存しない遷移レート$W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x')$を考える. そして時間に依存しない遷移レート$W^{(\nu)}(x'|x)$が, 先ほどの平衡分布を与える遷移レート$W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x')$からの1次の摂動で

$$
W^{(\nu)}(x|x') = W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x') + O(\epsilon) \tag{3.115}
$$

のようにかける状況を考えよう. ただし$\epsilon \in \mathbb{R}$は摂動のオーダーを与える微小な量である. この遷移レート$W^{(\nu)}(x'|x)$が与える非平衡定常状態が, 今回考える状況設定である.

この状況において, 非平衡定常状態における定常な流れJ_ρ^{st}は, エッジρを$\rho = (x, x', \nu)$としたとき,

$$
J_\rho^{\mathrm{st}} = J_\rho^{+\mathrm{st}} - J_\rho^{-\mathrm{st}}, \tag{3.116}
$$

$$
J_\rho^{+\mathrm{st}} = W^{(\nu)}(x|x')p_X^{\mathrm{st}}(x'), \tag{3.117}
$$

$$
J_\rho^{-\mathrm{st}} = W^{(\nu)}(x'|x)p_X^{\mathrm{st}}(x), \tag{3.118}
$$

で与えられる. このJ_ρ^{st}, $J_\rho^{+\mathrm{st}}$, $J_\rho^{-\mathrm{st}}$は摂動に対して

$$
J_\rho^{\mathrm{st}} = O(\epsilon), \tag{3.119}
$$

$$
J_\rho^{+\mathrm{st}} = J_\rho^{+\mathrm{eq}} + O(\epsilon), \tag{3.120}
$$

$$
J_\rho^{-\mathrm{st}} = J_\rho^{-\mathrm{eq}} + O(\epsilon), \tag{3.121}
$$

$$
\tag{3.122}
$$

となるだろう. また, 非平衡定常状態における定常な力は

$$
F_\rho^{\mathrm{st}} = \ln \frac{J_\rho^{+\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{st}}} = \ln\left(1 + \frac{J_\rho^{\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{st}}}\right), \tag{3.123}
$$

で与えられるが, このF_ρ^{st}も摂動に対して

$$
F_\rho^{\mathrm{st}} = O(\epsilon), \tag{3.124}
$$

である.

次に, 同じ$O(\epsilon)$となるJ_ρ^{st}とF_ρ^{st}の関係について見てみよう. 計算するとわかるように

$$
\begin{aligned}
F_\rho^{\mathrm{st}} &= \ln\left(1 + \frac{J_\rho^{\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{st}}}\right) \\
&= \frac{J_\rho^{\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{st}}} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\
&= \frac{J_\rho^{\mathrm{st}}}{J_\rho^{-\mathrm{eq}}} + \mathcal{O}(\epsilon^2),
\end{aligned}
\tag{3.125}
$$

となる. よって,

$$
\alpha_\rho = \frac{1}{J_\rho^{-\mathrm{eq}}} = \frac{1}{J_\rho^{+\mathrm{eq}}}, \tag{3.126}
$$

という非負の量を導入すれば,

$$F_\rho^{\mathrm{st}} = \alpha_\rho J_\rho^{\mathrm{st}} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \tag{3.127}$$

という定常な流れと定常な力の間に, $O(\epsilon^2)$を無視して線形関係が成り立つことがわかる. ちなみにこの比例係数α_ρは, 平衡状態を与える遷移レート$W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x')$と平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x')$で与えられる量になっている. ここで$\mathcal{O}(\epsilon^2)$を無視して, ベクトル表記で記述してみよう,

$$\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}} = \mathsf{A}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}. \tag{3.128}$$

ただし, Aは$\mathsf{A}_{\rho\rho'} = \alpha_\rho \delta_{\rho\rho'}$で表される対角行列である.

さて定常な流れと定常な力の間の線形関係$\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}} = \mathsf{A}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}}$を, 定常なサイクルの流れと定常なサイクルの力の言葉で書き直してみよう. $\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} = \mathcal{S}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$と$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F}^{\mathrm{st}}$を用いると,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} &= \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\boldsymbol{J}^{\mathrm{st}} \\ &= \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathcal{S}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}},\end{aligned} \tag{3.129}$$

のように計算できる. ここで行列$\mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathcal{S}$を新たに

$$\mathsf{L} = \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathcal{S}, \tag{3.130}$$

と置き直せば, 平衡状態近傍では

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathsf{L}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}, \tag{3.131}$$

のように定常なサイクルの力$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$は定常なサイクルの流れ$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$の線形関係でかけることがわかるだろう. またこの行列Lは$\mathcal{S}$とAによって与えられるため, 各成分は平衡状態を与える遷移レート$W^{\mathrm{eq}(\nu)}(x|x')$と平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x')$の値で決まる行列になっている.

この行列Lは正則であり, 逆行列$\mathsf{M} = \mathsf{L}^{-1}$が存在する. 正則性は以下のように示すことができる. まず以前に議論したように, $\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$のときに平衡状態であることを認めてしまえば, $\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$ならば平衡状態であるため$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$である. もしも$\mathsf{L}$が正則でないとすると, カーネル$\mathrm{Ker}[\mathsf{L}]$の次元は0でないため, カーネルに含まれる非ゼロな$\mathbf{0} \neq \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} \in \mathrm{Ker}[\mathsf{L}]$に対して$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$を与えることができる. しかしこれは, 先ほどの$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$ならば$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathbf{0}$という事実と矛盾するため, 正則でないとする仮定は間違っていたことになる. よってLは正則であることが確かめられた.

以上より逆行列$\mathsf{M} = \mathsf{L}^{-1}$を用いて, 同様に

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \mathsf{M}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} \tag{3.132}$$

のように書くことができる. この逆行列Mは平衡近傍での定常なサイクルの力に対する, 定常なサイクルの流れの応答性を表現する行列になっており, 特にOnsager係数行列と呼ばれている.

また定義より, Lは対称行列であることが

$$\mathsf{L}^{\mathrm{T}} = (\mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathcal{S})^{\mathrm{T}} = \mathcal{S}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathcal{S} = \mathsf{L}, \tag{3.133}$$

のように確かめられる. また対称行列の逆行列も対称であることが$\mathsf{L}\mathsf{M} = \mathsf{I} = \mathsf{I}^{\mathrm{T}} = (\mathsf{M}\mathsf{L})^{\mathrm{T}} = \mathsf{L}^{\mathrm{T}}\mathsf{M}^{\mathrm{T}} = \mathsf{L}\mathsf{M}^{\mathrm{T}}$の両辺に左から$\mathsf{L}^{-1}$をかけることで示せるため,

$$\mathsf{M}^{\mathrm{T}} = \mathsf{M}, \tag{3.134}$$

が成り立つ (ただしIは単位行列). このようなOnsager係数行列Mの対称性はOnsager相反関係と呼ばれている.

このOnsager相反関係の物理的な意味を考察してみよう. 物理的には平衡近傍での定常状態において, 任意のサイクルのモードμ, νに対して,

$$\frac{\partial \mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}}{\partial \mathcal{F}_\nu^{\mathrm{st}}} = \frac{\partial \mathcal{J}_\nu^{\mathrm{st}}}{\partial \mathcal{F}_\mu^{\mathrm{st}}}, \tag{3.135}$$

が成り立つことを主張している. この式は$\partial \mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}/\partial \mathcal{F}_\nu^{\mathrm{st}}$を, モード$\nu$に関する定常なサイクルの力$\mathcal{F}_\nu^{\mathrm{st}}$を変化させた時の, モード$\mu$に関する定常なサイクルの流れ$\mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}$に対する応答と考えると, この応答は$\partial \mathcal{J}_\nu^{\mathrm{st}}/\partial \mathcal{F}_\mu^{\mathrm{st}}$が$\mu$と$\nu$の役割を入れ替えた本来異なるはずの応答$\partial \mathcal{J}_\nu^{\mathrm{st}}/\partial \mathcal{F}_\mu^{\mathrm{st}}$と等しいことを主張している. すなわち本来異なるはずの応答性が, 平衡近傍であれば同じ値を示すことがOnsager相反関係の主張である. 例えば, 温度差によって電流が流れる応答であるゼーベック効果と, 電圧差の変化によって熱流が流れる応答であるペルティエ効果が同じ応答性を示す, という事実がこのOnsager相反関係の具体例である. 同様にLが対称行列であることは,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_\mu^{\mathrm{st}}}{\partial \mathcal{J}_\nu^{\mathrm{st}}} = \frac{\partial \mathcal{F}_\nu^{\mathrm{st}}}{\partial \mathcal{J}_\mu^{\mathrm{st}}}, \tag{3.136}$$

を物理的に意味するので, 流れに対する力の応答性についても同様の相反関係を持つことを主張している.

さらに定常状態でのエントロピー生成率は

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{st}} &= \boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} \\ &= \boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\mathsf{M}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} \\ &= \boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\mathsf{L}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}},\end{aligned} \tag{3.137}$$

とかけることがわかる. 熱力学第二法則はこの非負性より

$$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\mathsf{M}\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} \geq 0, \tag{3.138}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}\,\mathrm{T}}\mathsf{L}\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} \geq 0, \tag{3.139}$$

である. この熱力学第二法則の表現は$O(\epsilon)$で与えられる任意の摂動$\boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}}$や$\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}}$に対して成り立つため, 任意のベクトル$\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^{n_\mathrm{C}}$に対して

$$(\epsilon\boldsymbol{x})^{\mathrm{T}}\mathsf{M}(\epsilon\boldsymbol{x}) \geq 0, \tag{3.140}$$

$$(\epsilon\boldsymbol{x})^{\mathrm{T}}\mathsf{L}(\epsilon\boldsymbol{x}) \geq 0, \tag{3.141}$$

すなわち,

$$\boldsymbol{x}^{\mathrm{T}}\mathsf{M}\boldsymbol{x} \geq 0, \tag{3.142}$$

$$\boldsymbol{x}^{\mathrm{T}}\mathsf{L}\boldsymbol{x} \geq 0, \tag{3.143}$$

が成り立つ. これは行列L, Mがそれぞれ半正定値行例であることを主張する. また特に, $\boldsymbol{\mathcal{J}}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{\mathcal{F}}^{\mathrm{st}} = \boldsymbol{0}$の平衡状態の時のみ$\sigma^{\mathrm{st}} = 0$となることを要請すると, 任意の非ゼロベクトルに対して正になることから, 行列L, Mがそれぞれ正定値行例であるといえる.

また半正定値性の数学的な別表現として「行列の主小行列式が全て非負」という表現が知られている. この表現は, $\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^{n_\mathrm{C}}$として小行列の成分だけ非ゼロの固有ベクトルを考

えると, 小行列の全ての固有値が非負であることが半正定値性から示されるため, その固有値の積の形で表される主小行列式も非負であること, からくる別表現である. よって, L, Mのそれぞれの主行列式が全て非負であるということも熱力学第二法則の別表現になっている. 例えば$n_{\mathrm{C}} = 2$ならば

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} = L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0, \tag{3.144}$$

$$L_{11} \geq 0, \tag{3.145}$$

$$L_{22} \geq 0, \tag{3.146}$$

もしくは

$$\begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix} = M_{11}M_{22} - M_{12}M_{21} \geq 0, \tag{3.147}$$

$$M_{11} \geq 0, \tag{3.148}$$

$$M_{22} \geq 0, \tag{3.149}$$

が線形不可逆熱力学における熱力学第二法則の表現となる.

第4章

情報量とゆらぎの熱力学

Shannonエントロピーなどの情報量と呼ばれる量が, ゆらぎの熱力学に現れてくることをこれまでみた. ここでは情報理論 [8]における様々な量について考え, それらの量がゆらぎの熱力学に出てくることを詳細にみていこう.

4.1 Shannonエントロピーと微分エントロピー

すでに以前導入したShannonエントロピーと微分エントロピーを改めて導入しよう.

4.1.1 Shannonエントロピー

確率変数の組$\boldsymbol{X} = \{X_1, \cdots, X_n\}$における離散状態$\boldsymbol{x} \in \{1, \ldots, N\}^n$に対する確率分布を$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$とする ($N \in \mathbb{N}_{>0}$, $n \in \mathbb{N}_{>0}$). 確率変数の組$\boldsymbol{X} = \{X_1, \cdots, X_n\}$についてのShannonエントロピーは

$$H(\boldsymbol{X}) = -\sum_{x} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}), \tag{4.1}$$

で定義される. ただし$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 0$というものがあった場合、和の中の寄与は$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 0$とする. この量は$0 \leq p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \leq 1$より非負

$$H(\boldsymbol{X}) \geq 0, \tag{4.2}$$

である. 等号達成条件はある$\boldsymbol{x}$に対して$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1$であればよい. すなわち$1 \ln 1 = 0$と$0 \ln 0 = 0$の寄与しか含まれない場合に0を与える. またShannonエントロピーは期待値の表記で書くことができる. すなわち

$$H(\boldsymbol{X}) = \langle -\ln p_{\boldsymbol{X}} \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.3}$$

と書くことが可能である. ただし右下の添え字はその分布で期待値を取ることを意味する. 例えば, 関数$f(\boldsymbol{x})$に関する$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$による期待値は$\langle f \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} = \sum_{\boldsymbol{x}} f(\boldsymbol{x}) p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$で与えられる.

さらに確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \cdots, X_m\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}_1 \in \{1, \ldots, N\}^m$, 確率変数の組$\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \cdots, X_n\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}_2 \in \{1, \ldots, N\}^{n-m}$とする ($0 < m < n$). この時の条件付き確率$p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1)$に関する, 確率変数の組$\boldsymbol{X}_1$を条件づけた確率変数の組$\boldsymbol{X}_2$についての条件付きShannonエントロピーを

$$H(\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1) = -\sum_{\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \ln p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1), \tag{4.4}$$

のように定義する. ここで, lnの前は同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)$をかけている事に注意する. この量も非負である. 期待値を用いて記述すると

$$H(\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1)=\langle -\ln p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}\rangle_{p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}}, \tag{4.5}$$

と記述できる.

確率分布のChain rule $p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2) = p_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1)p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1)$から, 条件付きShannonエントロピーは

$$H(\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1)=H(\boldsymbol{X}_2,\boldsymbol{X}_1)-H(\boldsymbol{X}_1), \tag{4.6}$$

のようにShannonエントロピーの差でかける. また同様に確率変数の組$\boldsymbol{X} = \{X_1,\cdots,X_n\}$に対して

$$H(\boldsymbol{X})=H(X_1)+\sum_{k=1}^{n-1}H(X_{k+1}|X_k,\ldots,X_1), \tag{4.7}$$

のように分解が可能である. このShannonエントロピーの分解の仕方も, 条件付き確率の時と同様にchain ruleという.

4.1.2　微分エントロピー

連続的な状態$\boldsymbol{x}\in\mathbb{R}^n$に関する連続量$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$の分布についても, 期待値を用いた表現がShannonエントロピーと同じになるような量として微分エントロピーを導入できる. 確率変数の組$\boldsymbol{X}$に関する微分エントロピーは

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{X})=-\int d\boldsymbol{x}P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})\ln P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})=\langle -\ln P_{\boldsymbol{X}}\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.8}$$

と定義したものを微分エントロピーという. ただし, 関数$f(\boldsymbol{x})$に関する$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$による期待値は$\langle f\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}=\int d\boldsymbol{x}f(\boldsymbol{x})P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$で与えられる. また確率変数の組$\boldsymbol{X}_1=\{X_1,\cdots,X_m\}$における連続状態を$\boldsymbol{x}_1\in\mathbb{R}^m$, 確率変数の組$\boldsymbol{X}_2=\{X_{m+1},\cdots,X_n\}$における離散状態を$\mathbb{R}^{n-m}$とする. すると同様に条件付き確率$P_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1)$に対応した条件付き微分エントロピーは

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1)&=-\int d\boldsymbol{x}P_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)\ln P_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_2|\boldsymbol{x}_1)\\&=\langle -\ln P_{\boldsymbol{X}_2|\boldsymbol{X}_1}\rangle_{P_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}},\end{aligned} \tag{4.9}$$

でかける

この量はShannonエントロピーが持っている幾つかの性質を失っている. 例えば, Shannonエントロピー連続量の分布は$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$が1を超えうるので, 微分エントロピーは一般には非負ではない. 一方でChain ruleについては同様に成り立ち,

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{X})=\mathcal{H}(X_1)+\sum_{k=1}^{n-1}\mathcal{H}(X_{k+1}|X_k,\ldots,X_1), \tag{4.10}$$

が示せる.

4.1.3 Shannonエントロピーと微分エントロピーの具体例

具体例を見てみよう. まず, 2値($x \in \{1, 2\}$)をとる分布$p_X(x)$が今

$$p_X(1) = q, \tag{4.11}$$
$$p_X(2) = 1 - q, \tag{4.12}$$

のように与えられるとする($q > 0$). この時, Shannonエントロピーは

$$H(X) = -q \ln q - (1-q) \ln(1-q), \tag{4.13}$$

となる. このShannonエントロピーは$q = 0, 1$で最小値0を, $q = 1/2$の時に最大値$\ln 2$をとることがわかる.

次に平均μ, 分散σ^2のガウス分布

$$P_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \tag{4.14}$$

に関する微分エントロピーは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(X) &= \frac{1}{2}\ln[2\pi\sigma^2] + \frac{\langle (x-\mu)^2 \rangle_{P_X}}{2\sigma^2} \\ &= \frac{1}{2}\ln[2\pi\sigma^2] + \frac{1}{2}, \end{aligned} \tag{4.15}$$

で与えられる. よってガウス分布の微分エントロピーは分散σ^2のみの関数であり, 平均μに依存しない. 分散$\sigma^2 \to 0$の極限(すなわち$P_X(x)$がデルタ関数になる極限)では$\mathcal{H}(X) \to -\infty$に, $\sigma^2 \to \infty$の極限(すなわち$P_X(x)$が一様分布になる極限)では$\mathcal{H}(X) \to \infty$になるような量であり, 微分エントロピーについては非負性は成り立たないことがわかる.

4.2 Kullback-Leiblerダイバージェンス

Shannonエントロピーや微分エントロピーが分布$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$ ($P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$)の性質だけを反映していた. ここでは二つの分布の違いの尺度として, Kullback-Leiblerダイバージェンスと呼ばれる量を導入する.

Kullback-Leiblerダイバージェンスの定義を述べよう. まず離散状態$\boldsymbol{x} \in \{1, \ldots, N\}^n$に関する二つの分布$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$と$q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$に対して,

$$\begin{aligned} D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}} || q_{\boldsymbol{X}}) &= \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \ln \frac{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} \\ &= \langle \ln p_{\boldsymbol{X}} - \ln q_{\boldsymbol{X}} \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \end{aligned} \tag{4.16}$$

のように定義される. 定義より

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}} || q_{\boldsymbol{X}}) \neq D_{\mathrm{KL}}(q_{\boldsymbol{X}} || p_{\boldsymbol{X}}), \tag{4.17}$$

であるため, このKullback-Leiblerダイバージェンスは数学的な意味での距離にはなっていない. また連続量の分布の場合は二つの分布$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$と$Q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$に対して

$$\begin{aligned} D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}} || Q_{\boldsymbol{X}}) &= \int d\boldsymbol{x} P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \ln \frac{P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{Q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} \\ &= \langle \ln P_{\boldsymbol{X}} - \ln Q_{\boldsymbol{X}} \rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \end{aligned} \tag{4.18}$$

のように定義される.

またさらに一般的な表現として, 離散状態$\boldsymbol{x} \in \{1,\ldots,N\}^n$に対しては

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||q_{\boldsymbol{X}}) = \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \left[-\ln \frac{q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} + \frac{q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} - 1 \right]$$
$$= \left\langle f\left(\frac{q_{\boldsymbol{X}}}{p_{\boldsymbol{X}}}\right)\right\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.19}$$
$$f(x) = -\ln x + x - 1, \tag{4.20}$$

の表現が用いられることがある. ただし, $\sum_{\boldsymbol{x}} q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1$であることに注意すると, 先ほどの定義に一致することが確かめられるだろう. この関数$f(x) = -\ln x + x - 1$を用いた定義は, 確率の保存則$\sum_{\boldsymbol{x}} q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1$が存在しない非負な量に対してKullback-Leiblerダイバージェンスを一般化したものである. 元々の定義よりもこの形で書いた方が数学的な性質が良いことから, 確率分布に対してもこの表現が使われることがある. 同様に連続状態に対しても$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||Q_{\boldsymbol{X}}) = \langle f(Q_{\boldsymbol{X}}/P_{\boldsymbol{X}})\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}$のように$f(x) = -\ln x + x - 1$を用いて書くことができる.

また$f(x) = -\ln x + x - 1$は下に凸な関数であり, $f(1) = 0$を満たすような下に凸な関数での形で$\langle f(q_{\boldsymbol{X}}/p_{\boldsymbol{X}})\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}$ のように書けるものはf-ダイバージェンスと呼ばれており, 特に今回のように$\partial_x f(x)|_{x=1} = 0$と$(\partial_x)^2 f(x)\big|_{x=1} = 1$を満たすような下に凸関数な関数$f(x)$を用いたものは標準$f$-ダイバージェンスと呼ばれている.

$f(x)$は$x > 0$において常に非負性$f(x) \geq 0$を持っており, 等号達成$f(x) = 0$は$x = 1$のみである. よってここから, その期待値$\langle f(q_{\boldsymbol{X}}/p_{\boldsymbol{X}})\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}$, $\langle f(Q_{\boldsymbol{X}}/P_{\boldsymbol{X}})\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}$も非負性がある. Kullback-Leiblerダイバージェンスは, 状態$\boldsymbol{x}$が離散量であるか連続量であるかによらず, 次のような非負性が示せる.

