非平衡科学: 授業ノート

伊藤 創祐
(Dated: March 5, 2020)

このノートは 2019 年度に東京大学で行った学部 4 年