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||q_{\boldsymbol{X}}) \geq 0, \tag{4.21}$$
$$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||Q_{\boldsymbol{X}}) \geq 0. \tag{4.22}$$

また, これが等号成立するためには任意の$\boldsymbol{x}$に対して$q_{\boldsymbol{X}}/p_{\boldsymbol{X}} = 1$ $(Q_{\boldsymbol{X}}/P_{\boldsymbol{X}} = 1)$でなければいけない. よって

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||q_{\boldsymbol{X}}) = 0 \Leftrightarrow \forall \boldsymbol{x},\ p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \tag{4.23}$$
$$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||Q_{\boldsymbol{X}}) = 0 \Leftrightarrow \forall \boldsymbol{x},\ P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = Q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \tag{4.24}$$

である. このようにKullback–Leiblerダイバージェンスは対称性を満たさない, すなわち$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||q_{\boldsymbol{X}}) \neq D_{\mathrm{KL}}(q_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}})$であるため距離の公理を満たさないが, 一方で非負性と等号成立条件については距離の公理の一部に相当する量になっているため, 二つの分布の違いの指標を表現する距離のような擬距離だと思うことができる.

Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性を示すための別の方法として, Jensenの不等式による方法がある. このJensenの不等式についても述べておこう.

状態$\boldsymbol{x} \in \{1,\ldots,N\}^n$の任意の関数$g(\boldsymbol{x}) \in \mathbb{R}$の関数$f(g) \in \mathbb{R}$を考える. Jensenの不等式とは関数$f$が上に凸な関数の時に成立する

$$\langle f(g)\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \leq f(\langle g\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}), \tag{4.25}$$

という不等式である. 状態$\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^n$が連続量の時にも同様のJensenの不等式

$$\langle f(g)\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} \leq f(\langle g\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}), \tag{4.26}$$

が成り立つ.

Jensenの不等式の証明の概略を示す. まずfが上に凸な関数であるから, $\langle g \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}$の点を通り, $f(g)$よりも常に大きい値を取る直線が存在する. すなわち

$$f(g(\boldsymbol{x})) \leq a(g(\boldsymbol{x}) - \langle g \rangle_{p_X}) + f(\langle g \rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}), \tag{4.27}$$

を任意の$g(\boldsymbol{x})$で満たす傾き$a \in \mathbb{R}$が存在する. この不等式(4.27)の両辺に対して期待値$\langle \cdots \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}$をとっても不等式が成り立つため, これより

$$\begin{aligned} \langle f(g) \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} &\leq \langle a(g - \langle g \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}) + f(\langle g \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}) \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \\ &= f(\langle g \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}), \end{aligned} \tag{4.28}$$

とJensenの不等式が成り立つことが示せる. 自明な等号成立条件は$f(g) = ag$のときであるが, 線形でない凸関数fに対する非自明な等号成立条件は任意の$\boldsymbol{x}$に対して$g(\boldsymbol{x}) = \langle g \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} = \mathrm{const.}$である.

このJensenの不等式を用いて, Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性を示し直すこともできる. 上に凸な関数として$f(g) = \ln(g)$を考える. これに対して, $g(\boldsymbol{x}) = q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})/p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$とすることで以下のように非負性が示せる.

$$\begin{aligned} -D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}} \| q_{\boldsymbol{X}}) &= \left\langle \ln \left(\frac{q_{\boldsymbol{X}}}{p_{\boldsymbol{X}}} \right) \right\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \\ &\leq \ln \left(\left\langle \frac{q_{\boldsymbol{X}}}{p_{\boldsymbol{X}}} \right\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \right) \\ &= \ln(1) \\ &= 0. \end{aligned} \tag{4.29}$$

等号達成条件は$q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})/p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \langle q_{\boldsymbol{X}}/p_{\boldsymbol{X}} \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} = 1$である. よって$q_{\boldsymbol{X}} = p_{\boldsymbol{X}}$の時に限ることがわかる. このKullback-Leiblerダイバージェンスの非負性を示す際に, 状態量が離散状態か連続状態かは利用していないため, 同様の証明で$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}} \| Q_{\boldsymbol{X}})$の非負性と等号成立条件も示せる.

4.3 Fisher情報行列

(この内容は講義では時間の都合上扱わない. よって, 加筆修正を加えていないのでノーテーションの統一などが不十分な可能性あり.)

4.3.1 情報幾何

分布$p_{\boldsymbol{X}}$ $(P_{\boldsymbol{X}})$と$q_{\boldsymbol{X}}$ $(Q_{\boldsymbol{X}})$が十分近い場合 $q_{\boldsymbol{X}} = p_{\boldsymbol{X}} + dp_{\boldsymbol{X}}$ $(Q_{\boldsymbol{X}} = P_{\boldsymbol{X}} + dP_{\boldsymbol{X}})$ を考えよう. ただし$dp_{\boldsymbol{X}}$ $(dP_{\boldsymbol{X}})$は微小な分布の変化だとする. この時二つの離散状態の分布間

のKullback-Leiblerダイバージェンスについて次のようなテイラー展開が成り立つ.

$$
\begin{aligned}
&D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}}+dp_{\boldsymbol{X}}) \\
&= D_{\mathrm{KL}}(q_{\boldsymbol{X}}-dp_{\boldsymbol{X}}||q_{\boldsymbol{X}}) \\
&= -\sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \ln \frac{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})+dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} \\
&= -\sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) \left(\ln 1 + \frac{dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} - \frac{1}{2}\frac{(dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2}{(p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2} \right) + \mathcal{O}(dp_{\boldsymbol{X}}^3) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{x}} \frac{(dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} + \mathcal{O}(dp_{\boldsymbol{X}}^3) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{x}} \frac{(dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2}{q_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} + \mathcal{O}(dp_{\boldsymbol{X}}^3).
\end{aligned} \tag{4.30}
$$

このテイラー展開において, 確率分布の規格化条件

$$
1 = \sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\boldsymbol{x}} (p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) + dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})), \tag{4.31}
$$

より

$$
\sum_{\boldsymbol{x}} dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 0, \tag{4.32}
$$

であることを用いた. これより, 次のようなKullback-Leiblerダイバージェンスの対称性が微小な分布の変化に対しては成り立つ,

$$
D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}}+dp_{\boldsymbol{X}}) = D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}+dp_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dp_{\boldsymbol{X}}^3), \tag{4.33}
$$

$$
D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||P_{\boldsymbol{X}}+dP_{\boldsymbol{X}}) = D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}+dP_{\boldsymbol{X}}||P_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dP_{\boldsymbol{X}}^3). \tag{4.34}
$$

このような微小な分布の変化に対する対称性と, Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性があるため, Kullback-Leiblerダイバージェンスから微分幾何を考えることができる. このような微分幾何は情報幾何 [9]と呼ばれている.

微小な分布の変化における線素の二乗ds^2はKullback-Leiblerダイバージェンスの二次の展開の量を用いて, 離散状態の分布については

$$
\begin{aligned}
ds^2 &= \sum_{\boldsymbol{x}} \frac{(dp_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2}{p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} \\
&= \langle (d\ln p_{\boldsymbol{X}})^2 \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \\
&= 2D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}}+dp_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dP_{\boldsymbol{X}}^3) \\
&= 2D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}}+dp_{\boldsymbol{X}}||p_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dP_{\boldsymbol{X}}^3),
\end{aligned} \tag{4.35}
$$

連続状態の分布については

$$
\begin{aligned}
ds^2 &= \int d\boldsymbol{x} \frac{(dP_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}))^2}{P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} \\
&= \langle (d\ln P_{\boldsymbol{X}})^2 \rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} \\
&= 2D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||P_{\boldsymbol{X}}+dP_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dP_{\boldsymbol{X}}^3) \\
&= 2D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}+dP_{\boldsymbol{X}}||P_{\boldsymbol{X}}) + \mathcal{O}(dP_{\boldsymbol{X}}^3),
\end{aligned} \tag{4.36}
$$

で定義される.

4.3.2 Fisher情報行列

もしもパラメータの集合$\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1, \ldots, \theta_{n_\Theta}\}$によって分布が指定される場合, 分布の微小な変化は

$$d \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_i [\partial_{\theta_i} \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})] d\theta_i + O(d\boldsymbol{\theta}^2), \tag{4.37}$$

$$d \ln P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \sum_i [\partial_{\theta_i} \ln P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})] d\theta_i + O(d\boldsymbol{\theta}^2), \tag{4.38}$$

のように書けるため, $O(d\boldsymbol{\theta}^3)$を無視すると, 線素の二乗については次のような表現ができる.

$$ds^2 = \sum_{i,j} g_{ij} d\theta_i d\theta_j. \tag{4.39}$$

ただしg_{ij}は離散状態に関しては

$$g_{ij} = \langle [\partial_{\theta_i} \ln p_{\boldsymbol{X}}][\partial_{\theta_j} \ln p_{\boldsymbol{X}}] \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.40}$$

連続状態に関しては

$$g_{ij} = \langle [\partial_{\theta_i} \ln P_{\boldsymbol{X}}][\partial_{\theta_j} \ln P_{\boldsymbol{X}}] \rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.41}$$

で与えられる. このg_{ij}をFisher情報行列とよぶ. ds^2の非負性から, Fisher情報行列は半正定値行列であり, 情報幾何学においては計量の役割を果たしている.

4.3.3 Cramér-Raoの不等式

今, パラメータが$\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1\}$のように一自由度$\theta_1 = \theta$しかない場合を考えよう. このとき,

$$ds^2 = g_{11} d\theta^2, \tag{4.42}$$

を与えるFisher情報行列g_{11}を, とくにθに関するFisher情報量といい,

$$g_{11} = \left(\frac{ds}{d\theta} \right)^2, \tag{4.43}$$

と書くことがある. θに関するFisher情報量は$\boldsymbol{x}$が離散状態ならば

$$\left(\frac{ds}{d\theta} \right)^2 = \langle [\partial_\theta \ln p_{\boldsymbol{X}}]^2 \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.44}$$

$\boldsymbol{x}$が連続状態ならば

$$\left(\frac{ds}{d\theta} \right)^2 = \langle [\partial_\theta \ln P_{\boldsymbol{X}}]^2 \rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.45}$$

で与えられる.

このFisher情報量の具体的な意味を考える際にCramér-Raoの不等式と呼ばれる不等式は有用である. これはある$\boldsymbol{x}$の関数$R(\boldsymbol{x})$の分散

$$\mathrm{Var}_{p_{\boldsymbol{X}}}[R] = \langle [R - \langle R \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}]^2 \rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.46}$$

の下限を与える不等式である．$\boldsymbol{x}$が離散状態ならば，任意の関数$f(\boldsymbol{x})$，$g(\boldsymbol{x})$に対するCauchy-Schwartzの不等式

$$\langle f^2\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}\langle g^2\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}} \geq (\langle fg\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}})^2, \tag{4.47}$$

に$f(\boldsymbol{x}) = \partial_\theta \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$, $g(\boldsymbol{x}) = R(\boldsymbol{x}) - \langle R\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}$を代入することで,

$$\begin{aligned}\left(\frac{ds}{d\theta}\right)^2 \mathrm{Var}_{p_{\boldsymbol{X}}}[R] &\geq (\langle[\partial_\theta \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})][R-\langle R\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}]\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}})^2 \\ &= \left(\sum_{\boldsymbol{x}} \frac{\partial p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{\partial\theta}[R(\boldsymbol{x}) - \langle R\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}]\right)^2 \\ &= \left(\frac{d}{d\theta}\langle R\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}\right)^2,\end{aligned} \tag{4.48}$$

が得られる．ただし$d/d\theta[\sum_{\boldsymbol{x}} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})] = d/d\theta[1] = 0$を用いた．等号成立条件はCauchy-Schwartzの不等式の等号成立条件より，何らかの比例係数$\alpha(\theta)$を用いて

$$\partial_\theta \ln p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \alpha(\theta)[R(\boldsymbol{x}) - \langle R\rangle_{p_{\boldsymbol{X}}}] \tag{4.49}$$

のようにかけるときである．同様に $\boldsymbol{x}$が連続状態ならば

$$\left(\frac{ds}{d\theta}\right)^2 \mathrm{Var}_{P_{\boldsymbol{X}}}[R] \geq \left(\frac{d}{d\theta}\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}\right)^2, \tag{4.50}$$

が得られる．この不等式はCramér-Raoの不等式と呼ばれている．

とくにCramér-Raoの不等式は期待値$\langle\Theta\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} = \theta$となるような$R(\boldsymbol{x}) = \Theta(\boldsymbol{x})$に対してよく考察される．このような$\Theta(\boldsymbol{x})$は$\theta$の不偏推定量と呼ばれている．このとき，Cramér-Raoの不等式(4.51)は

$$\mathrm{Var}_{P_{\boldsymbol{X}}}[\Theta] \geq \frac{1}{\left(\frac{ds}{d\theta}\right)^2}, \tag{4.51}$$

で与えられる．よってθに関するFisher情報量の逆数は，θの不偏推定量$\Theta(\boldsymbol{x})$の分散の下限を与えることがわかる．よって，パラメータθを不偏推定量の期待値から推定するときの推定の精度をFisher情報量の逆数が決定する，というFisher情報量の推定理論での意味づけをCramér-Raoの不等式が与えてくれていることがわかる．

また，Cramér-Raoの不等式(4.51)の両辺を$\mathrm{Var}_{P_{\boldsymbol{X}}}[R]$で割って，両辺に対して正の平方根を取ることで

$$\frac{ds}{d\theta} \geq \frac{|\frac{d}{d\theta}\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}|}{\sqrt{\mathrm{Var}_{P_{\boldsymbol{X}}}[R]}} := v_R, \tag{4.52}$$

のように書き直すことができる．右辺はパラメータθの変化に応じた期待値の変化の速さ$|d\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}/d\theta|$を標準偏差$\sqrt{\mathrm{Var}_{P_{\boldsymbol{X}}}[R]}$で規格化したものになっている．物理的な状況では期待値$\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}$が標準偏差だけ変化をしたときに初めて，測定結果から有意に期待値の変化を捉えられるため，この規格化は期待値$\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}$の変化の速さの規格化としては自然である．この規格化した期待値$\langle R\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}$の変化の速さを$v_R$とおこう．式(4.52)は速さ$v_R$の$R$によらない普遍的な上限が左辺のFisher情報量の正の平方根$ds/d\theta$という量で与えられることを意味しており，$ds/d\theta$はRによらない固有の速さと考えることもできる．このことは情報幾何学においてds^2を線素の二乗とみなしたことの直観的な意味を与えている．よってCramér-Raoの不等式は，情報幾何学の基礎付けとしても重要である．

4.4 情報理論における不等式

(この内容は講義では時間の都合上扱わない. よって, 加筆修正を加えていないのでノーテーションの統一などが不十分な可能性あり.)

Kullback-Leiblerダイバージェンスの有用性の一例として, 情報理論におけるさまざまな不等式の証明に用いることができることが挙げられる.

4.4.1 Shannonエントロピーの上限

離散状態$x \in \{1, \ldots, N\}$に関する確率変数Xの分布$p_X(x)$が与えるShannonエントロピー$H(X) = \langle -\ln p_X \rangle_{p_X}$における上限について, Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性を用いて考えてみよう. 一様分布$p_X^{\mathrm{uni}}(x) = 1/N$と分布$p_X(x)$とのKullback-Leiblerダイバージェンスを考えると,

$$\begin{aligned} D_{\mathrm{KL}}(p_X || p_X^{\mathrm{uni}}) &= \langle \ln p_X - \ln p_X^{\mathrm{uni}} \rangle_{p_X} \\ &= -H(X) + \ln N, \end{aligned} \tag{4.53}$$

より, Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性$D_{\mathrm{KL}}(p_X || p_X^{\mathrm{uni}}) \geq 0$から

$$\ln N \geq H(X), \tag{4.54}$$

とShannonエントロピーの上限が求められる. 等号達成するのは分布$p_X(x)$が一様分布の時である.

4.4.2 条件付きShannonエントロピーに関する上限

まずは離散状態$\boldsymbol{x} \in \{1, \ldots, N\}^n$について考える. 確率変数の組$\boldsymbol{X}_1 = \{X_1, \cdots, X_m\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}_1 \in \{1, \ldots, N\}^m$, 確率変数の組$\boldsymbol{X}_2 = \{X_{m+1}, \cdots, X_n\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}_2 \in \{1, \ldots, N\}^{n-m}$とする. 同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$と, 周辺化した分布$p_{\boldsymbol{X}_1}(\boldsymbol{x}_1) = \sum_{\boldsymbol{x}_2} p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$, $p_{\boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_2) = \sum_{\boldsymbol{x}_1} p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$の積に関するKullback-Leiblerダイバージェンスを考えてみよう.

$$\begin{aligned} D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2} || p_{\boldsymbol{X}_1} p_{\boldsymbol{X}_2}) &= \langle \ln p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2} - \ln p_{\boldsymbol{X}_1} - \ln p_{\boldsymbol{X}_2} \rangle_{p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2}} \\ &= H(\boldsymbol{X}_1) + H(\boldsymbol{X}_2) - H(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2) \\ &= H(\boldsymbol{X}_1) - H(\boldsymbol{X}_1 | \boldsymbol{X}_2) \\ &= H(\boldsymbol{X}_2) - H(\boldsymbol{X}_2 | \boldsymbol{X}_1). \end{aligned} \tag{4.55}$$

Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2} || p_{\boldsymbol{X}_1} p_{\boldsymbol{X}_2}) \geq 0$より,

$$H(\boldsymbol{X}_1) \geq H(\boldsymbol{X}_1 | \boldsymbol{X}_2), \tag{4.56}$$

もしくは

$$H(\boldsymbol{X}_2) \geq H(\boldsymbol{X}_2 | \boldsymbol{X}_1), \tag{4.57}$$

が得られる. これは条件づけることでShannonエントロピーが減ることを意味している. 等号成立は, $p_{\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2} = p_{\boldsymbol{X}_1} p_{\boldsymbol{X}_2}$より, 二つの確率変数の組$\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$が独立な場合である.

同様に確率変数の組$\boldsymbol{X}'_1 = \{X_1, \cdots, X_m\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}'_1 \in \{1, \ldots, N\}^m$, 確率変数の組$\boldsymbol{X}'_2 = \{X_{m+1}, \cdots, X_l\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}'_2 \in \{1, \ldots, N\}^{l-m}$, 確率変数の組$\boldsymbol{X}'_3 = \{X_{l+1}, \cdots, X_n\}$における離散状態を$\boldsymbol{x}'_3 \in \{1, \ldots, N\}^{n-l}$として, 同時確率分布$p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}(\boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2, \boldsymbol{x}'_3)$と, 分布$p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}(\boldsymbol{x}'_1|\boldsymbol{x}'_3)p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}(\boldsymbol{x}'_2|\boldsymbol{x}'_3)p_{\boldsymbol{X}'_3}(\boldsymbol{x}'_3)$に関するKullback-Leiblerダイバージェンスを考えてみよう.

$$\begin{aligned}
&D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}||p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_3}) \\
&= \langle \ln p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3} - \ln p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3} - \ln p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3} - \ln p_{\boldsymbol{X}'_3} \rangle_{p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}} \\
&= H(\boldsymbol{X}'_3) + H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3) + H(\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_1, \boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3) \\
&= H(\boldsymbol{X}'_1, \boldsymbol{X}'_3) + H(\boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_1, \boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3) \\
&= H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3) \\
&= H(\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_1, \boldsymbol{X}'_3).
\end{aligned} \tag{4.58}$$

Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}||p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_3}) \geq 0$より,

$$H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3) \geq H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3), \tag{4.59}$$

もしくは

$$H(\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) \geq H(\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_1, \boldsymbol{X}'_3), \tag{4.60}$$

が得られる. よって条件づけることで条件付きのShannonエントロピーも減る. 等号成立は, $p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3} = p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}$より, 二つの確率変数の組$\boldsymbol{X}'_1$, $\boldsymbol{X}'_2$が確率変数の組$\boldsymbol{X}'_3$のもとで独立付き独立な場合である.

連続状態$\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^n$に対する分布$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$を用いて, 連続状態においても同様の議論が可能である. Kullback-Leiblerダイバージェンス$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}||P_{\boldsymbol{X}_1}P_{\boldsymbol{X}_2})$の非負性から, 微分エントロピーに対して

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{X}_1) \geq \mathcal{H}(\boldsymbol{X}_1|\boldsymbol{X}_2), \tag{4.61}$$

が, Kullback-Leiblerダイバージェンス$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}||P_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}P_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}P_{\boldsymbol{X}'_3})$の非負性から, 条件付き微分エントロピーに対して

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3) \geq \mathcal{H}(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_2, \boldsymbol{X}'_3), \tag{4.62}$$

が成立する. 等号成立条件はそれぞれ$\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$の独立性と, $\boldsymbol{X}'_3$のもとでの$\boldsymbol{X}'_1$, $\boldsymbol{X}'_2$の条件付き独立性である.

4.4.3　相互情報量

条件付きによるShannonエントロピーもしくは微分エントロピーの減少分は, 二つの確率変数が共有している情報量とみなし, 相互情報量という名前がついている. 確率変数の組$\boldsymbol{X}_1$と$\boldsymbol{X}_2$の間の相互情報量$I(\boldsymbol{X}_1; \boldsymbol{X}_2)$は離散状態については

$$I(\boldsymbol{X}_1; \boldsymbol{X}_2) = D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}||p_{\boldsymbol{X}_1}p_{\boldsymbol{X}_2}), \tag{4.63}$$

で, 連続状態については

$$I(\boldsymbol{X}_1; \boldsymbol{X}_2) = D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2}||P_{\boldsymbol{X}_1}P_{\boldsymbol{X}_2}), \tag{4.64}$$

で定義される. 同様に条件付きによる条件付きShannonエントロピーもしくは微分エントロピーの減少分は条件付き相互情報量という名前がついている. 確率変数の組$\boldsymbol{X}'_3$のもとでの確率変数の組$\boldsymbol{X}'_1$, $\boldsymbol{X}'_2$に関する条件付き相互情報量$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3)$は離散状態については

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) = D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}||p_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}p_{\boldsymbol{X}'_3}), \tag{4.65}$$

で, 連続状態については

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) = D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3}||P_{\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3}P_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}P_{\boldsymbol{X}'_3}), \tag{4.66}$$

で定義される. それぞれ$\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$の独立性と, $\boldsymbol{X}'_3$のもとでの$\boldsymbol{X}'_1$, $\boldsymbol{X}'_2$の条件付き独立性で0になる非負の量

$$I(\boldsymbol{X}_1;\boldsymbol{X}_2) \geq 0, \tag{4.67}$$
$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) \geq 0, \tag{4.68}$$

であるため, 確率変数間の独立性の指標としても用いられている.

また, 離散状態については

$$I(\boldsymbol{X}_1;\boldsymbol{X}_2) = H(\boldsymbol{X}_1) + H(\boldsymbol{X}_2) - H(\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2), \tag{4.69}$$

が, 連続状態については

$$I(\boldsymbol{X}_1;\boldsymbol{X}_2) = \mathcal{H}(\boldsymbol{X}_1) + \mathcal{H}(\boldsymbol{X}_2) - \mathcal{H}(\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{X}_2), \tag{4.70}$$

が成り立つため, 相互情報量$I(\boldsymbol{X}_1;\boldsymbol{X}_2)$はShannonエントロピーもしくは微分エントロピーに関する確率変数$\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$間の共通部分と考えることができる. また明らかに対称性

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{X}_1;\boldsymbol{X}_2) &= I(\boldsymbol{X}_2;\boldsymbol{X}_1), \\ I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) &= I(\boldsymbol{X}'_2;\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3), \end{aligned} \tag{4.71}$$

が成り立っている.

また条件付き相互情報量と相互情報量の間には次のようなChain ruleが成り立つ.

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) = I(\boldsymbol{X}'_1;\{\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3\}) - I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3) \tag{4.72}$$
$$= I(\{\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_3\};\boldsymbol{X}'_2) - I(\boldsymbol{X}'_3;\boldsymbol{X}'_2). \tag{4.73}$$

この一つ目の式(4.72)は, 例えば離散状態の場合は, ShannonエントロピーのChain ruleを用いて

$$\begin{aligned} &I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) \\ &= H(\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_3) + H(\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3) + H(\boldsymbol{X}'_1) - H(\boldsymbol{X}'_1) \\ &= [H(\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3) - H(\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3|\boldsymbol{X}'_1)] - [H(\boldsymbol{X}'_1) - H(\boldsymbol{X}'_1|\boldsymbol{X}'_3)] \\ &= I(\boldsymbol{X}'_1;\{\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3\}) - I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3), \end{aligned} \tag{4.74}$$

と確かめられる. また対称性の式(4.71)より, 二つ目の式(4.73)が成り立つのもここからわかる. また連続状態の場合も, Shannonエントロピーを微分エントロピーだと思って同様の計算をすればよい.

4.4.4　データ処理不等式

確率変数の組$\boldsymbol{X}'_1$,$\boldsymbol{X}'_2$,$\boldsymbol{X}'_3$が$\boldsymbol{X}'_1 \to \boldsymbol{X}'_2 \to \boldsymbol{X}'_3$というMarkov連鎖を成す場合を考えよう．すなわち$\boldsymbol{X}'_1$と$\boldsymbol{X}'_3$が$\boldsymbol{X}'_2$の下で条件付き独立である場合に相当する．このとき次のデータ処理不等式

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2) \geq I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3), \tag{4.75}$$

が成り立つ．

このデータ処理不等式は, Markov連鎖による条件付き独立性

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3|\boldsymbol{X}'_2) = 0, \tag{4.76}$$

から, 次のように条件付き相互情報量の非負性とChain ruleを用いて次のように示される．

$$\begin{aligned} 0 &\leq I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) \\ &= I(\boldsymbol{X}'_1;\{\boldsymbol{X}'_2,\boldsymbol{X}'_3\}) - I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3) \\ &= I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2) + I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3|\boldsymbol{X}'_2) - I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3) \\ &= I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2) - I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3). \end{aligned} \tag{4.77}$$

このデータ処理不等式は例えば次のような状況設定でよく考察される．$\boldsymbol{X}'_1$を注目する対象, $\boldsymbol{X}'_2$を対象に対する何らかの測定データ, $\boldsymbol{X}'_3$を測定データに何らかの情報処理を行なったデータ処理結果とする．ただし, 情報処理において状態$\boldsymbol{x}'_3$が状態$\boldsymbol{x}'_2$のみの関数$\boldsymbol{x}'_3 = f(\boldsymbol{x}'_2)$で与えられるという状況を考えている．このとき$\boldsymbol{X}'_1 \to \boldsymbol{X}'_2 \to \boldsymbol{X}'_3$というMarkov連鎖をなすため, データ処理不等式が成り立つ．この状況におけるデータ処理不等式の意味は, 注目する対象と測定データ間の相互情報量$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3)$はデータ処理結果と注目する対象の相互情報量$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2)$よりも常に小さくなるということを意味している．言い換えると, 相互情報量$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2)$の大きい”良い”測定データ$\boldsymbol{X}'_2$を取らない限り, どんなにデータ処理を工夫しても, データ処理結果$\boldsymbol{X}'_3$から注目する対象$\boldsymbol{X}'_1$の情報$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3)$を大きく引き出せない．よって, データ処理不等式はデータ処理に関する限界を表していると考えることができる．

また, データ処理fを工夫したことで, 上限

$$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2) = I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_3), \tag{4.78}$$

を達成できるとしよう．この等号達成条件は$I(\boldsymbol{X}'_1;\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3) = 0$, すなわち$\boldsymbol{X}'_3$の条件の下での$\boldsymbol{X}'_1$, $\boldsymbol{X}'_2$間の条件付き独立性になっている．この状況は

$$p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_1,\boldsymbol{X}'_3} = p_{\boldsymbol{X}'_2|\boldsymbol{X}'_3}, \tag{4.79}$$

を満たすため, 注目する対象$\boldsymbol{X}'_1$とデータ処理結果$\boldsymbol{X}'_3$から測定データ$\boldsymbol{X}'_2$を再現する場合と, データ処理結果$\boldsymbol{X}'_3$そのものだけから測定データ$\boldsymbol{X}'_2$を再現できる場合の条件付き確率が変わらないことを意味している．またこのような状況を再現する$f(\boldsymbol{x}'_2)$の確率変数$\boldsymbol{X}'_3$は, 注目する対象$\boldsymbol{X}'_1$について十分な統計量であるということがある．

4.5　エントロピー生成とKullback-Leiblerダイバージェンス

4.5.1　離散状態でのエントロピー生成とKullabck-Leiblerダイバージェンス

Kullback-Leiblerダイバージェンスの非負性は, ゆらぎの熱力学で議論したエントロピー生成の非負性, すなわち熱力学第二法則をも与えることをここで議論しよう.

まず離散状態のマスター方程式について考えていこう. ただし, 今状態$x \in \{1, \ldots, N\}$は, 速度のように時間反転に対してパリティが奇な量は含んでいないものとする. 時刻tに状態$x' \in \{1, \ldots, N\}$にいて, 浴$\nu \in \{1, \ldots, M\}$によって時刻$t + dt$に状態$x \in \{1, \ldots, N\}$にいる確率である同時確率分布$p(x; t + dt, x'; t, \nu)$は式(3.34), (3.35)において

$$p(x; t + dt, x'; t, \nu) = \Big(\delta_{\nu 1}\delta_{xx'} + W^{(\nu)}(x|x'; t)dt\Big)\, p_X(x'; t) \tag{4.80}$$

のように与えられることを確かめていた. 今、この分布を

$$p_{X,X',N}(x, x', \nu) = p(x; t + dt, x'; t, \nu) \tag{4.81}$$

とおくことにしよう. またさらに, 新たな分布として

$$p^\dagger{}_{X,X',N}(x, x', \nu) = p(x'; t + dt, x; t, \nu) \tag{4.82}$$

という分布を導入する. この分布$p^\dagger{}_{X,X',N}(x, x', \nu)$はダイナミクスを時間逆方向に動かしたとみなした時の分布と考えることができ, $p_{X,X',N}(x, x', \nu)$をforwardの確率と呼ぶ場合, この分布$p^\dagger{}_{X,X',N}(x, x', \nu)$はbackwardの確率と呼ばれることがある. このとき, 二つの分布$p_{X,X',N}$と$p^\dagger{}_{X,X',N}$の間のKullback-Leiblerダイバージェンスを計算すると,

$$\begin{aligned}
&D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||p^\dagger{}_{X,X',N}) \\
&= \sum_{x,x',\nu} p_{X,X',N}(x, x', \nu) \ln \frac{p_{X,X',N}(x, x', \nu)}{p^\dagger{}_{X,X',N}(x, x', \nu)} \\
&= \sum_{x,x',\nu|x\neq x'} W^{(\nu)}(x|x'; t) p_X(x'; t) dt \ln \frac{W^{(\nu)}(x|x'; t) p_X(x'; t)}{W^{(\nu)}(x'|x; t) p_X(x; t)} \\
&= \sum_{x,x',\nu|x>x'} dt[W^{(\nu)}(x|x'; t) p_X(x'; t) - W^{(\nu)}(x'|x; t) p_X(x; t)] \ln \frac{W^{(\nu)}(x|x'; t) p_X(x'; t)}{W^{(\nu)}(x'|x; t) p_X(x; t)} \\
&= dt \sum_{\rho\in\mathcal{E}} (J^+_\rho - J^-_\rho) \ln \frac{J^+_\rho}{J^-_\rho} \\
&= \sigma(t)dt
\end{aligned} \tag{4.83}$$

となる. ただし, ここで$x = x'$で$\ln(p_{X,X',N}(x, x', \nu)/p^\dagger{}_{X,X',N}(x, x', \nu)) = \ln 1 = 0$となることを用いている. また時刻$t$から$t'$までのエントロピー生成率を時間積分したものをエントロピー生成

$$\Sigma(t'; t) = \int_t^{t'} ds \sigma(s) \tag{4.84}$$

と呼ぶとすると, Kullback-Leiblerダイバージェンス$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||p^\dagger{}_{X,X',N})$はエントロピー生成を用いて

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||p^\dagger{}_{X,X',N}) = \Sigma(t + dt; t) + O(dt^2), \tag{4.85}$$

とかけるため, $O(dt^2)$の寄与を無視してエントロピー生成はKullback-Leiblerダイバージェンスで与えられるということができる.

またKullback-Leiblerダイバージェンスの非負性$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||{p^\dagger}_{X,X',N}) \geq 0$から

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||{p^\dagger}_{X,X',N}) = \sigma(t)dt \geq 0, \tag{4.86}$$

と熱力学第二法則$\sigma(t) \geq 0$が示せ, 等号達成条件は$p_{X,X',N} = {p^\dagger}_{X,X',N}$であることがわかる. 等号達成条は$p_{X,X',N} = {p^\dagger}_{X,X',N}$は, 「時刻$t$に状態$x'$にいて, 浴$\nu$によって時刻$t+dt$に状態$x$にいる確率」と, 「時刻$t$に状態$x$にいて, 浴$\nu$によって時刻$t+dt$に状態$x'$にいる確率」が等しいことを意図している. よって, これは可逆性に相当する表現になっている. また, この可逆性に相当する等号達成条件は詳細釣り合い条件でもあるため, 詳細釣り合い条件で与えられる平衡状態は可逆性を意味していたということもできる.

また, エントロピー生成率$\sigma(t)$の表現

$$\sigma(t) = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} (J_\rho^+ - J_\rho^-) \ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-}, \tag{4.87}$$

を一般化したKullback–Leiblerダイバージェンスで捉えるのも興味深い. 今, J_ρ^+とJ_ρ^-はそれぞれ非負の量であるため,

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sum_{\rho\in\mathcal{E}} J_\rho^+ \left[\ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} + \frac{J_\rho^-}{J_\rho^+} - 1\right] + \sum_{\rho\in\mathcal{E}} J_\rho^- \left[\ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} + \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} - 1\right], \\ &= D_{\mathrm{KL}}(J^+||J^-) + D_{\mathrm{KL}}(J^-||J^+) \end{aligned} \tag{4.88}$$

$$D_{\mathrm{KL}}(J^+||J^-) = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} J_\rho^+ \left[\ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} + \frac{J_\rho^-}{J_\rho^+} - 1\right], \tag{4.89}$$

$$D_{\mathrm{KL}}(J^-||J^+) = \sum_{\rho\in\mathcal{E}} J_\rho^- \left[\ln \frac{J_\rho^-}{J_\rho^+} + \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} - 1\right], \tag{4.90}$$

と一般化Kullback-Leiblerダイバージェンス$D_{\mathrm{KL}}(J^+||J^-)$と$D_{\mathrm{KL}}(J^-||J^+)$を用いて書き直すことができる. この表現に従うと$\sigma(t)$は非負かつ, 任意の$\rho \in \mathcal{E}$で$J_\rho^+ = J_\rho^-$, すなわち詳細釣り合い条件を満たしている時のみ$\sigma(t) = 0$となることがわかる. また, これらの二つの一般化Kullback-Leiblerダイバージェンスを和を一つの一般化Kullback-Leiblerダイバージェンスにまとめ直すこともできる. すなわち, $J_\rho^+ = J_{\rho^\dagger}^-$, $J_\rho^- = J_{\rho^\dagger}^+$とすることで,

$$\sigma(t) = \sum_{\rho|\rho\in\mathcal{E},\rho^\dagger\in\mathcal{E}} J_\rho^+ \left[\ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} + \frac{J_\rho^-}{J_\rho^+} - 1\right], \tag{4.91}$$

のように書くこともでき, 一つの一般化Kullbuck-Leiblerダイバージェンスと考えることができる. このような J_ρ^+とJ_ρ^-の量を用いた一般化Kullbuck-Leiblerダイバージェンスによるエントロピー生成率の表記は論文 [10, 11]で導入したものである.

4.5.2　連続状態でのエントロピー生成率

次にoverdamped Langevin方程式

$$\dot{x}(t) = -\mu\partial_x U_X(x;t) + \sqrt{2\mu\beta^{-1}} \cdot \xi(t) \tag{4.92}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \tag{4.93}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t') \tag{4.94}$$

に相当する, 連続状態$x \in \mathbb{R}$の分布$P_X(x;t)$の時間発展が次のFokker–Planck方程式で与えられるケースを考えよう.

$$\partial_t P_X(x;t) = -\partial_x(\nu_X(x;t)P_X(x;t)) \tag{4.95}$$
$$\nu_X(x;t) = -\mu\partial_x[U_X(x;t) + \beta^{-1}\ln P_X(x;t)]. \tag{4.96}$$

Onsager-Machlup関数による遷移確率の表現

$$P(x;t+dt|x';t) = \frac{\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-x'}{dt}+\mu\partial_{x'}U_X(x';t)\right]^2 dt}{4\mu\beta^{-1}}\right]}{\sqrt{4\pi\mu\beta^{-1}dt}}, \tag{4.97}$$

から, 時刻tに状態x'にいて時刻$t+dt$に状態xにいる同時確率分布$P(x;t+dt,x';t) = P(x;t+dt|x';t)P_X(x';t)$は

$$P(x;t+dt,x';t) = \frac{\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-x'}{dt}+\mu\partial_{x'}U_X(x';t)\right]^2 dt}{4\mu\beta^{-1}}\right]P_X(x';t)}{\sqrt{4\pi\mu\beta^{-1}dt}}, \tag{4.98}$$

で与えられる. ここで離散状態のマスター方程式の時と同様にこの確率分布を

$$P_{X,X'}(x,x') = P(x;t+dt,x';t), \tag{4.99}$$

とforwardの確率とみなし, 時刻tに状態xに時刻$t+dt$に状態x'にいる同時確率分布を

$$P^{\dagger}{}_{X,X'}(x,x') = P(x';t+dt,x;t) \tag{4.100}$$

とbackwardの確率として定義すると, 離散状態の状況と同じように

$$D_{\mathrm{KL}}(P_{X,X'}||P^{\dagger}{}_{X,X'}) = \sigma(t)dt = \Sigma(t+dt;t) + O(dt^2), \tag{4.101}$$

とエントロピー生成$\Sigma(t+dt;t)$がKullback–Leiblerダイバージェンスで与えられる. この事実を以下確かめてみよう.

この計算をするために,

$$D_{\mathrm{KL}}(P_{X,X'}||P^{\dagger}{}_{X,X'}) = \langle \ln P_{X,X'} - \ln P^{\dagger}{}_{X,X'}\rangle_{P_{X,X'}}, \tag{4.102}$$

を計算することを考えていこう. まず対数の差$\ln P_{X,X'}(x,x') - \ln P^{\dagger}{}_{X,X'}(x,x')$は

$$\begin{aligned}
&\ln P_{X,X'}(x,x') - \ln P^{\dagger}{}_{X,X'}(x,x') \\
&= \beta(x-x')\frac{-\partial_x U_X(x;t) - \partial_{x'}U_X(x';t)}{2} + \ln P_X(x';t) - \ln P_X(x;t) \\
&= dx \circ [\partial_x[-\beta U_X(x;t)] - \partial_x \ln P_X(x;t)] \\
&= \frac{\beta}{\mu} dx \circ \nu_X(x;t),
\end{aligned} \tag{4.103}$$

のように計算できる. ただし, この計算では

$$\begin{aligned}
\ln P_X(x';t) - \ln P_X(x;t) &= -(x-x')\partial_{x'}\ln P_X(x';t) + \frac{(x-x')^2}{2}(\partial_{x'})^2 \ln P_X(x';t) + O((x-x')^3) \\
&= -(x-x')\frac{\partial_{x'}\ln P_X(x';t) + \partial_x \ln P_X(x;t)}{2} + O((x-x')^3) \\
&= -dx \circ \partial_x \ln P_X(x;t) + O((x-x')^3)
\end{aligned} \tag{4.104}$$

のような形で$O((x-x')^3)$を無視する形でTaylor展開した上で,

$$\frac{[\mu\partial_x U_X(x;t)]^2 dt}{4\mu\beta^{-1}} - \frac{[\mu\partial_{x'} U_X(x';t)]^2 dt}{4\mu\beta^{-1}} = O((x-x')dt) \tag{4.105}$$

のような$O((x-x')dt)$の寄与を無視することで, 最低次の寄与だけを残した.

ここで任意の関数$A(x;t)$とdxのStratonovich積である$dx \circ A(x;t)$の期待値に関して, $O(dt^2)$を無視して次の公式

$$\langle dx \circ A(t) \rangle_{P_{X,X'}} = dt \int dx' \nu_X(x';t) A(x';t) P_X(x';t), \tag{4.106}$$

が成り立つことを導こう. これは次のように計算することで確かめられる.

$$\begin{aligned}
&\langle dx \circ A(t) \rangle_{P_{X,X'}} \\
&= \int dx \int dx' P_{X,X'}(x;x') \left[(x-x') \frac{A(x;t) + A(x';t)}{2} \right] \\
&= \int dx \int dx' P_{X,X'}(x;x') \left[(x-x') A(x';t) + \frac{(x-x')^2}{2} \partial_{x'} A(x';t) + O((x-x')^3) \right] \\
&= \int dx' P_X(x';t) \left[(-\mu\partial_{x'} U_X(x';t) dt) A(x',t) + \mu\beta^{-1} dt \partial_{x'} A(x',t) \right] + O(dt^2) \\
&= \int dx' \left[-\mu\partial_{x'} U_X(x';t) dt - \mu\beta^{-1} dt \partial_{x'} \ln P_X(x';t) \right] A(x',t) P_X(x';t) + O(dt^2) \\
&= dt \int dx' \nu_X(x';t) A(x';t) P_X(x';t) + O(dt^2).
\end{aligned} \tag{4.107}$$

ここで今, xに関する積分が

$$\int dx P(x;t+dt|x';t)(x-x') = -dt\mu\partial_{x'} U_X(x';t), \tag{4.108}$$

$$\int dx P(x;t+dt|x';t)(x-x')^2 = dt\mu\beta^{-1}, \tag{4.109}$$

$$\int dx P(x;t+dt|x';t) O((x-x')^3) = O(dt^2), \tag{4.110}$$

であることを使い, 無限遠$x \to \infty$で分布が$P_X(x;t) \to 0$となることを仮定して部分積分$\int dx' P_X(x';t) \partial_{x'} A(x',t) = -\int dx' A(x',t) \partial_{x'} P_X(x';t)$を使い, また$\partial_{x'} P_X(x';t) = P_X(x';t) \partial_{x'} \ln P_X(x';t)$を用いた. また, 先ほどの計算で無視した$O((x-x')dt)$や$O((x-x')^3)$の寄与は$x$に関する積分を行うことで, $O(dt^2)$と無視できる寄与しか与えないことも確かめることができるだろう.

ちなみに余談ではあるが, この公式に$A(x';t) = 1/dt$を代入すると. $\langle dx/dt \rangle_{P_{X,X'}} = \langle \nu_X(t) \rangle_{P_X(t)}$であることが確かめられ, 速度場$\nu_X(x';t)$が$x'$から$x$への遷移に対して, 遷移先の状態$x$で平均をとった局所的な平均速度であることがわかる. よって, 速度場$\nu_X(x';t)$はその意味で平均局所速度と呼ばれることがある.

よって, 以上より式(4.104)と式(4.106)を用いると, 二つの分布$P_{X,X'}$, ${P^\dagger}_{X,X'}$の間のKullback-Leiblerダイバージェンスは$O(dt^2)$を無視して,

$$\begin{aligned}
D_{\mathrm{KL}}(P_{X,X'} || {P^\dagger}_{X,X'}) &= \langle \ln P_{X,X'} - \ln {P^\dagger}_{X,X'} \rangle_{P_{X,X'}} \\
&= \langle \frac{\beta}{\mu} dx \circ \nu_X(t) \rangle \rangle_{P_{X,X'}} \\
&= dt \frac{\beta}{\mu} \int dx' [\nu_X(x';t)]^2 P_X(x';t) \\
&= \sigma(t) dt,
\end{aligned} \tag{4.111}$$

となること, overdampedなFokker–Planck方程式においても確かめられた.

4.5.3 エントロピー生成とKullback-Leiblerダイバージェンス

さらに離散状態, 及び連続状態におけるKullback-Leiblerダイバージェンスによる表現

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X',N}||p^{\dagger}{}_{X,X',N}) = \sigma(t)dt,$$
$$D_{\mathrm{KL}}(P_{X,X'}||P^{\dagger}{}_{X,X'}) = \sigma(t)dt, \tag{4.112}$$

を用いて, Markov過程の場合に有限時間でのエントロピー生成$\Sigma(\tau;0)$も, 同様にKullback-Leiblerダイバージェンスによって記述できることを確かめていこう.

今dtを微小な時間間隔とし, 時刻0から$(N-1)dt$までを考える. 今Markov過程を考えているので, 遷移確率

$$p(x_{n+1};ndt,\nu_n|x_n;(n-1)dt) = \frac{p(x_{n+1};ndt,x_n;(n-1)dt,\nu_n)}{p_X(x_n;(n-1)dt)}, \tag{4.113}$$

もしくは

$$P(x_{n+1};ndt|x_n;(n-1)dt) = \frac{P(x_{n+1};ndt,x_n;(n-1)dt)}{P_X(x_n;(n-1)dt)}, \tag{4.114}$$

を用いて, 経路$\boldsymbol{x} = \{x_1,\cdots,x_N\}$かつそれを駆動する浴が$\nu = \{\nu_1,\cdots,\nu_{N-1}\}$であるforwardな経路の確率$p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu})$やforwardな経路$\boldsymbol{x} = \{x_1,\cdots,x_N\}$の確率$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$は

$$p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}) = \prod_{n=1}^{N-1} p(x_{n+1};ndt,\nu_n|x_n;(n-1)dt)p_X(x_1;0), \tag{4.115}$$

$$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} P(x_{n+1};ndt|x_n;(n-1)dt)P_X(x_1;0), \tag{4.116}$$

のように定義できる. 同様にbackwardな経路の確率として

$$p^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}) = \prod_{n=1}^{N-1} p(x_n;ndt,\nu_n|x_{n+1};(n-1)dt)p_X(x_N;(N-1)dt), \tag{4.117}$$

$$P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} P(x_n;ndt|x_{n+1};(n-1)dt)P_X(x_N;(N-1)dt), \tag{4.118}$$

をとると, $(N-1)dt = \tau$を固定して$dt \to 0$とした極限の元でKullback-Leiblerダイバージェンスは

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}||p^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}) = \int_0^{\tau} \sigma(t)dt = \Sigma(\tau;0), \tag{4.119}$$

$$D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}) = \int_0^{\tau} \sigma(t)dt = \Sigma(\tau;0), \tag{4.120}$$

とエントロピー生成になることを示すことができる.

これを示すためには, まずは次のようなノーテーションを導入しよう.

$$p_{X_{n+1},N_n|X_n}(x_{n+1},\nu_n|x_n) = p(x_{n+1};ndt,\nu_n|x_n;(n-1)dt), \tag{4.121}$$
$$p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}(x_n,\nu_n|x_{n+1}) = p(x_n;ndt,\nu_n|x_{n+1};(n-1)dt), \tag{4.122}$$
$$p_{X_n}(x_n) = p_X(x_n;(n-1)dt), \tag{4.123}$$
$$P_{X_{n+1}|X_n}(x_{n+1}|x_n) = P(x_{n+1};ndt|x_n;(n-1)dt), \tag{4.124}$$
$$P^\dagger{}_{X_n|X_{n+1}}(x_n|x_{n+1}) = P(x_n;ndt|x_{n+1};(n-1)dt), \tag{4.125}$$
$$P_{X_n}(x_n) = P_X(x_n;(n-1)dt). \tag{4.126}$$

このノーテーションを用いると、

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} p_{X_{n+1},N_n|X_n}(x_{n+1},\nu_n|x_n)p_{X_1}(x_1), \tag{4.127}$$
$$p^\dagger{}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}(x_n,\nu_n|x_{n+1})p_{X_N}(x_N), \tag{4.128}$$
$$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} P_{X_{n+1}|X_n}(x_{n+1}|x_n)P_{X_1}(x_1), \tag{4.129}$$
$$P^\dagger{}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = \prod_{n=1}^{N-1} P^\dagger{}_{X_n|X_{n+1}}(x_n|x_{n+1})P_{X_N}(x_N), \tag{4.130}$$

のようにかけ, さらにこれまでの議論から

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X_{n+1},N_n|X_n}p_{X_n}||p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}p_{X_{n+1}}) = \sigma((n-1)dt)dt, \tag{4.131}$$
$$D_{\mathrm{KL}}(P_{X_{n+1}|X_n}P_{X_n}||P^\dagger{}_{X_n|X_{n+1}}P_{X_{n+1}}) = \sigma((n-1)dt)dt, \tag{4.132}$$

であることが確かめられる. ここで

$$\begin{aligned}
&D_{\mathrm{KL}}(p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}||p^\dagger{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}) \\
&= \left\langle \ln\left[\prod_{n=1}^{N-1} p_{X_{n+1},N_n|X_n}p_{X_1}\right] - \ln\left[\prod_{n=1}^{N-1} p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}p_{X_N}\right]\right\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} \\
&= \sum_{n=1}^{N-1}\left\langle \ln\left[p_{X_{n+1},N_n|X_n}p_{X_n}\right] - \ln\left[p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}p_{X_{n+1}}\right]\right\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} \\
&= \sum_{n=1}^{N-1} D_{\mathrm{KL}}(p_{X_{n+1},N_n|X_n}p_{X_n}||p^\dagger{}_{X_n,N_n|X_{n+1}}p_{X_{n+1}}) \\
&= \sum_{n=1}^{N-1}\sigma((n-1)dt)dt,
\end{aligned} \tag{4.133}$$

もしくは

$$\begin{aligned}
&D_{\mathrm{KL}}(P_{\boldsymbol{X}}||P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}) \\
&= \left\langle \ln\left[\prod_{n=1}^{N-1} P_{X_{n+1}|X_n} P_{X_1}\right] - \ln\left[\prod_{n=1}^{N-1} P^{\dagger}{}_{X_n|X_{n+1}} P_{X_N}\right]\right\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} \\
&= \sum_{n=1}^{N-1} \left\langle \ln\left[P_{X_{n+1}|X_n} P_{X_n}\right] - \ln\left[P^{\dagger}{}_{X_n|X_{n+1}} P_{X_{n+1}}\right]\right\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} \\
&= \sum_{n=1}^{N-1} D_{\mathrm{KL}}(P_{X_{n+1}|X_n} P_{X_n}||P^{\dagger}{}_{X_n|X_{n+1}} P_{X_{n+1}}) \\
&= \sum_{n=1}^{N-1} \sigma((n-1)dt)dt, \qquad (4.134)
\end{aligned}$$

と計算できることが確かめられるため, 以上より$(N-1)dt = \tau$を固定して$dt \to 0$の極限をとったものは

$$\sum_{n=1}^{N-1} \sigma((n-1)dt)dt \to \Sigma(\tau;0), \qquad (4.135)$$

となることから確かめられた.

4.6 揺らぎの定理

(この内容は講義では時間の都合上扱わない. よって, 加筆修正を加えていないのでノーテーションの統一などが不十分な可能性あり.)

4.6.1 詳細ゆらぎの定理

今, エントロピー生成は

$$\begin{aligned}
\Sigma(\tau;0) &= \langle \ln p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}} - \ln p^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}}, \\
\Sigma(\tau;0) &= \langle \ln P_{\boldsymbol{X}} - \ln P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \qquad (4.136)
\end{aligned}$$

のようにかけることをみた. この期待値を取る前の量を確率的なエントロピー生成とみなし

$$\begin{aligned}
\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu};\tau;0) &= \ln p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}) - \ln p^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}), \\
\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x};\tau;0) &= \ln P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) - \ln P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}), \qquad (4.137)
\end{aligned}$$

のように書く. この量の期待値が次のようにエントロピー生成となる.

$$\begin{aligned}
\Sigma(\tau;0) &= \langle\hat{\Sigma}(\tau;0)\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} \\
\Sigma(\tau;0) &= \langle\hat{\Sigma}(\tau;0)\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}. \qquad (4.138)
\end{aligned}$$

ここで確率的なエントロピー生成の定義を書き直すと

$$\begin{aligned}
\frac{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu})}{p^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu})} &= \exp[\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu};\tau;0)], \\
\frac{P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})}{P^{\dagger}{}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})} &= \exp[\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x};\tau;0)], \qquad (4.139)
\end{aligned}$$

と、確率の比と指数の肩の上に乗った確率的なエントロピー生成が関係づく. この形は詳細ゆらぎの定理と呼ばれている.

ここで$p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu})$ (もしくは$P_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$)は$p_{X_1}(x_1)$ (もしくは$P_{X_1}(x_1)$)の分布から出発した時間順方向のダイナミクスの確率を与えているのに対して, ${p^\dagger}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu})$ (もしくは${P^\dagger}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x})$)は$p_{X_N}(x_N)$ (もしくは$P_{X_N}(x_N)$)の分布から出発した時間を逆方向に遡るようなダイナミクスの確率を与えていると見なすことができる. このように時間順方向のダイナミクスの確率と時間を逆方向に遡るようなダイナミクスの確率の比が確率的なエントロピー生成を与えるというのが詳細ゆらぎの定理の主張である.

4.6.2　積分ゆらぎの定理

次に, この詳細ゆらぎの定理からの帰結として, 次のような等式をすぐに示すことができる.

$$
\begin{aligned}
\left\langle \exp[-\hat{\Sigma}(\tau;0)] \right\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} &= 1, \\
\left\langle \exp[-\hat{\Sigma}(\tau;0)] \right\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}} &= 1,
\end{aligned}
\tag{4.140}
$$

ここで, 分布の規格化$\sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}} {p^\dagger}_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu}) = 1$と$\int d\boldsymbol{x} {P^\dagger}_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x}) = 1$を用いた. この式は積分ゆらぎの定理と呼ばれている.

関数$f(g) = -\exp(-g)$は上に凸な関数(もしくは$-f(g) = \exp(-g)$は下に凸な関数)であることから, $f(g) = -\exp(-g)$に対するJensenの不等式(4.25), (4.26)を積分ゆらぎの定理に用いると

$$
\exp\left[-\left\langle \hat{\Sigma}(\tau;0) \right\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}}\right] \leq \left\langle \exp[-\hat{\Sigma}(\tau;0)] \right\rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}}, \tag{4.141}
$$

$$
\exp\left[-\left\langle \hat{\Sigma}(\tau;0) \right\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}\right] \leq \left\langle \exp[-\hat{\Sigma}(\tau;0)] \right\rangle_{P_{\boldsymbol{X}}}, \tag{4.142}
$$

が得られる. この不等式と積分ゆらぎの定理を組みわせると

$$
\exp\left[-\Sigma(\tau;0)\right] \leq \exp[0], \tag{4.143}
$$

となる. これは熱力学第二法則

$$
\Sigma(\tau;0) \geq 0, \tag{4.144}
$$

の別の表現になっている.

4.6.3　Jarzynski等式

特殊な状況における積分型ゆらぎの定理はJarzynski等式と呼ばれている. 今, 状態は離散だとして, 浴として逆温度βの単一の熱浴しかない状況を考え, 時刻0と時刻τで平衡分布である状況を考えよう. この時,

$$
\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\nu};\tau;0) = \Delta S^{\mathrm{sys}}(\boldsymbol{x};\tau;0) + \Delta S^{\mathrm{bath}}(\boldsymbol{x};\tau;0), \tag{4.145}
$$

$$
\Delta S^{\mathrm{sys}}(\boldsymbol{x};\tau;0) = \ln p_X(x_1;0) - \ln p_X(x_N;\tau), \tag{4.146}
$$

$$
\Delta S^{\mathrm{bath}}(\boldsymbol{x};\tau;0) = \sum_{n=1}^{N-1} \ln \frac{p(x_{n+1};ndt,\nu_n|x_n;(n-1)dt)}{p(x_n;ndt,\nu_n|x_{n+1};(n-1)dt)}, \tag{4.147}
$$

と確率的なエントロピー生成を系と熱浴のエントロピー変化の寄与に分解できる．

まず，浴として逆温度βの単一の熱浴しかない状況に相当する詳細釣り合い条件

$$\frac{p(x_{n+1}; ndt, \nu_n | x_n; (n-1)dt)}{p(x_n; ndt, \nu_n | x_{n+1}; (n-1)dt)} = \exp\left[-\beta\frac{\delta Q}{\delta t}((n-1)dt)dt\right], \tag{4.148}$$

を課そう．ただし$\delta Q/\delta t$は単位時間あたりに系に流れた熱である．すると，$dt \to 0$の極限で熱浴のエントロピーの変化は

$$\Delta S^{\mathrm{bath}}(\boldsymbol{x}; \tau; 0) = -\beta \int_0^\tau dt \frac{\delta Q}{\delta t} := -\beta\delta Q(\boldsymbol{x}), \tag{4.149}$$

と時間0からτまでに流れた系の熱$\delta Q(\boldsymbol{x})$を用いて書くことができる．

また，時刻0とτで平衡分布ならば，$U(x;t)$をポテンシャルエネルギー,$F(t)$をHelmholtzの自由エネルギーとすると，

$$p_X(x_1; 0) = \exp[-\beta(U(x_1; 0) - F(0))], \tag{4.150}$$
$$p_X(x_N; \tau) = \exp[-\beta(U(x_N; \tau) - F(\tau))], \tag{4.151}$$

のように書け，系のエントロピーの変化は

$$\Delta S^{\mathrm{sys}}(\boldsymbol{x}; \tau; 0) = \beta\Delta U(\boldsymbol{x}) - \beta\Delta F, \tag{4.152}$$
$$\Delta U(\boldsymbol{x}) = U(x_N; \tau) - U(x_1; 0), \tag{4.153}$$
$$\Delta F = F(\tau) - F(0), \tag{4.154}$$

で与えられる．今，熱力学第一法則より，系にした仕事$\delta W(\boldsymbol{x})$を

$$\delta W(\boldsymbol{x}) = \Delta U(\boldsymbol{x}) - \delta Q(\boldsymbol{x}), \tag{4.155}$$

のように定義すると，確率的なエントロピー生成は

$$\hat{\Sigma}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\nu}; \tau; 0) = \beta(\delta W(\boldsymbol{x}) - \Delta F), \tag{4.156}$$

の形で書くことができる．

この時積分型ゆらぎの定理は

$$\langle \exp[-\beta(\delta W - \Delta F)] \rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} = 1, \tag{4.157}$$

の形で書くことができる．特にΔFは状態の経路$\boldsymbol{x}$に依存していないことから

$$\langle \exp[-\beta\Delta F] \rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} = \exp[-\beta\Delta F], \tag{4.158}$$

であることを用いると，

$$\exp[-\beta\Delta F] = \langle \exp[-\beta\delta W] \rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}}, \tag{4.159}$$

が導出できる．この式はJarzynski等式と呼ばれている．

通常の熱力学第二法則は今回の場合，

$$\langle \delta W(\boldsymbol{x}) \rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}} \geq \Delta F, \tag{4.160}$$

である．この熱力学第二法則を用いて平衡状態間の自由エネルギーの変化ΔFを確率的な仕事δWのアンサンブル平均から求めようとするなら，等号達成状態である時刻0からτまで常に平衡な状況を考えないと求まらない．一方でこのJarzynski等式は

$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln \langle \exp[-\beta\delta W] \rangle_{p_{\boldsymbol{X},\boldsymbol{N}}}, \tag{4.161}$$

の形にすると, 時刻0とτでの平衡状態間の自由エネルギーの変化が, 途中の遷移が非平衡な遷移だったとしても, 確率的な仕事$\delta W(\boldsymbol{x})$を用いた関数$\exp[-\beta \delta W(\boldsymbol{x})]$のアンサンブル平均から求まることを意味していることから, 非平衡系の法則として大きく注目を集めた. ただし実験的には$\exp[-\beta \delta W(\boldsymbol{x})]$という量のアンサンブル平均は, $\delta W(\boldsymbol{x}) \ll 0$という確率的な稀なケースの寄与が無視できないため, 確率的に稀なケースを観測する必要があり, このJarzynski等式から自由エネルギーの変化を求めるのは大変である.

4.7　詳細釣り合い条件におけるエントロピー生成率とKullback-Leiblerダイバージェンス

4.7.1　離散状態の場合のエントロピー生成率

ここでは詳細釣り合い条件が成り立つ元で, Kullback-Leiblerダイバージェンスとエントロピー生成率に関する, 別の関係をここでは議論しよう.

今, 遷移レートは時間に依存しないとして$W^{(\nu)}(x'|x)$とかき, マスター方程式は

$$\partial_t p_X(x;t) = \sum_{x',\nu} [W^{(\nu)}(x|x') p_X(x';t) - W^{(\nu)}(x'|x) p_X(x;t)], \tag{4.162}$$

で与えられるとしよう. もしも詳細釣り合い条件を満たす場合

$$W^{(\nu)}(x'|x) p_X^{\mathrm{eq}}(x) = W^{(\nu)}(x|x') p_X^{\mathrm{eq}}(x'), \tag{4.163}$$

を任意のエッジ$\rho = (x, x', \nu)$で満たす平衡分布$p_X^{\mathrm{eq}}(x')$が存在する. この時, エントロピー生成率$\sigma(t)$は

$$\sigma(t) = -\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}), \tag{4.164}$$

で与えられる.

これは次のように示される.

$$\begin{aligned}
&-\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) \\
&= -\sum_x (\partial_t p_X(x;t)) \ln \frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)} + \sum_x \partial_t p_X(x;t) \\
&= -\sum_{x,x',\nu} [W^{(\nu)}(x|x') p_X(x';t) - W^{(\nu)}(x'|x) p_X(x;t)] \ln \frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)} \\
&= \sum_{x,x',\nu|x>x'} [W^{(\nu)}(x|x') p_X(x';t) - W^{(\nu)}(x'|x) p_X(x;t)] \left[\ln \frac{p_X(x';t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x')} - \ln \frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)} \right] \\
&= \sum_{x,x',\nu|x>x'} [W^{(\nu)}(x|x') p_X(x';t) - W^{(\nu)}(x'|x) p_X(x;t)] \ln \frac{W^{(\nu)}(x|x') p_X(x';t)}{W^{(\nu)}(x'|x) p_X(x;t)} \\
&= \sigma(t).
\end{aligned} \tag{4.165}$$

ただし, ここで$\sum_x \partial_t p_X(x;t) = \partial_t(1) = 0$を用いている. このように, エントロピー生成率は平衡分布と現在の分布の間のKullback-Leiblerダイバージェンスの時間微分でかくことが可能である.

また, この式はグラフ的な線形代数による表現を使って示すとよりわかりやすく示すことが可能である. 以前述べたように, マスター方程式は

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{B}\boldsymbol{J}(t), \tag{4.166}$$

と書け, 詳細釣り合い条件を満たすため力を

$$\boldsymbol{F}(t) = \mathsf{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Phi}(t), \tag{4.167}$$

とかける. ただし, ここで$\boldsymbol{\Phi}(t)$は$\Phi(x;t) = \ln p_X^{\mathrm{eq}}(x) - \ln p_X(x;t)$のベクトル表記である. この時, エントロピー生成率は

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= [\boldsymbol{F}(t)]^{\mathrm{T}}\boldsymbol{J}(t)\\ &= (\boldsymbol{\Phi}(t))^{\mathrm{T}}\partial_t \boldsymbol{p}_X(t),\end{aligned} \tag{4.168}$$

で与えられる. 一方, Kullback–Leiblerダイバージェンスを

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) = \sum_x p_X(x;t)\left[\ln\frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)} - p_X(x;t) + p_X^{\mathrm{eq}}(x)\right] \tag{4.169}$$

の形と思ったときの汎関数微分

$$\begin{aligned}\partial_{p_X(x;t)}D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) &= \partial_{p_X(x;t)}\left[\sum_x p_X(x;t)\left[\ln\frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)} - p_X(x;t) + p_X^{\mathrm{eq}}(x)\right]\right]\\ &= \ln\frac{p_X(x;t)}{p_X^{\mathrm{eq}}(x)}\\ &= -\Phi(x;t),\end{aligned} \tag{4.170}$$

から$-\Phi(x;t)$が得られるため, $\Phi(x;t)$はKullback–Leiblerダイバージェンスの各状態xでの分布$p_X(x;t)$の方向への勾配になっていると考えることができるだろう. この勾配と分布の時間微分の内積$(\boldsymbol{\Phi}(t))^{\mathrm{T}}\partial_t\boldsymbol{p}_X(t)$でエントロピー生成率$\sigma(t)$は表されているため, エントロピー生成率とKullback–Leiblerダイバージェンスの関係はここから

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= (\boldsymbol{\Phi}(t))^{\mathrm{T}}\partial_t\boldsymbol{p}_X(t)\\ &= -\sum_x \partial_t p_X(x;t)\partial_{p_X(x;t)}D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}})\\ &= -\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}),\end{aligned} \tag{4.171}$$

のように示すことも可能である.

また詳細釣り合いを満たさないような定常状態$p_X^{\mathrm{st}}(x')$に対して$\sigma^{\mathrm{ex}}(t) = -d/dt D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{st}})$のような量を考えることも可能であり, この量$\sigma^{\mathrm{ex}}(t)$はエントロピー生成率の一般化として過剰エントロピー生成率と呼ばれることがある.

4.7.2　連続状態の場合のエントロピー生成率

同様に連続状態の場合でも同様の関係式が成り立つことを見ていこう. ここでは次のように時間に依存しないポテンシャル$U_X(x)$で記述できるFokker–Planck方程式

$$\partial_t P_X(x;t) = -\partial_x(\nu_X(x;t)P_X(x;t)) \tag{4.172}$$

$$\nu_X(x;t) = -\mu\partial_x[U_X(x) + \beta^{-1}\ln P_X(x;t)]. \tag{4.173}$$

のケースを考える. ここで平衡分布$P_X^{\mathrm{eq}}(x)$は

$$-\mu\partial_x[U_X(x) + \beta^{-1}\ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)] = 0 \tag{4.174}$$

を満たす分布として, 次のようなカノニカル分布

$$P_X^{\mathrm{eq}}(x)=\frac{\exp[-\beta U_X(x)]}{\int dx'\exp[-\beta U_X(x')]}, \tag{4.175}$$

で与えられる. この時$-\partial_t D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}})$は

$$\begin{aligned}
&-\partial_t D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}})\\
&=-\int dx(\partial_t P_X(x;t))\ln\frac{P_X(x;t)}{P_X^{\mathrm{eq}}(x)}-\int dx\partial_t P_X(x;t)\\
&=\int dx[\partial_x(\nu_X(x;t)P_X(x;t))]\left[\ln P_X(x;t)+\beta U_X(x)+\ln\int dx'\exp[-\beta U_X(x')]\right]\\
&=-\int dx(\nu_X(x;t)P_X(x;t))\partial_x\left[\ln P_X(x;t)+\beta U_X(x)\right]\\
&=\frac{\beta}{\mu}\int dx[\nu_X(x;t)]^2P_X(x;t)\\
&=\sigma(t),
\end{aligned} \tag{4.176}$$

となる. ここで$\int dx\partial_t P_X(x;t)=\partial_t(1)=0$を用いている. よってエントロピー生成率$\sigma(t)$は詳細釣り合い条件が成り立つならば連続状態の場合でも

$$\sigma(t)=-\partial_t D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}}), \tag{4.177}$$

で与えられる.

またこの表記で与えられるのは, 離散の場合と同様の勾配の構造があることに依っている. すなわち,

$$\partial_{P_X(x;t)}D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}})=\ln P_X(x;t)-\ln P_X^{\mathrm{eq}}(x)=-\Phi_X(x;t), \tag{4.178}$$

というKullback–Leiblerダイバージェンスの勾配によって, エントロピー生成率が

$$\sigma(t)=\int dx\Phi_X(x;t)\partial_t P_X(x;t), \tag{4.179}$$

とあたえられるため, Kullback–Leiblerダイバージェンスを

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}})=\int dxP_X(x;t)\left[\ln\frac{P_X(x;t)}{P_X^{\mathrm{eq}}(x)}-P_X(x;t)+P_X^{\mathrm{eq}}(x)\right] \tag{4.180}$$

の形と思ったときの汎関数微分は

$$\partial_{P_X(x;t)}D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}})=-\Phi_X(x;t), \tag{4.181}$$

となることより, エントロピー生成率はKullback–Leiblerダイバージェンスの時間微分で

$$\sigma(t)=-\partial_t D_{\mathrm{KL}}(P_X(t)||P_X^{\mathrm{eq}}), \tag{4.182}$$

のように与えられると考えることもできるだろう.

4.8 熱力学第二法則と平衡状態の安定性

4.8.1 力学系とマスター方程式

詳細釣り合いを満たす状況を考えていこう. 離散状態$x\in\{1,\cdots,N\}$におけるマスター方程式

$$\partial_t p_X(x;t)=\sum_{x'}W(x|x')p_X(x';t), \tag{4.183}$$

はベクトル・行列表記$\boldsymbol{p}(t) = (p_X(1;t), p_X(2;t), \cdots, p_X(N;t))^{\mathrm{T}}$, $\mathsf{W}_{ij} = W(i|j)$を用いると,

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \mathsf{W}\boldsymbol{p}_X(t) := \boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}_X(t)). \tag{4.184}$$

のように記述できるだろう. このマスター方程式は初期条件$\boldsymbol{p}_X(0)$を与えると, 微分方程式の解として関数$\boldsymbol{f}$を通して任意の時刻$t > 0$での$\boldsymbol{p}_X(t)$を一意に与える形になっている.

一般に微分方程式で状態$\boldsymbol{y} \in \mathbb{R}^N$

$$\partial_t \boldsymbol{y} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}). \tag{4.185}$$

のような関数$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}) \in \mathbb{R}^N$を導入できるものは力学系と呼ばれている. よって, マスター方程式は確率分布に対する力学系とみなすことができる.

このよな力学系において

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}^*) = \boldsymbol{0}, \tag{4.186}$$

を満たす点$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^*$では, $\partial_t \boldsymbol{y}|_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{y}^*} = \boldsymbol{0}$より$\boldsymbol{y}$が時間変化しなくなる. このような時間変化しなくなる点$\boldsymbol{y}^*$のことを固定点と呼ぶ. マスター方程式における定常分布$\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{st}} = (p_X^{\mathrm{st}}(1;t), p_X^{\mathrm{st}}(2;t), \cdots, p_X^{\mathrm{st}}(N;t))^{\mathrm{T}}$は

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{st}}) = \boldsymbol{0}, \tag{4.187}$$

で与えられるため, 固定点の一種である.

4.8.2 固定点の安定性とLyapunov関数

固定点$\boldsymbol{y}^*$からの差分を用いて$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^* + \delta\boldsymbol{y}$と表現し, この摂動$\delta\boldsymbol{y}$がどう時間発展するかを考えてみよう. この摂動が減少する方向に時間発展するかどうかで, 固定点$\boldsymbol{y}^*$に時間発展で漸近していくかどうかを考えることができる. もしも摂動$\delta\boldsymbol{y}$が減少する方向に時間発展するならば, その固定点$\boldsymbol{y}^*$は安定であると呼ぶ. また時間$t \to \infty$の極限で$\boldsymbol{y} \to \boldsymbol{y}^*$と固定点に収束する場合は, 漸近安定であるという. また任意の摂動$\delta\boldsymbol{y}$に対して安定である場合は大域的に安定という.

この固定点の安定性について, もう少し具体的に考えていこう. $t \to \infty$の極限で任意の摂動$\delta\boldsymbol{y}$に対して$\boldsymbol{y} \to \boldsymbol{y}^*$と固定点に収束するような状況, すなわち固定点$\boldsymbol{y}^*$が大域的に漸近安定であるかどうかを知る方法として, 次のようなLyapunov関数によるものが知られている.

もしも次のような性質を持つLyapunov関数$\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*)$が存在した場合は$\boldsymbol{y}^*$は大域的に漸近安定である. ただし, Lyapunov関数$\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*)$は次のような性質A, Bを持つ関数である.

性質A:

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*) \geq 0 \tag{4.188}$$

かつ等号達成は$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^*$に限る.

性質B:

$$\partial_t \mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*) \leq 0 \tag{4.189}$$

かつ等号達成は$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^*$に限る.

このようなLyapunov関数が存在した時, 大域的に漸近安定なのは直感的に明らかである. なぜならば, $\boldsymbol{y}$と$\boldsymbol{y}^*$の差を表す非負関数$\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*)$が, $\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*) = 0$となる固定点$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^*$に収束するまで, 常に$\partial_t \mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*) < 0$で時間と共に減少していくからである.

ちなみに性質Aの条件式(4.188)だけを持つ関数$\mathcal{L}(\boldsymbol{y}||\boldsymbol{y}^*)$はLyapunov候補関数と呼ばれており, 性質Bの条件式(4.189)を満たすかどうかで固定点が大域的に漸近安定かどうか(もしくは不安定か)を議論する方法はLyapunov基準と呼ばれている.

また性質Bで等号達成は$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}^*$のときのみという条件を外した場合, $\boldsymbol{y}^*$はLyapunov安定と呼ぶ. これは固定点$\boldsymbol{y}^*$から微小な摂動$\delta\boldsymbol{y}$を加えたとき, 固定点周辺にはとどまり続けるが必ずしも固定点に漸近的に収束しない可能性がある状況を意味している.

また摂動$\delta\boldsymbol{y}$が十分小さいときにのみ条件式(4.189)を満たす場合は, 大域的ではないため単に漸近的に安定という. これは十分大きい摂動$\delta\boldsymbol{y}$に対して, $t \to \infty$の極限で固定点へ収束することは保証しないが, 一方で固定点$\boldsymbol{y}^*$に対して微小な摂動$\delta\boldsymbol{y}$を加えた場合は, $t \to \infty$の極限で固定点に収束しうることを意味している.

4.8.3　熱力学第二法則と平衡分布の安定性

固定点の安定性という側面から, 平衡状態の安定性について考察し直してみよう. すなわち, 平衡状態を表す平衡分布$\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$はマスター方程式を力学系

$$\partial_t \boldsymbol{p}_X(t) = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}_X(t)). \tag{4.190}$$

とみなしたとき

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}) = \boldsymbol{0}, \tag{4.191}$$

を満たすため, 固定点である. この固定点$\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$で与えられる平衡状態の安定性が熱力学第二法則と関係していることを以下見ていこ.

まずマスター方程式が詳細釣り合いを満たす場合, エントロピー生成率が

$$\sigma(t) = -\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}), \tag{4.192}$$

のようにKullback–Leiblerダイバージェンスの時間微分の形で表されることを以前議論した. ここで熱力学第二法則$\sigma(t) \geq 0$を考えることで,

$$\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) \leq 0, \tag{4.193}$$

が示せる. この等号達成条件$\sigma(t) = 0$は平衡状態の時に達成されるため, ベクトル表記で$\boldsymbol{p}_X(t) = \boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$のときのみ

$$\partial_t D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) = 0, \tag{4.194}$$

が達成される. ただし, ここで$\sigma(t) = 0$は$\boldsymbol{p}_X(t) = \boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$のときのみ達成されるという, 平衡状態の一意性を暗に仮定している.

またKullback-Leiblerダイバージェンスの一般的な非負性より,

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) \geq 0, \tag{4.195}$$

かつ等号達成

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}) = 0, \tag{4.196}$$

はベクトル表記で$\boldsymbol{p}_X(t) = \boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$の時のみであることも確かめられる.

以上より, Kullback-Leiblerダイバージェンス$D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}})$が次のような固定点$\boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$に対するLyapunov関数

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{p}||\boldsymbol{p}^{\mathrm{eq}}) = D_{\mathrm{KL}}(p_X(t)||p_X^{\mathrm{eq}}), \tag{4.197}$$

とみなせることがわかる. ただしLyapunov関数が満たすべき二つの性質はそれぞれ, 熱力学第二法則とKullback-Leiblerダイバージェンスの非負性から保証されている.

よって, 詳細釣り合いを満たすマスター方程式のダイナミクスにおいて, 平衡分布が一意に定まるならば平衡分布は大域的に漸近安定であり, $t \to \infty$の極限で$\boldsymbol{p}_X \to \boldsymbol{p}_X^{\mathrm{eq}}$に収束することが保証される. このように詳細釣り合い条件のもとで、熱力学第二法則は平衡分布への緩和の保証をしてくれる法則であるとみなすことができるだろう.

第5章

力学系と安定性

ここでは, より一般に固定点の安定性についてより詳細に議論していこう.

5.1 確率過程とパラメータの力学系

まずは確率分布の時間発展を、確率分布におけるパラメータの時間発展として捉える方法についてここでは述べよう.

5.1.1 キュムラントとモーメント

今, 連続状態$x \in \mathbb{R}$の確率分布$P_X(x)$を与えるパラメーターとして, n次のキュムラントと呼ばれる量を導入しよう. n次のキュムラントc_nの定義は,

$$\ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} s^n \tag{5.1}$$

のようにTaylor展開の係数で定義される. このn次のキュムラントc_nを単体で求めるには,

$$c_n = (\partial_s)^n \ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X}\big|_{s=0} \tag{5.2}$$

という等式を用いれば良い. 例えば, 1次のキュムラントはこの定義に従うと,

$$\begin{aligned} c_1 &= \partial_s \ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X}\big|_{s=0} \\ &= \left.\frac{\langle x e^{sx}\rangle_{P_X}}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X}}\right|_{s=0} \\ &= \langle x\rangle_{P_X}, \end{aligned} \tag{5.3}$$

と平均値を与え, 2次のキュムラントは

$$\begin{aligned} c_2 &= (\partial_s)^2 \ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X}\big|_{s=0} \\ &= \left.\left[\frac{\langle x^2 e^{sx}\rangle_{P_X}}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X}} - \frac{\langle x e^{sx}\rangle_{P_X}^2}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X}^2}\right]\right|_{s=0} \\ &= \langle x^2\rangle_{P_X} - \langle x\rangle_{P_X}^2, \end{aligned} \tag{5.4}$$

と分散を与えることがわかる.

またキュムラントと同様にn次のモーメントm_nと呼ばれる量も導入できる. これは

$$\langle e^{sx}\rangle_{P_X} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m_n}{n!} s^n \tag{5.5}$$

のようなTaylor展開の係数で定義される. 同様にn次のモーメントm_nを単体で求めるときは

$$m_n = (\partial_s)^n \langle e^{sx} \rangle_{P_X} |_{s=0} \tag{5.6}$$

を計算すればよく, n次のモーメントは

$$\begin{aligned} m_n &= (\partial_s)^n \langle e^{sx} \rangle_{P_X} |_{s=0} \\ &= \langle x^n e^{sx} \rangle_{P_X} |_{s=0} \\ &= \langle x^n \rangle_{P_X}, \end{aligned} \tag{5.7}$$

とxのn乗の期待値で与えられる. また

$$c_n = (\partial_s)^n \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m_n}{n!} s^n \right] \Bigg|_{s=0}, \tag{5.8}$$

より, n次のキュムラントはn次以下のモーメントを用いて書き表すことができる. 例えば, 1次と2次については

$$c_1 = m_1, \tag{5.9}$$
$$c_2 = m_2 - m_1^2, \tag{5.10}$$

のように表現できる. また同様に, n次のモーメントは

$$m_n = (\partial_s)^n \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} s^n \right] \Bigg|_{s=0} \tag{5.11}$$

より, n次以下のキュムラントを用いて書き表すことができる. 例えば, 1次と2次については

$$m_1 = c_1, \tag{5.12}$$
$$m_2 = c_2 + c_1^2, \tag{5.13}$$

のように表現できる.

確率分布$P_X(x)$に関するフーリエ逆変換

$$\Phi_X(k) = \int dx P_X(x) \exp(ikx) \tag{5.14}$$

を特性関数と呼ぶ. この特性関数をフーリエ変換することで確率分布$P_X(x)$がもとまることから, 特性関数を決めると確率分布$P_X(x)$を指定できる. 今, モーメントを用いて特性関数が

$$\Phi_X(-is) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m_n}{n!} (s)^n \tag{5.15}$$

で求まることから, 全てのモーメントを指定すると確率分布$P_X(x)$が一つ定まることがわかる. またモーメントはキュムラントを用いて記述できるので, 同様に全てのキュムラントを指定すると確率分布$P_X(x)$が一つ定まる. よって, モーメントの組$\boldsymbol{m} = \{m_n | n = 1, \cdots\}$もしくはキュムラントの組$\boldsymbol{c} = \{c_n | n = 1, \cdots\}$は確率分布を一意に指定するパラメータだと考えることができる.

例えば, 確率分布$P_X(x)$が平均$\mathbb{E}[x]$, 分散$\mathrm{Var}[x]$のガウス分布

$$P_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \mathrm{Var}[x]}} \exp\left[-\frac{(x-\mathbb{E}[x])^2}{2\mathrm{Var}[x]}\right], \tag{5.16}$$

のときは,

$$\begin{aligned}
\ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X} &= \ln\left[\int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi \mathrm{Var}[x]}} \exp\left[-\frac{(x-\mathbb{E}[x])^2}{2\mathrm{Var}[x]} + sx\right]\right] \\
&= \ln\left[\int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi \mathrm{Var}[x]}} \exp\left[-\frac{(x-\mathbb{E}[x]-\mathrm{Var}[x]s)^2}{2\mathrm{Var}[x]} + \mathbb{E}[x]s + \frac{\mathrm{Var}[x]}{2}s^2\right]\right] \\
&= \mathbb{E}[x]s + \frac{\mathrm{Var}[x]}{2}s^2,
\end{aligned} \tag{5.17}$$

より, ガウス分布はキュムラント$c_1 = \mathbb{E}[x]$, $c_2 = \mathrm{Var}[x]$, $n \geq 3$で$c_n = 0$で特徴づけられることがわかる.

5.1.2 Fokker–Planck方程式とキュムラントの力学系

ここでは確率過程をキュムラントに関する力学系として表現する方法を考えてみよう. 具体例として, 時間に依存した調和ポテンシャル

$$U_X(x;t) = \frac{k_U(t)}{2}(x-\mu_U(t))^2, \tag{5.18}$$

で駆動されるFokker–Planck方程式

$$\begin{aligned}
\partial_t P_X(x;t) &= \partial_x[[\mu\partial_x U_X(x;t)]P_X(x;t)] + \mu\beta^{-1}(\partial_x)^2 P_X(x;t) \\
&= \partial_x[\mu k_U(t)(x-\mu_U(t))P_X(x;t)] + \mu\beta^{-1}(\partial_x)^2 P_X(x;t),
\end{aligned} \tag{5.19}$$

で表される確率過程の時間発展を, キュムラントに関する力学系

$$\partial_t \boldsymbol{c} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{c}), \tag{5.20}$$

として表現してみよう. ただしここで$k_U(t) > 0$としており, $\mu > 0$であることに注意する.

計算を単純化するため, Fokker–Planck方程式の一般的な表現

$$\partial_t P_X(x;t) = -\partial_x[A^{(1)}(x;t)P_X(x;t)] + \frac{1}{2}(\partial_x)^2[A^{(2)}(x;t)P_X(x;t)], \tag{5.21}$$

を用い, さらに式(5.21)における係数$A^{(1)}(x;t)$, $A^{(2)}(x;t)$のx依存性を明示的にするために

$$\begin{aligned}
A^{(1)}(x;t) &= A^{(1)}_0(t) + xA^{(1)}_1(t), \\
A^{(2)}(x;t) &= A^{(2)}_0(t),
\end{aligned} \tag{5.22}$$

とするノーテーションを導入しておく. ただし, ここで$A^{(1)}_0(t) = \mu k_U(t)\mu_U(t)$, $A^{(1)}_1(t) = -\mu k_U(t)$, $A^{(2)}_0(t) = 2\mu\beta^{-1}$である.

このとき, n次のキュムラント$c_n(t)$の時間発展は

$$
\begin{aligned}
\partial_t c_n(t) &= (\partial_s)^n \frac{\int dx e^{sx} \partial_t P_X(x;t)}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}}\Bigg|_{s=0} \\
&= (\partial_s)^n \frac{\int dx e^{sx}\left[-\partial_x[A^{(1)}(x;t)P_X(x;t)] + \frac{1}{2}(\partial_x)^2[A^{(2)}(x;t)P_X(x;t)]\right]}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}}\Bigg|_{s=0} \\
&= (\partial_s)^n \frac{\int dx e^{sx}\left[s[A_0^{(1)}(t) + xA_1^{(1)}(t)]P_X(x;t) + \frac{1}{2}s^2 A_0^{(2)}(t)P_X(x;t)\right]}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}}\Bigg|_{s=0} \\
&= (\partial_s)^n \frac{\left[sA_0^{(1)}(t)\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)} + sA_1^{(1)}(t)\partial_s\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)} + \frac{1}{2}s^2 A_0^{(2)}(t)\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}\right]}{\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}}\Bigg|_{s=0} \\
&= (\partial_s)^n \left[sA_0^{(1)}(t) + \frac{1}{2}s^2 A_0^{(2)}(t)\right]\Bigg|_{s=0} + (\partial_s)^n \left[sA_1^{(1)}(t)\partial_s \ln\langle e^{sx}\rangle_{P_X(t)}\right]\Bigg|_{s=0} \\
&= A_0^{(1)}(t)\delta_{n1} + A_0^{(2)}(t)\delta_{n2} + nA_1^{(1)}(t)c_n, \qquad (5.23)
\end{aligned}
$$

と計算可能である. よって, 平均値$c_1(t) = \langle x\rangle_{P_X(t)}$の時間発展は

$$\partial_t c_1(t) = -\mu k_U(t)(c_1(t) - \mu_U(t)), \qquad (5.24)$$

分散$c_2(t) = \langle (x - \langle x\rangle_{P_X(t)})^2\rangle_{P_X(t)}$の時間発展は

$$\partial_t c_2(t) = -2\mu(k_U(t)c_2(t) - \beta^{-1}), \qquad (5.25)$$

$n \geq 3$としたときのn次のキュムラントの時間発展は

$$\partial_t c_n(t) = -\mu n k_U(t)c_n(t), \qquad (5.26)$$

で与えられる.

もし仮に, $t = 0$でガウス分布であるとき, $n \geq 3$で$c_n(0) = 0$である. このとき, 式(5.26)から$t \geq 0$で$c_n(t) = 0$であることが示せる. このことは, 調和ポテンシャル中のFokker–Planck方程式のダイナミクスで駆動される場合に, 初期状態がガウス分布であれば任意の時刻でガウス分布となるということを意味している.

また, このFokker–Planck方程式に対応するLangevin方程式と, キュムラントに関する力学系を比較してみよう. Langevin方程式は

$$
\begin{aligned}
\dot{x}(t) &= -\mu k_U(t)(x(t) - \mu_U(t)) + \sqrt{2\mu\beta}\cdot\xi(t), &(5.27)\\
\langle \xi(t)\rangle &= 0, &(5.28)\\
\langle \xi(t)\xi(t')\rangle &= \delta(t-t'), &(5.29)
\end{aligned}
$$

で与えられる. ここでノイズに関する平均$\langle\cdots\rangle$を行うと, ノイズの項は$\langle\xi(t)\rangle = 0$で消えるため,

$$\langle \dot{x}(t)\rangle = -\mu k_U(t)(\langle x(t)\rangle - \mu_U(t)) \qquad (5.30)$$

と形式的にかける. このノイズに関する平均の式と, 1次のキュムラントに関する時間発展の式(5.24)は, $\langle\dot{x}(t)\rangle \leftrightarrow \partial_t c_1(t)$, $\langle x(t)\rangle \leftrightarrow c_1(t)$のような対応関係があると考えることができる.

5.1.3 キュムラントの固定点と安定性

また, 調和ポテンシャルが時間に依存しない場合, すなわち

$$U_X(x) = \frac{k_U}{2}(x-\mu_U)^2, \tag{5.31}$$

と書ける場合を考える, ただしここで$k_U > 0$とする. このとき, キュムラントに関する力学系は

$$\partial_t c_n(t) = \mu k_U \mu_U \delta_{n1} + 2\mu\beta^{-1}\delta_{n2} - n\mu k_U c_n := f_n(\boldsymbol{c}(t)), \tag{5.32}$$

で与えられる. この力学系の固定点を考えてみよう.

任意のnで$f_n(\boldsymbol{c}^*) = 0$を満たす固定点$\boldsymbol{c}^*$は

$$c_1^* = \mu_U, \tag{5.33}$$
$$c_2^* = (\beta k_U)^{-1}, \tag{5.34}$$

かつ$n \geq 3$で

$$c_n^* = 0, \tag{5.35}$$

であたえられる. これはキュムラントの固定点に相当する確率分布が平均μ_U, 分散$(\beta k_U)^{-1}$のガウス分布であることを意味しており, このことはすなわち定常分布が次のようなカノニカル分布

$$P_X^{\mathrm{eq}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\beta k_U)^{-1}}}\exp\left(-\beta\frac{k_U}{2}(x-\mu_U)^2\right) = \frac{\exp\left(-\beta U_X(x)\right)}{\int dx \exp\left(-\beta U_X(x)\right)}, \tag{5.36}$$

でかけることを意味する.

もしも平衡分布が一意に定まる場合, その平衡分布は大域的に漸近安定であることは, すでに熱力学第二法則との関係で既に述べたが, ここではこのキュムラントの固定点$\boldsymbol{c}^*$が大域的に漸近安定であることを直接確かめることができる. $\delta c_n(t) = c_n(t) - c_n^*$に関する時間発展は

$$\partial_t \delta c_1(t) = -\mu k_U \delta c_1(t), \tag{5.37}$$
$$\partial_t \delta c_2(t) = -2\mu k_U \delta c_2(t), \tag{5.38}$$

かつ$n \geq 3$で

$$\partial_t \delta c_n(t) = -n\mu k_U \delta c_n(t), \tag{5.39}$$

である. $k_U > 0$, $\mu > 0$であることを仮定しているため, 任意のnで

$$\partial_t |\delta c_n(t)| \leq 0, \tag{5.40}$$

かつ

$$\partial_t |\delta c_n(t)| = 0 \Leftrightarrow \delta c_n(t) = 0, \tag{5.41}$$

が示せる. よって$\mathcal{L}(\boldsymbol{c}||\boldsymbol{c}^*) = \sum_n |\delta c_n(t)|$と定義した関数は

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{c}||\boldsymbol{c}^*) \geq 0, \tag{5.42}$$

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{c}||\boldsymbol{c}^*) = 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^*, \tag{5.43}$$

$$\partial_t \mathcal{L}(\boldsymbol{c}||\boldsymbol{c}^*) \leq 0, \tag{5.44}$$

$$\partial_t \mathcal{L}(\boldsymbol{c}||\boldsymbol{c}^*) = 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^*, \tag{5.45}$$

が成り立つため, これはLyapunov関数とみなせる. すなわちLyapunov関数が存在することから, キュムラントの固定点$\boldsymbol{c}^*$は大域的に漸近安定であることがわかる.

2022. 12. 31 現在, ここまで加筆修正を加えました. 以後, ノーテーションなどが統一されていない可能性があります.

5.2　レート方程式

5.2.1　化学反応とマスター方程式

次に, マスター方程式から決定論的な力学系が出てくる別の例として, 閉じた系の化学反応における化学物質濃度の時間発展を与えるレート方程式の導出を見ていこう.

まず, 次のような化学反応

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{i\rho} \mathrm{X}_i \underset{k_\rho^-}{\overset{k_\rho^+}{\rightleftharpoons}} \sum_{i=1}^{N} \kappa_{i\rho} \mathrm{X}_i, \tag{5.46}$$

を考える. ここで, X_iはi番目の分子であり, $i = 1, ..., N$まで取りうるとする. また ρは反応をラベルする添字であり, $\rho = 1, ..., M$とする. また$\nu_{i\rho}$, $\kappa_{i\rho}$はρ番目の反応に関わってくる数を表現しており, 非負の整数値をとり化学量論係数と呼ばれる. k_ρ^+, k_ρ^- は反応ρにおける反応レートである.

このノーテーションの具体例として, 水$\mathrm{H_2O}$の反応と二酸化炭素$\mathrm{CO_2}$の反応が二個あるケースを考えてみよう.

$$2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{H_2O} \tag{5.47}$$

$$\mathrm{C} + \mathrm{O_2} \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CO_2}. \tag{5.48}$$

このときは, $\mathrm{X}_1 = \mathrm{H_2}$, $\mathrm{X}_2 = \mathrm{O_2}$, $\mathrm{X}_3 = \mathrm{H_2O}$, $\mathrm{X}_4 = \mathrm{C}$, $\mathrm{X}_5 = \mathrm{CO_2}$とすれば, $\nu_{11} = 2$, $\nu_{21} = 1$, $\nu_{31} = \nu_{41} = \nu_{51} = 0$, $\kappa_{31} = 2$, $\kappa_{11} = \kappa_{21} = \kappa_{41} = \kappa_{51} = 0$, $\nu_{22} = 1$, $\nu_{42} = 1$, $\nu_{12} = \nu_{32} = \nu_{52} = 0$, $\kappa_{52} = 1$, $\kappa_{12} = \kappa_{22} = \kappa_{32} = \kappa_{42} = 0$で化学反応を表現することができる.

分子X_iの個数をn_iとし, それぞれの個数に関する離散状態$\boldsymbol{x} = (n_1, \cdots, n_N)^{\mathrm{T}}$に関する確率分布を$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t)$とする. 今, ある反応$\rho$が起こった時の粒子の変化を$\mathsf{S}_{i\rho} = \kappa_{i\rho} - \nu_{i\rho}$とし, ベクトル表記として $\mathbf{S}_\rho = (\mathsf{S}_{1\rho}, \cdots, \mathsf{S}_{N\rho})^{\mathrm{T}}$を導入するとマスター方程式は

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t) \\ &= \sum_\rho [W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x} - \mathbf{S}_\rho) p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x} - \mathbf{S}_\rho;t) + W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x} + \mathbf{S}_\rho) p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x} + \mathbf{S}_\rho;t)] \\ &\quad - \sum_\rho [W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x} + \mathbf{S}_\rho|\boldsymbol{x}) + W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x} - \mathbf{S}_\rho|\boldsymbol{x})] p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t), \end{aligned} \tag{5.49}$$

と形式的に書ける. ただし$W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}+\mathbf{S}_\rho|\boldsymbol{x})$は反応$\rho$の順方向で, 状態$\boldsymbol{x}$から状態$\boldsymbol{x}+\mathbf{S}_\rho$に移る時の遷移レートであり, $W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x} - \mathbf{S}_\rho|\boldsymbol{x})$は反応$\rho$の逆方向で, 状態$\boldsymbol{x}$から状態$\boldsymbol{x} - \mathbf{S}_\rho$に移る時の遷移レートである. この遷移レートは理想希薄溶液の場合は, 溶媒を含む全粒子

の閉じた体積Ωを導入することで次のように与えられる.

$$W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x}-\mathsf{S}_\rho) = k_\rho^+\Omega\prod_{i=1}^N\left(\frac{n_i-\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{\nu_{i\rho}}, \tag{5.50}$$

$$W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}+\mathsf{S}_\rho|\boldsymbol{x}) = k_\rho^+\Omega\prod_{i=1}^N\left(\frac{n_i}{\Omega}\right)^{\nu_{i\rho}}, \tag{5.51}$$

$$W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x}+\mathsf{S}_\rho) = k_\rho^-\Omega\prod_{i=1}^N\left(\frac{n_i+\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{\kappa_{i\rho}}, \tag{5.52}$$

$$W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x}-\mathsf{S}_\rho|\boldsymbol{x}) = k_\rho^-\Omega\prod_{i=1}^N\left(\frac{n_i}{\Omega}\right)^{\kappa_{i\rho}}. \tag{5.53}$$

5.2.2　システムサイズ展開

希薄溶液に相当するような溶媒を含む全粒子の閉じた体積Ωが十分大きい状況を考える. 粒子数n_iを溶媒を含む全粒子の閉じた体積Ωで割った量, すなわち濃度である$\tilde{x}_i = n_i/\Omega$や, 反応ρによる濃度の変化$\mathsf{S}_{i\rho}/\Omega$は十分$\Omega$が大きい状況では, 連続的な量としてみなすことができるだろう. このように濃度$\tilde{x}_i = n_i/\Omega$を連続的な量とみなしたもとで, マスター方程式をKramers–Moyal展開のように展開することを考えてみよう.

まず$\tilde{\boldsymbol{x}} = (\tilde{x}_1,\cdots,\tilde{x}_N)^{\mathrm{T}}$に関する新たな遷移レートのノーテーションとして,

$$W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x}-\mathsf{S}_\rho) = \tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}-\mathsf{S}_\rho/\Omega), \tag{5.54}$$

$$W^{+(\rho)}(\boldsymbol{x}+\mathsf{S}_\rho|\boldsymbol{x}) = \tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}), \tag{5.55}$$

$$W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{x}+\mathsf{S}_\rho) = \tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}+\mathsf{S}_\rho/\Omega), \tag{5.56}$$

$$W^{-(\rho)}(\boldsymbol{x}-\mathsf{S}_\rho|\boldsymbol{x}) = \tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}), \tag{5.57}$$

とする. また今, $\tilde{\boldsymbol{x}}$に関する確率分布として

$$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t) = \frac{1}{\Omega^N}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t) \tag{5.58}$$

を導入しよう. この時確率分布$p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t)$の規格化$\sum_{\boldsymbol{x}}p_{\boldsymbol{X}}(\boldsymbol{x};t)=1$から

$$\sum_{\boldsymbol{x}}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\Omega^{-N} = 1, \tag{5.59}$$

を満たす. ここでΩが十分大きいとしてΩ^{-N}を$d\tilde{\boldsymbol{x}}$, $\sum_{\boldsymbol{x}}$ を$\int$と読み替えることで, 式(5.59)は連続状態$\tilde{\boldsymbol{x}}$に関する確率分布$P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)$の規格化

$$\int d\tilde{\boldsymbol{x}}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t) = 1, \tag{5.60}$$

のようにみなすことができる.

このとき, マスター方程式は次のように書き直すことができる.

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\\ &=\sum_\rho[\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}-\mathsf{S}_\rho/\Omega)P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}-\mathsf{S}_\rho/\Omega;t)+\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}+\mathsf{S}_\rho/\Omega)P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}+\mathsf{S}_\rho/\Omega;t)]\\ &\quad-\sum_\rho[\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})+\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})]P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t),\end{aligned} \tag{5.61}$$

ここでS_ρ/Ωに関して次のようなTaylor展開

$$\begin{aligned}&\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}-\mathsf{S}_\rho/\Omega)P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}-\mathsf{S}_\rho/\Omega;t)-\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\\&=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{m_1,\cdots,m_N|\sum_i m_i=k}\left[\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i!}\left(-\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{m_i}(\partial_{\tilde{x}_i})^{m_i}\right][\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)],\end{aligned}\tag{5.62}$$

$$\begin{aligned}&\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}+\mathsf{S}_\rho/\Omega)P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}+\mathsf{S}_\rho/\Omega;t)-\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\\&=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{m_1,\cdots,m_N|\sum_i m_i=k}\left[\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i!}\left(\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{m_i}(\partial_{\tilde{x}_i})^{m_i}\right][\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)],\end{aligned}\tag{5.63}$$

を行うと, マスター方程式は形式的に

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\\&=\sum_\rho\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{m_1,\cdots,m_N|\sum_i m_i=k}\left[\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i!}\left(-\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{m_i}(\partial_{\tilde{x}_i})^{m_i}\right][\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)]\\&+\sum_\rho\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{m_1,\cdots,m_N|\sum_i m_i=k}\left[\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i!}\left(\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)^{m_i}(\partial_{\tilde{x}_i})^{m_i}\right][\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)],\end{aligned}\tag{5.64}$$

と偏微分方程式の形にかける. このような溶媒を含む全粒子の閉じた体積Ωというシステムのサイズに関する量で展開するやり方をシステムサイズ展開という. 今, Ωが十分大きいとして, $1/\Omega$の最低次までで近似すると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)&=\sum_\rho\sum_i\left[\left(-\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)(\partial_{\tilde{x}_i})\right][\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)]\\&\quad+\sum_\rho\sum_i\left[\left(\frac{\mathsf{S}_{i\rho}}{\Omega}\right)(\partial_{\tilde{x}_i})\right][\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)]\\&=-\sum_\rho\sum_i\partial_{\tilde{x}_i}\left[\mathsf{S}_{i\rho}\frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})-\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\right],\end{aligned}\tag{5.65}$$

が得られる. また, $(1/\Omega)^2$の寄与まで考えると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)&=-\sum_\rho\sum_i\partial_{\tilde{x}_i}\left[\mathsf{S}_{i\rho}\frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})-\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\right]\\&+\frac{1}{2}\sum_\rho\sum_{i,j}(\partial_{\tilde{x}_i})(\partial_{\tilde{x}_j})\left[\mathsf{S}_{i\rho}\mathsf{S}_{j\rho}\frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})+\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega^2}P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}};t)\right],\end{aligned}\tag{5.66}$$

が得られる. この式はchemical Fokker–Planck方程式と呼ばれ, 対応するLangevin方程式はchemical Langevin方程式と呼ばれることがある.

5.2.3　レート方程式

Fokker–Planck方程式からLangevin方程式への対応物を作ったのと同様の議論を用いることで, $\tilde{x}_i$に関する時間発展を考えることが可能である. chemical Fokker–Planck方程式(5.66)に対応したchemical Langevin方程式をまず考えてみよう. ノイズの分散に関する項は理想希薄溶液の遷移レートに対しては

$$\mathsf{S}_{i\rho}\mathsf{S}_{j\rho}\frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})+\tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega^2}=O(1/\Omega)\tag{5.67}$$

であることからchemical Langevin方程式における白色Gaussianノイズの共分散が式(5.67)に比例した形で与えられるため, 式(5.66)に対応したchemical Langevin方程式は

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dt} = \sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - \tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega} + O(1/\Omega) \cdot \xi_i, \tag{5.68}$$

のような$O(1/\Omega)$のオーダーのノイズ$O(1/\Omega) \cdot \xi_i$があるLangevin方程式になる. 今$\Omega \to \infty$の極限では, ノイズの項$O(1/\Omega) \cdot \xi_i$が0になる極限に相当していると考えると, $\Omega \to \infty$の極限で主要な寄与は

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dt} = \sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - \tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega}, \tag{5.69}$$

という決定論的な常微分方程式に相当する. この常微分方程式は式(5.65)をLiouville方程式だとみなしたときに, そのLiouville方程式に対応する常微分方程式となっている. ここに理想希薄溶液の遷移レートを代入すると,

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dt} = \sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \left[k_\rho^+ \prod_{i=1}^N (\tilde{x}_i)^{\nu_{i\rho}} - k_\rho^- \prod_{i=1}^N (\tilde{x}_i)^{\kappa_{i\rho}} \right], \tag{5.70}$$

が得られる. この式はレート方程式と呼ばれており, 理想希薄溶液の化学物質の濃度の時間発展を与えるとされている. このレート方程式は, 非線形な常微分方程式である. このようにマスター方程式は線形な力学系であっても, 近似を行っていくことで非線形な力学系が現れることがある.

また, $1/\Omega$の最低次で近似する前のマスター方程式(5.64)に対して, 1次のモーメントである期待値$\langle \tilde{x}_i \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}}$に関する時間発展を考えると

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle \tilde{x}_i \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}}}{dt} &= \int d\tilde{\boldsymbol{x}} \tilde{x}_i \frac{\partial}{\partial t} P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}; t) \\
&= \sum_\rho \int d\tilde{\boldsymbol{x}} (\partial_{\tilde{x}_i} \tilde{x}_i) \left[\mathsf{S}_{i\rho} \frac{\tilde{w}^{+(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - \tilde{w}^{-(\rho)}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{\Omega} P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}; t) \right] && (5.71) \\
&= \sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \left[k_\rho^+ \langle \prod_{i=1}^N \tilde{x}_i^{\nu_{i\rho}} \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}} - k_\rho^- \langle \prod_{i=1}^N \tilde{x}_i^{\kappa_{i\rho}} \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}} \right], && (5.72)
\end{aligned}$$

と計算できる. ただし, $P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}(\tilde{\boldsymbol{x}}; t)$が無限遠で寄与が0になることを仮定した上で部分積分を行い, この部分積分によって2階以上の偏微分が含まれている$1/\Omega$の二次以降の寄与が消えることを用いている. この式からわかるように, 厳密に取り扱うと1次のモーメント$\langle \tilde{x}_i \rangle_{p_{\tilde{\boldsymbol{X}}}}$の時間発展は高次のモーメントである$\langle \prod_{i=1}^N \tilde{x}_i^{\nu_{i\rho}} \rangle_{p_{\tilde{\boldsymbol{X}}}}$や$\langle \prod_{i=1}^N \tilde{x}_i^{\kappa_{i\rho}} \rangle_{p_{\tilde{\boldsymbol{X}}}}$の線形な常微分方程式になっていることがわかる. この常微分方程式から1次のモーメントの時間発展を正しく求めるには, 高次のモーメントの時間発展まで連立して求めてやらなければならない.

最後にレート方程式と, 正しい1次のモーメントの時間発展を比較してみよう. もしも高次のモーメントに対して

$$\langle \prod_{i=1}^N \tilde{x}_i^{k_i} \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}} \simeq \prod_{i=1}^N (\langle \tilde{x}_i \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{X}}}})^{k_i} \tag{5.73}$$

という近似を行っていると考えると, 式(5.72)はレート方程式(5.70)と同一視可能である. すなわちレート方程式は濃度の期待値$\langle \tilde{x}_i \rangle_{P_{\tilde{\boldsymbol{x}}}}$の時間発展の振る舞いについて, 高次のモーメントを1次のモーメントの積で近似的に表現したものとみなせるだろう.

5.3　化学熱力学と平衡状態の安定性

5.3.1　平衡状態とエントロピー生成率

ゆらぎの熱力学と同様の議論をレート方程式で記述される化学反応について導入し, レート方程式に関する熱力学, すなわち化学熱力学を考えていこう. まず, レート方程式を

$$\frac{d\tilde{x}_i}{dt} = \sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}) \right], \tag{5.74}$$

$$J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = k_\rho^+ \prod_{i=1}^N (\tilde{x}_i)^{\nu_{i\rho}}, \tag{5.75}$$

$$J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = k_\rho^- \prod_{i=1}^N (\tilde{x}_i)^{\kappa_{i\rho}}, \tag{5.76}$$

のように表記をしてみよう. このときこの力学系の固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$は,

$$\sum_\rho \mathsf{S}_{i\rho} \left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}) \right] = 0, \tag{5.77}$$

を, 任意のiで満たす必要がある. これは非線形方程式なので, 固定点は一般には複数存在する.

もし, 固定点のなかで任意のρに対して

$$J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}) = J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}), \tag{5.78}$$

を満たす点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}} = \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$があるとする. この点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$を平衡状態での濃度とよぼう. この式はマスター方程式の詳細釣り合い条件とのアナロジーになっている. また, 具体的に$J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}})$と$J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}})$を代入すると, 式(5.78)は

$$\prod_{i=1}^N (\tilde{x}_i^{\mathrm{eq}})^{\mathsf{S}_{i\rho}} = \frac{k_\rho^+}{k_\rho^-}, \tag{5.79}$$

のようにかける. この式は, 平衡状態の濃度に関する積が定数k_ρ^+/k_ρ^-で与えられることを意味する式であり, 質量作用の法則と呼ばれている.

マスター方程式の時のアナロジーにより, レート方程式において平衡状態で0を与える熱力学的な流れ$J_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})$と熱力学的な力$F_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})$を

$$J_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}}), \tag{5.80}$$

$$F_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = \ln \frac{J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})}, \tag{5.81}$$

と定義しよう. 定義より$J_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})$と$F_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})$は同符号であり, $J_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) = F_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) = 0$である.

同様にレート方程式が記述する化学反応におけるエントロピー生成率$\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})$を

$$\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = \sum_{\rho} J_{\rho}^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) F_{\rho}^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}), \tag{5.82}$$

で定義する. この量は非負

$$\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) \geq 0, \tag{5.83}$$

でありこれは熱力学第二法則に相当する. また, $\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = 0$となるのは質量作用の法則を満たす平衡状態$\tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$であることがわかる.

5.3.2　Kullback-Leiblerダイバージェンスの一般化とエントロピー生成率

この化学熱力学におけるエントロピー生成率が, 平衡状態$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$の存在を仮定したときに, ある種のLyapunov関数を用いて書き表すことができることを見ていこう.

そのために以下のKullback-Leiblerダイバージェンスの一般化$D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}})$を導入しよう.

$$D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}}) = \sum_i \left(\tilde{x}_i \ln \frac{\tilde{x}_i}{\tilde{y}_i} + \tilde{y}_i - \tilde{x}_i \right) \tag{5.84}$$

$$= \sum_i \tilde{x}_i f\left(\frac{\tilde{y}_i}{\tilde{x}_i}\right). \tag{5.85}$$

$$f(x) = x - \ln x - 1. \tag{5.86}$$

この時$f(x)$は下に凸な関数であり, $f(1) = 0$を満たすような下に凸な関数で式(5.85)の形で書けるものはf-ダイバージェンスと呼ばれており, 特に今回のように$\partial_x f(x)|_{x=1} = 0$と$(\partial_x)^2 f(x)\big|_{x=1} = 1$を満たすような下に凸関数な関数$f(x)$を用いたものは標準$f$-ダイバージェンスと呼ばれている. もしもこの$\tilde{x}_i$と$\tilde{y}_i$が確率分布の規格化$\sum_i \tilde{x}_i = \sum_i \tilde{y}_i = 1$を満たす場合は$D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}}) = D_{\mathrm{KL}}(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}})$とKullback-Leiblerダイバージェンスに一致する.

この一般化が有用なのは, 確率分布の規格化$\sum_i \tilde{x}_i = \sum_i \tilde{y}_i = 1$を満たさない場合でも, 正値性$\tilde{x}_i \geq 0$, $\tilde{y}_i \geq 0$があれば Kullback-Leiblerダイバージェンスと同じような非負性

$$D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}}) \geq 0, \tag{5.87}$$

や等号達成条件

$$D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{y}}) = 0 \Leftrightarrow \tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{y}}, \tag{5.88}$$

を満たしてくれるところにある. これを示すには$x \geq 0$で

$$f(x) \geq 0, \tag{5.89}$$

$$f(x) = 0, \Leftrightarrow x = 1, \tag{5.90}$$

を満たしていることを確認すればよい.　実際, $f(1) = 0, \partial_x f(x) = 1 - 1/x$, $\partial_x f(x)|_{x=1} = 0$, $(\partial_x)^2 f(x) = 1/(x^2) > 0$のようにして確かめることができる.

実はこのKullback-Leiblerダイバージェンスの一般化を用いると, ゆらぎの熱力学のときと同様に

$$\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) = -\frac{d}{dt} D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}), \tag{5.91}$$

を示すことができる. 実際, $d\tilde{x}_i^{\mathrm{eq}}/dt = 0$と, 質量作用の法則である式(5.79)を用いて計算すると,

$$
\begin{aligned}
-\frac{d}{dt}D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) &= -\sum_i \left(\frac{d\tilde{x}_i}{dt}\ln\frac{\tilde{x}_i}{\tilde{x}_i^{\mathrm{eq}}} + \frac{d\tilde{x}_i}{dt} - \frac{d\tilde{x}_i}{dt}\right) \\
&= -\sum_\rho\sum_i \mathsf{S}_{i\rho}\left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})\right]\ln\frac{\tilde{x}_i}{\tilde{x}_i^{\mathrm{eq}}} \\
&= \sum_\rho \left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})\right]\ln\left[\prod_i\left(\frac{\tilde{x}_i}{\tilde{x}_i^{\mathrm{eq}}}\right)^{-\mathsf{S}_{i\rho}}\right] \\
&= \sum_\rho \left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})\right]\ln\left[\prod_i\frac{k_\rho^+}{k_\rho^-}\frac{(\tilde{x}_i)^{\nu_{i\rho}}}{(\tilde{x}_i)^{\kappa_{i\rho}}}\right] \\
&= \sum_\rho \left[J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}}) - J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})\right]\ln\frac{J_\rho^{\mathrm{chem}+}(\tilde{\boldsymbol{x}})}{J_\rho^{\mathrm{chem}-}(\tilde{\boldsymbol{x}})} \\
&= \sum_\rho J_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}})F_\rho^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) \\
&= \sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}),
\end{aligned} \tag{5.92}
$$

のように確かめられた.

もしも平衡状態$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$が一意に定まる時には, 熱力学第二法則$\sigma^{\mathrm{chem}}(\tilde{\boldsymbol{x}}) \geq 0$より

$$
\frac{d}{dt}D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) \leq 0, \tag{5.93}
$$

かつ, その等号達成条件から

$$
\frac{d}{dt}D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) = 0 \Leftrightarrow \tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}, \tag{5.94}
$$

が得られる. これと式(5.87), (5.88)より

$$
D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) \geq 0, \tag{5.95}
$$

$$
D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}) = 0 \Leftrightarrow \tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}, \tag{5.96}
$$

であるため, $D_f(\tilde{\boldsymbol{x}}||\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}})$はLyapunov関数となっている. このLyapunov関数の存在から, 固定点としての平衡状態$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{eq}}$は大域的に漸近安定であることを意味している.

5.4　非線形性と不安定な固定点

5.4.1　レート方程式における不安定な固定点の例

レート方程式には複数固定点が存在している. このような固定点のうち, 質量作用の法則を満たさないような平衡状態でない固定点を考えることができるだろう. この固定点は一般には安定であるとは限らない. その具体例として, 次のような自己触媒反応を考えてみよう.

$$
\mathrm{X}_1 + \mathrm{X}_2 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{X}_1. \tag{5.97}
$$

このとき, レート方程式は

$$\frac{d\tilde{x}_1}{dt} = k_1^+\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k_1^-(\tilde{x}_1)^2, \tag{5.98}$$
$$\frac{d\tilde{x}_2}{dt} = -k_1^+\tilde{x}_1\tilde{x}_2 + k_1^-(\tilde{x}_1)^2, \tag{5.99}$$

で与えられる. このとき,

$$\frac{d}{dt}(\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2) = 0, \tag{5.100}$$

より保存量として

$$\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 = \tilde{x}_{\mathrm{tot}}, \tag{5.101}$$

を導入しよう. ここで$\tilde{x}_{\mathrm{tot}} > 0$であることを仮定しておこう. このとき固定点としては

$$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}} = \begin{pmatrix} \tilde{x}_1^{\mathrm{ss}} \\ \tilde{x}_2^{\mathrm{ss}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_1^+}{k_1^+ + k_1^-}\tilde{x}_{\mathrm{tot}} \\ \frac{k_1^-}{k_1^+ + k_1^-}\tilde{x}_{\mathrm{tot}} \end{pmatrix}, \tag{5.102}$$

と

$$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*} = \begin{pmatrix} \tilde{x}_1^{\mathrm{ss}*} \\ \tilde{x}_2^{\mathrm{ss}*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{x}_{\mathrm{tot}} \end{pmatrix}, \tag{5.103}$$

を考えることができる. ここで最初の固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$については,

$$\frac{\tilde{x}_1^{\mathrm{ss}}}{\tilde{x}_2^{\mathrm{ss}}} = \frac{k_1^+}{k_1^-}, \tag{5.104}$$

と質量作用の法則を満たすため, 平衡状態である. 一方で固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$は質量作用の法則を満たさない.

この固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$が安定でないことを直接確かめよう. すなわち, $\delta\tilde{\boldsymbol{x}}^* = \tilde{\boldsymbol{x}} - \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$に関する時間発展をみると,

$$\frac{d\delta\tilde{x}_1^*}{dt} = -\frac{d\delta\tilde{x}_2^*}{dt} = k_1^+\delta\tilde{x}_1^*(\tilde{x}_{\mathrm{tot}} - \delta\tilde{x}_1^*) - k_1^-(\delta\tilde{x}_1^*)^2, \tag{5.105}$$

より, 微小な正の値$\epsilon > 0$で$\delta\tilde{x}_1^* = \epsilon$が与えられるとき, $d|\delta\tilde{x}_1^*|/dt = k_1^+\tilde{x}_{\mathrm{tot}}\epsilon + O(\epsilon^2) > 0$となり, 固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$が安定でないことがわかる.

同様に平衡な固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$が安定であることも直接確かめられる. すなわち, $\delta\tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{x}} - \tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$に関する時間発展をみると,

$$\begin{aligned}\frac{d\delta\tilde{x}_1}{dt} = -\frac{d\delta\tilde{x}_2}{dt} &= k_1^+\tilde{x}_1(\tilde{x}_2^{\mathrm{ss}} - \delta\tilde{x}_1) - k_1^-(\delta\tilde{x}_1 + \tilde{x}_1^{\mathrm{ss}})\tilde{x}_1 \\ &= -(k_1^+ + k_1^-)(\delta\tilde{x}_1)\tilde{x}_1 \\ &= (k_1^+ + k_1^-)(\delta\tilde{x}_2)\tilde{x}_1\end{aligned} \tag{5.106}$$

であるため, $\tilde{x}_1 \geq 0$より$d|\delta\tilde{x}_1|/dt < 0$, $d|\delta\tilde{x}_2|/dt < 0$が示せるため, 平衡な固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$は大域的に安定であることが示せた.

5.4.2　線形安定性解析

力学系

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}). \tag{5.107}$$

における$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}^*) = \boldsymbol{0}$となる固定点$\boldsymbol{y}^*$が不安定かどうかを確かめるだけならば, 局所的な安定性を考えるだけでも事足りる. つまり, 微小な$\delta\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{y}^*$を考え, 1次までのTaylor展開

$$\frac{d\delta\boldsymbol{y}}{dt} = \mathsf{J}(\boldsymbol{y}^*)\delta\boldsymbol{y} + O(|\delta\boldsymbol{y}|^2), \tag{5.108}$$

$$\mathsf{J}_{ij}(\boldsymbol{y}^*) = \partial_{y_j} f_i(\boldsymbol{y})\big|_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{y}^*} \tag{5.109}$$

を考えた際に, ヤコビ行列$\mathsf{J}(\boldsymbol{y}^*)$の固有値の実部が全て負であれば$\delta\boldsymbol{y}$が微小な範囲内で固定点$\boldsymbol{y}^*$は局所的に漸近安定である, すなわち$t \to \infty$で$\delta\boldsymbol{y} \to \boldsymbol{0}$であると言える. 逆にヤコビ行列$\mathsf{J}(\boldsymbol{y}^*)$の固有値が正のものがあれば, $t \to \infty$で固定点$\boldsymbol{y}^*$に漸近しないため, 固定点$\boldsymbol{y}^*$は不安定である. このように固定点周りでのヤコビ行列を用いて固定点の安定性を調べるやり方を線形安定性解析という.

実際に先程の自己触媒反応の例で線形安定性解析を行ってみよう. 自己触媒反応のレート方程式は保存則$\tilde{x}_{\mathrm{tot}} = \tilde{x}_1 + \tilde{x}_2$を用いると一次元の常微分方程式

$$\frac{d\tilde{x}_1}{dt} = k_1^+\tilde{x}_1(\tilde{x}_{\mathrm{tot}} - \tilde{x}_1) - k_1^-(\tilde{x}_1)^2 := f_1(\tilde{x}_1), \tag{5.110}$$

で記述されるため,

$$\mathsf{J}_{11}(\tilde{x}_1) = k_1^+\tilde{x}_{\mathrm{tot}} - 2(k_1^+ + k_1^-)\tilde{x}_1, \tag{5.111}$$

より, $\mathsf{J}(\tilde{x}_1)$は1×1行列であるためその固有値は$\mathsf{J}_{11}(\tilde{x}_1)$の値そのものであり, 固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$, $\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$における値の正負は

$$\mathsf{J}_{11}(\tilde{x}_1^{\mathrm{ss}}) = -k_1^+\tilde{x}_{\mathrm{tot}} < 0, \tag{5.112}$$

$$\mathsf{J}_{11}(\tilde{x}_1^{\mathrm{ss}*}) = k_1^+\tilde{x}_{\mathrm{tot}} > 0, \tag{5.113}$$

となる. よってここから平衡な固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}}$は局所的に安定であるのに対して, 固定点$\tilde{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{ss}*}$は安定でないことが示せた.

5.5　非線型性と分岐

5.5.1　分岐と標準形

これまで化学反応における非線形性と固定点の安定性について議論を行なってきた. たとえマスター方程式が確率分布に対する力学系として線形であっても, 濃度のような粗視化したパラメータに注目した場合にはレート方程式のような非線形性な力学系が現れることになり, 不安定な固定点が出現することをみた. またレート方程式においては平衡状態という安定な固定点が存在していたが, 例えばケモスタットのように外部から化学物質を流入・流出させることを考えた場合は, 非線形性な力学系の形は変更を受け, 平衡状態という安定な固定点は消失しうる. このような固定点の性質の定性的な変化を扱う理論

である分岐理論について以下議論しよう．また分岐理論については, 標準的な入門書としてStrogatzの教科書 [12]がよく読まれている．

あるコントロール可能なパラメータのセット$\boldsymbol{\lambda}$に依存した力学系

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}_{\boldsymbol{\lambda}}(\boldsymbol{y}). \tag{5.114}$$

に関する

$$\boldsymbol{f}_{\boldsymbol{\lambda}}(\boldsymbol{y}^*) = 0 \tag{5.115}$$

を満たす固定点$\boldsymbol{y}^*$は, 一般にパラメータのセット$\boldsymbol{\lambda}$に依存しうる．パラメータのセット$\boldsymbol{\lambda}$を変化させた時に, 固定点の定性的な性質が変化する現象を分岐と呼び．これを議論する枠組みは分岐理論と呼ばれている．

特に局所的な安定性を議論する場合, 固定点$\boldsymbol{y}^*$の近傍だけを考えることが可能である．このような局所的な安定性を議論するようなものを局所な分岐理論と呼ぶ．固定点を原点近傍に取るような座標変換をしたあと原点周りでのテイラー展開を考え, 高次の寄与$O(|\boldsymbol{y}|^n)$を無視することで, 力学系がどのような形で記述されるかで分岐の性質で分類することができる．このような分類された常微分方程式は標準形と呼ばれている．

例えば, 実数を取る1次元の状態($y_1 = x \in \mathbb{R}$)かつ, 実数のパラメータの数が1つ($\lambda_1 = \lambda \in \mathbb{R}$)の場合は, 主に次のような標準形が考察される

$$\frac{dx}{dt} = \lambda - x^2 + O(x^3), \tag{5.116}$$

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^2 + O(x^3), \tag{5.117}$$

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^3 + O(x^4). \tag{5.118}$$

また

$$\frac{dx}{dt} = \lambda + x^2 + O(x^3), \tag{5.119}$$

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^2 + O(x^3), \tag{5.120}$$

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^3 + O(x^4). \tag{5.121}$$

のように符号を入れ替えたものも同様に標準形として考察される．また, 高次の発散を防ぐために例えば

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^3 - x^5 + O(x^6). \tag{5.122}$$

のようなものを標準形として採用することがある．

また2次元($y_1 = x \in \mathbb{R}, y_2 = y \in \mathbb{R}$)の場合に, 複素数表記$z = x + iy$を用いた

$$\frac{dz}{dt} = (\lambda + i)z - z|z|^2 + O(|z|^4), \tag{5.123}$$

もしくは

$$\frac{dz}{dt} = (\lambda + i)z + z|z|^2 + O(|z|^4), \tag{5.124}$$

という標準形を考えることがある. これらの標準形は二次元の力学系と明示的に書くと,

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - y - x(x^2+y^2) + O(|\boldsymbol{y}|^4), \tag{5.125}$$

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y + x - y(x^2+y^2) + O(|\boldsymbol{y}|^4), \tag{5.126}$$

もしくは

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - y + x(x^2+y^2) + O(|\boldsymbol{y}|^4), \tag{5.127}$$

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y + x + y(x^2+y^2) + O(|\boldsymbol{y}|^4), \tag{5.128}$$

となる.

これらの標準形を用いて, 複数ある固定点が一つのパラメータλの変化によってどのように性質が変わるかを議論する理論は, 特に余次元1の局所な分岐理論と呼ばれている. ここで余次元とはパラメーターの次元のことである. この余次元1の局所な分岐理論について, それぞれの標準形の状況を以下議論していこう.

5.5.2　サドルノード分岐

サドルノード分岐の標準形は

$$\frac{dx}{dt} = \lambda - x^2 + O(x^3), \tag{5.129}$$

もしくは

$$\frac{dx}{dt} = \lambda + x^2 + O(x^3), \tag{5.130}$$

で与えられる.

まずは$O(x^3)$を無視した

$$\frac{dx}{dt} = \lambda - x^2 := f_\lambda(x), \tag{5.131}$$

についてみていこう. この標準形において$f_\lambda(x^{(i)*}) = 0$を満たす固定点$x^{(i)*}$をパラメータλの条件で分類する. $\lambda > 0$の時は固定点は2つ存在し, $x^{(1)*} = \sqrt{\lambda}$と$x^{(2)*} = -\sqrt{\lambda}$で与えられる. また$\lambda = 0$の時は固定点は1つになり$x^{(1)*} = 0$, また$\lambda < 0$の時は$f_\lambda(x^{(i)*}) = 0$は実数解を持たず, 固定点は存在しない. また安定性は,

$$\mathsf{J}_{11}(x) = \partial_x f_\lambda(x) = -2x, \tag{5.132}$$

より, $\lambda > 0$では$\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*}) < 0$より固定点$x^{(1)*}$は安定, $\mathsf{J}_{11}(x^{(2)*}) > 0$より固定点$x^{(2)*}$は不安定である. また $\lambda = 0$のときは, $\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*}) = 0$であり, xが正ならば固定点に近づくがxが負ならば固定点から離れていくためこのような固定点$x^{(1)*}$の安定性は半安定と呼ぶ.

パラメータλを負の領域から正の領域に連続的に変化させると, 固定点が存在しない状況からまず半安定な固定点が一つできた後, その固定点が二つの安定な固定点と不安定な固定点に分かれる. また安定な固定点をノード, 不安定な固定点をサドルとみなして, このような分岐をサドルノード分岐と呼ぶ. また固定点がない状況からいきなり固定点が出現することを青天の霹靂になぞらえて, サドルノード分岐はブルースカイ分岐と呼ばれることもある.

符号を入れ替えた標準形である

$$\frac{dx}{dt} = \lambda + x^2 := f_\lambda(x), \tag{5.133}$$

に関しても，同様のサドルノード分岐が発生する($O(x^3)$を無視している)．ただし，$f_\lambda(x^{(i)*}) = 0$を満たす固定点$x^{(i)*}$については，$\lambda < 0$の時は2つ存在し，$x^{(1)*} = \sqrt{-\lambda}$は不安定な固定点であり，$x^{(2)*} = -\sqrt{-\lambda}$は安定な固定点である．また$\lambda = 0$の時は固定点は1つになり$x^{(1)*} = 0$であり，$x$が負ならば固定点に近づくが$x$が正ならば固定点から離れるため半安定である．また$\lambda > 0$の時は固定点を持たない．

また分岐を直感的に理解するためにポテンシャル描像を導入することがある．つまり，

$$\frac{dx}{dt} = -\partial_x U(x), \tag{5.134}$$

と標準形をポテンシャル$U(x)$で記述するとすると，式(5.131)のサドルノード分岐の標準形は

$$U(x) = \frac{1}{3}x^3 - \lambda x + \text{const.}, \tag{5.135}$$

式(5.133)のサドルノード分岐の標準形は

$$U(x) = -\frac{1}{3}x^3 - \lambda x + \text{const.}, \tag{5.136}$$

で表現される．この時，固定点$x^{(i)*}$は$\partial_x U(x^{(i)*}) = 0$を満たすポテンシャルの極値であり，安定な固定点は$(\partial_x)^2 U(x^{(i)*}) > 0$を満たすポテンシャルの極小値である谷であり，不安定な固定点は$(\partial_x)^2 U(x^{(i)*}) < 0$を満たすポテンシャルの極大値である山になっている．例えば式(5.135)のポテンシャルを用いたサドルノード分岐の場合，パラメータλを正の値から負の値に変えていくことで，二つあったポテンシャルの山と谷が一つに合流して，極値が消失する様子を見て取ることができるだろう．

また，二つの標準形については二つのポテンシャルの式(5.135)と式(5.136)を比較すると，$x \to -x$, $\lambda \to -\lambda$とする変換によって互いに変換可能である．よって，二つの標準形は空間とパラメータの取り方を変えることで，同じ分岐の振る舞いを示すことがわかる．

5.5.3 トランスクリティカル分岐

トランスクリティカル分岐の標準形は

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^2 + O(x^3), \tag{5.137}$$

もしくは

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^2 + O(x^3), \tag{5.138}$$

で与えられる．

まずは$O(x^3)$を無視した式(5.137)のトランスクリティカル分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^2 := f_\lambda(x), \tag{5.139}$$

についてみていこう. この標準形において$f_\lambda(x^{(i)*})=0$を満たす固定点$x^{(i)*}$は$\lambda\neq 0$ならば二つ存在し, $x^{(1)*}=0$と$x^{(2)*}=\lambda$である. また$\lambda=0$ならば固定点は$x^{(1)*}=0$の一つになる. また, 安定性については

$$\mathsf{J}_{11}(x)=\partial_x f_\lambda(x)=\lambda-2x, \tag{5.140}$$

より,

$$\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*})=\lambda, \tag{5.141}$$

$$\mathsf{J}_{11}(x^{(2)*})=-\lambda, \tag{5.142}$$

となる. よって, 二つの固定点の安定性がλの値によって変わることがわかる. まず$\lambda>0$の場合は, 固定点$x^{(1)*}$は不安定, 固定点$x^{(2)*}$は安定になるのに対して, $\lambda<0$の場合は, 固定点$x^{(1)*}$は安定, 固定点$x^{(2)*}$は不安定になる. $\lambda=0$の時は固定点$x^{(1)*}$はxが正の時固定点に近づきxが負の時固定点から遠ざかるため半安定である. このようにλによって固定点の安定性が変化(トランス)する分岐であるため, トランスクリティカル分岐と呼ばれている. また, ポテンシャル描像では,

$$U(x)=\frac{1}{3}x^3-\frac{1}{2}\lambda x^2+\mathrm{const.}, \tag{5.143}$$

でかけ, この形から直感的にトランスクリティカル分岐が起こることも理解できる.

またO(x^3)を無視した式(5.138)のトランスクリティカル分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt}=\lambda x+x^2:=f_\lambda(x), \tag{5.144}$$

についても同様である. この場合も, $f_\lambda(x^{(i)*})=0$を満たす固定点$x^{(i)*}$は$\lambda\neq 0$ならば二つ存在し, $x^{(1)*}=0$と$x^{(2)*}=-\lambda$である. また$\lambda=0$ならば固定点は$x^{(1)*}=0$の一つになる. また, 安定性については

$$\mathsf{J}_{11}(x)=\partial_x f_\lambda(x)=\lambda+2x, \tag{5.145}$$

より,

$$\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*})=\lambda, \tag{5.146}$$

$$\mathsf{J}_{11}(x^{(2)*})=-\lambda, \tag{5.147}$$

となる. よって, 同様に$\lambda>0$の場合は, 固定点$x^{(1)*}$は不安定, 固定点$x^{(2)*}$は安定になるのに対して, $\lambda<0$の場合は, 固定点$x^{(1)*}$は安定, 固定点$x^{(2)*}$は不安定になる. また$\lambda=0$の時は固定点$x^{(1)*}$はxが正の時固定点から遠ざかり, xが負の時固定点に近づくため半安定である. また, ポテンシャル描像では,

$$U(x)=-\frac{1}{3}x^3-\frac{1}{2}\lambda x^2+\mathrm{const.}, \tag{5.148}$$

となる.

また二つの標準形について, 二つのポテンシャルの式(5.143)と式(5.148)を比較すると, $x\to -x$, $\lambda\to\lambda$とする変換で互いに変換可能である. よって, 二つの標準形は空間の取り方を変えることで, 同じ分岐の振る舞いを示すことがわかる.

ちなみに自己触媒反応のレート方程式は

$$\frac{d\tilde{x}_1}{dt} = k_1^+ \tilde{x}_{\mathrm{tot}} \tilde{x}_1 - (k_1^- + k_1^+)(\tilde{x}_1)^2, \tag{5.149}$$

より, $x = (k_1^- + k_1^+)\tilde{x}_1$, $\lambda = k_1^+ \tilde{x}_{\mathrm{tot}}$ という変数変換をすると, 式(5.137)のトランスクリティカル分岐の標準形になる. ただし, λは常に正の値を保つため. トランスクリティカル分岐は起きない. このように標準形でかけたとしても, 分岐が起きるパラメータが実現されるとは限らない.

5.5.4 ピッチフォーク分岐

次にピッチフォーク分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^3 + O(x^4).,\tag{5.150}$$

もしくは

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^3 + O(x^4).,\tag{5.151}$$

を考えていこう. この二つはポテンシャル描像を用いると, それぞれ

$$U(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{2}\lambda x^2 + \mathrm{const.},\tag{5.152}$$

と

$$U(x) = -\frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{2}\lambda x^2 + \mathrm{const.},\tag{5.153}$$

のポテンシャルで記述される. このポテンシャルを見るとわかるように, λやxの変換を行っても, 片方のポテンシャルからもう片方のポテンシャルへの変換が不可能である。よってこの二つの標準形は本質的に異なる分岐の振る舞いをする. この両者を区別するために前者の標準形(5.150)をスーパークリティカル(超臨界)なピッチフォーク分岐の標準形といい, 後者の標準形(5.151)をサブクリティカル(亜臨界)なピッチフォーク分岐の標準形という. また, ポテンシャルの形が$x \to -x$の変換に対して不変であることが見てとることができるだろう. よってこのピッチフォーク分岐は状態xに対する反転対称性がある系でよくみられるとされている.

まず, 前者のスーパークリティカルなピッチフォーク分岐の標準形(5.150)について考えていこう. この標準形

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x - x^3 := f_\lambda(x),\tag{5.154}$$

で$f_\lambda(x^{(i)*}) = 0$を満たす固定点$x^{(i)*}$は, まず$x^{(1)*} = 0$である. また, $\lambda > 0$の時はさらに2つ存在して, $x^{(2)*} = \sqrt{\lambda}$と$x^{(3)*} = -\sqrt{\lambda}$が固定点になる. また, 安定性については

$$\mathsf{J}_{11}(x) = \partial_x f_\lambda(x) = \lambda - 3x^2,\tag{5.155}$$

より, 固定点$x^{(1)*}$については$\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*}) = \lambda$より$\lambda < 0$の時は安定であるのに対して$\lambda > 0$では不安定になる. また, $\lambda = 0$のときは線形安定性解析の範囲では$\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*}) = 0$となってしまうが, 元の標準形から$\lambda = 0$のとき$d|x|/dt < 0$が言えるため$x^{(1)*} = 0$の固定点は安

定であると言える. また$\lambda > 0$のとき固定点$x^{(2)*}$は$\mathsf{J}_{11}(x^{(2)*}) = -2\lambda$より安定, $\lambda > 0$のとき固定点$x^{(3)*}$は$\mathsf{J}_{11}(x^{(2)*}) = -2\lambda$より安定である. よって, スーパークリティカルなピッチフォーク分岐は$\lambda < 0$のときは原点に安定な固定点が一つあるが, $\lambda > 0$となるときに原点の固定点が不安定化して, 二つの安定な固定点に分かれる. この固定点が分かれる形がいわゆるピッチフォークの形に似ているため, この分岐はピッチフォーク分岐と呼ばれている. 式(5.152)を用いたポテンシャル描像だと, $\lambda < 0$には原点が谷であるのに対して, $\lambda > 0$では原点が山になって, $x^{(2)*}$と$x^{(3)*}$に二つの谷ができるということを理解することができるだろう.

次にサブクリティカルなピッチフォーク分岐の標準形(5.151)についても考察していこう. ただし, 安定性を考えてより高次の項を加えた標準形である

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x + x^3 - x^5 := f_\lambda(x), \tag{5.156}$$

についての考察を行うこととしよう. この標準形の固定点は$x^{(1)*} = 0$と, $-1/4 < \lambda < 0$の範囲で固定点 $x^{(2)*} = \sqrt{(1-\sqrt{1+4\lambda})/2}$, $x^{(3)*} = -\sqrt{(1-\sqrt{1+4\lambda})/2}$が, $-1/4 \le \lambda$の範囲で固定点 $x^{(4)*} = \sqrt{(1+\sqrt{1+4\lambda})/2}$, $x^{(5)*} = -\sqrt{(1+\sqrt{1+4\lambda})/2}$が存在する.

$$\mathsf{J}_{11}(x) = \partial_x f_\lambda(x) = \lambda + 3x^2 - 5x^4, \tag{5.157}$$

より, $\mathsf{J}_{11}(x^{(1)*}) = \lambda$から固定点$x^{(1)*} = 0$は$\lambda < 0$で安定であり, $\lambda > 0$で不安定である. また$\lambda = 0$では, $x \simeq 0$となる原点近傍では三次の項x^3の方が五次の項$-x^5$よりも主要になり$d|x|/dt > 0$となるため不安定である. また固定点$x^{(2)*}$と$x^{(3)*}$は$-1/4 < \lambda < 0$で

$$\begin{aligned}\mathsf{J}_{11}(x^{(3)*}) &= \mathsf{J}_{11}(x^{(2)*}) \\ &= \lambda + 3\frac{1-\sqrt{1+4\lambda}}{2} - 5\frac{(1-\sqrt{1+4\lambda})^2}{4} \\ &= -(4\lambda+1) + \sqrt{1+4\lambda} \\ &> 0,\end{aligned} \tag{5.158}$$

で不安定である. また固定点$x^{(4)*}$と$x^{(5)*}$は$-1/4 < \lambda$で

$$\begin{aligned}\mathsf{J}_{11}(x^{(4)*}) &= \mathsf{J}_{11}(x^{(5)*}) \\ &= \lambda + 3\frac{1+\sqrt{1+4\lambda}}{2} - 5\frac{(1+\sqrt{1+4\lambda})^2}{4} \\ &= -(4\lambda+1) - \sqrt{1+4\lambda} \\ &< 0,\end{aligned} \tag{5.159}$$

より安定であり, また$\lambda = -1/4$で$\mathsf{J}_{11}(x^{(4)*}) = \mathsf{J}_{11}(x^{(5)*}) = 0$となっている. ここで$x^{(4)*}$の固定点に対しては$x > x^{(4)*}$で$x^{(4)*}$に近づき$x < x^{(4)*}$で$x^{(4)*}$から離れていくため, $x^{(4)*}$の固定点は半安定である. 同様に$x^{(5)*}$の固定点に対しては$x < x^{(5)*}$で$x^{(5)*}$に近づき$x > x^{(5)*}$で$x^{(5)*}$から離れていくため, $x^{(5)*}$の固定点は半安定である.

以上より, λを負の値から正の値に持って行ったときは, まずは原点の$x^{(1)*}$の安定な固定点にいたとすると, $\lambda = 0$の点でこの固定点が不安定化して, 安定な固定点の$\mathsf{J}_{11}(x^{(4)*})$もしくは$\mathsf{J}_{11}(x^{(5)*})$に漸近する. 一方で, λを正の値から負の値に近づけて行ったときは$\mathsf{J}_{11}(x^{(4)*})$もしくは$\mathsf{J}_{11}(x^{(5)*})$の安定な固定点が$\lambda = -1/4$を下回ったときに消失して, 原点の$x^{(1)*}$の安定な固定点に漸近する. このように安定な固定点の移動のタイ

ミングがパラメータλを負から正に持って行った時と, 負から正に持って行った時で異なる振る舞いを示す. このような遷移の仕方の違いを,パラメータλの変え方の履歴によって異なるという意味で, ヒステリシスがあると言われる. この分岐の振る舞いはポテンシャル

$$U(x) = \frac{1}{6}x^6 - \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{2}\lambda x^2 + \text{const.}, \tag{5.160}$$

によるポテンシャル描像を用いても理解が可能である. $\lambda < 0$では原点はポテンシャルの谷であるのに対して, $\mathsf{J}_{11}(x^{(4)*})$もしくは$\mathsf{J}_{11}(x^{(5)*})$におけるポテンシャルの谷が$\lambda > -1/4$から発生する. よってポテンシャルの谷の消滅するタイミングが$\lambda = -1/4$と$\lambda = 0$の二つあるため, 最初にどちらのポテンシャルの谷にいたかに依存した振る舞い, すなわちヒステリシスがあることがわかる.

このピッチフォーク分岐は, 物理現象においては相転移の文脈で議論されることが多い. 例えば, 相転移の文脈ではλは外場や温度などのパラメータであり、 xはマクロな系の状態を表す秩序パラメータなどに相当する. この相転移の文脈では連続的に安定な固定点が二つに分離するスーパークリティカルなピッチフォーク分岐は, 2次相転移に相当する. 一方で不連続に安定な固定点が二つに分離するサブクリティカルなピッチフォーク分岐は, 相転移の文脈では1次相転移に相当する. 水の過冷却現象など液体から冷やした時と, 固体から溶かした時で凝固点と融解点の温度が異なるというようなヒステリシスが存在することが1次相転移で見ることができるが, このヒステリシスの普遍的な理解はこのサブクリティカルなピッチフォーク分岐のヒステリシスから理解が可能である.

5.5.5 ホップ分岐

次にホップ分岐の標準形

$$\frac{dz}{dt} = (\lambda + i)z - z|z|^2 + O(|z|^4), \tag{5.161}$$

もしくは

$$\frac{dz}{dt} = (\lambda + i)z + z|z|^2 + O(|z|^4), \tag{5.162}$$

について考えよう. ここでzは実数の2次元($y_1 = x \in \mathbb{R}, y_2 = y \in \mathbb{R}$)に対して, 複素数表記$z = x + iy$を用いたものだと考えることができる. ここで, 偏角を使った変数変換$z = |r|\exp(i\theta)$を考える. ただし$|r| \in \mathbb{R}, \theta \in \mathbb{R}$と実数であり, $|r| \geq 0$である. これは$x = |r|\cos\theta$, $y = |r|\sin\theta$に相当する. この変数変換を用いると, ホップ分岐の標準形は

$$\frac{d|r|}{dt} = \lambda|r| - |r|^3 + O(|r|^4), \tag{5.163}$$
$$\frac{d\theta}{dt} = 1, \tag{5.164}$$

もしくは

$$\frac{d|r|}{dt} = \lambda|r| + |r|^3 + O(|r|^4), \tag{5.165}$$
$$\frac{d\theta}{dt} = 1, \tag{5.166}$$

となる．この変数変換を見るとわかるように，$|r|$に関する力学系は$|r|$のみで閉じており，ピッチフォーク分岐の標準形になっている．一方でθに関しては常に一定の角速度で動き続けるダイナミクスになっている．

$|r|$に関する力学系が，スーパークリティカルなピッチフォーク分岐の標準形に相当する

$$\frac{d|r|}{dt} = \lambda|r| - |r|^3 := f_\lambda(|r|) \tag{5.167}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 1, \tag{5.168}$$

をみていこう．このとき，$f_\lambda(|r|^{(i)*}) = 0$を満たす点，すなわち$|r|$に関する力学系の固定点は，$|r| \geq 0$について注意すると，$|r|^{(1)*} = 0$と，$\lambda > 0$のときに$|r|^{(2)*} = \sqrt{\lambda}$の二種類が存在する．ただし，$|r|^{(1)*} = 0$は$dz/dt = 0$となるので$z$に関する力学系でも固定点である一方で，$\lambda > 0$での$|r|^{(2)*} = \sqrt{\lambda}$は$dz/dt \neq 0$であり，一定の角速度1で回転し続けるので，$z$に関する力学系では固定点ではないことに注意したい．またスーパークリティカルなピッチフォーク分岐の標準形と同様の議論により，

$$\mathsf{J}_{11}(|r|) = \partial_{|r|} f_\lambda(|r|) = \lambda - 3|r|^2, \tag{5.169}$$

より，固定点$|r|^{(1)*}$については$f_\lambda(|r|^{(1)*}) = \lambda$であるので，$\lambda < 0$では安定な固定点であり，また$\lambda = 0$でも$d|r|/dt < 0$より安定な固定点であるのに対し，$\lambda > 0$では不安定な固定点になる．一方で，固定点$|r|^{(2)*}$については$f_\lambda(|r|^{(2)*}) = -2\lambda$なので，$\lambda > 0$で安定な固定点である．よって，$\lambda$を負の値から正の値に動かすとすると，$\lambda \leq 0$では$|r| = 0$の安定な固定点である原点で止まっており二次元平面では$x = y = 0$の原点にいたものは，$\lambda > 0$では$|r| = \sqrt{\lambda}$かつ$d\theta/dt = 1$の回転するモード，すなわち$x = \sqrt{\lambda}\cos(t + \theta_0)$, $y = \sqrt{\lambda}\sin(t + \theta_0)$のサイクルが安定化する．ただし$\theta_0$は定数である．$x = \sqrt{\lambda}\cos(t + \theta_0)$, $y = \sqrt{\lambda}\sin(t + \theta_0)$のような相空間上の閉じたサイクルの軌跡はリミットサイクルと呼ばれており，このホップ分岐はこのようなリミットサイクルが発生する分岐として知られている．特にスーパークリティカルなピッチフォーク分岐の標準形に相当するホップ分岐は，スーパークリティカルなホップ分岐と呼ばれている．

同様に

$$\frac{d|r|}{dt} = \lambda|r| + |r|^3 + O(|r|^4) \tag{5.170}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 1, \tag{5.171}$$

の標準形で表されるホップ分岐をサブクリティカルなホップ分岐という．この場合はサブクリティカルなピッチフォーク分岐と同様に

$$\frac{d|r|}{dt} = \lambda|r| + |r|^3 - |r|^5 := f_\lambda(|r|), \tag{5.172}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 1, \tag{5.173}$$

の形を用いて考えることが多い．zの力学系として書き直すとこれは，

$$\frac{dz}{dt} = (\lambda + i)z + z|z|^2 - z|z|^4, \tag{5.174}$$

に相当する．この場合は$|r|$に関する力学系として$f_\lambda(|r|^{(i)*}) = 0$を満たす固定点は，$|r| \geq 0$に注意して，$|r|^{(1)*} = 0$, $-1/4 < \lambda < 0$で$|r|^{(2)*} = \sqrt{(1 - \sqrt{1 + 4\lambda})/2}$, $-1/4 \leq$

λで$|r|^{(3)*} = \sqrt{(1+\sqrt{1+4\lambda})/2}$の三つが存在する. また安定性についてはサブクリティカルなピッチフォーク分岐と同様に, $|r|^{(1)*}$は$\lambda < 0$で安定かつ$\lambda \geq 0$で不安定になり, $|r|^{(2)*}$は不安定であり, $|r|^{(3)*}$は$\lambda = -1/4$で半安定かつ$\lambda > -1/4$で安定な固定点である. このためλを負の値から正の値に持って行った時には固定点である原点$|r|^{(1)*}$にいたものが$\lambda = 0$で不安定化して,$|r|^{(3)*}$の半径を持つリミットサイクルが発生するが, λを正の値から負の値に持って行った時は$|r|^{(3)*}$の半径を持つリミットサイクルが$\lambda < -1/4$となった時点で消失して, 安定な固定点の原点$|r|^{(1)*}$にうつるというヒステリシスのある振る舞いをみせる.

参考文献

[1] Kohei Yoshimura, Artemy Kolchinsky, Andreas Dechant, and Sosuke Ito. Geometrical approach to excess/housekeeping entropy production in discrete systems. *arXiv preprint arXiv:2205.15227*, 2022.

[2] Sosuke Ito. Geometric thermodynamics for the fokker-planck equation: Stochastic thermodynamic links between information geometry and optimal transport. *arXiv preprint arXiv:2209.00527*, 2022.

[3] Jürgen Schnakenberg. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems. *Reviews of Modern physics*, 48(4):571, 1976.

[4] Nicolaas Godfried Van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*, volume 1. Elsevier, 1992.

[5] Christopher Jarzynski. Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem. *Journal of Statistical Physics*, 98(1):77–102, 2000.

[6] Finn V Jensen and Thomas Dyhre Nielsen. *Bayesian networks and decision graphs*, volume 2. Springer, 2007.

[7] Hannes Risken. Fokker-planck equation. In *The Fokker-Planck Equation*, pages 63–95. Springer, 1996.

[8] Thomas M Cover. *Elements of information theory.* John Wiley & Sons, 1999.

[9] Shun-ichi Amari. *Information geometry and its applications*, volume 194. Springer, 2016.

[10] Kohei Yoshimura and Sosuke Ito. Information geometric inequalities of chemical thermodynamics. *Physical Review Research*, 3(1):013175, 2021.

[11] Artemy Kolchinsky, Andreas Dechant, Kohei Yoshimura, and Sosuke Ito. Information geometry of excess and housekeeping entropy production. *arXiv preprint arXiv:2206.14599*, 2022.

[12] Steven H Strogatz. *Nonlinear dynamics and chaos with student solutions manual: With applications to physics, biology, chemistry, and engineering.* CRC press, 2018.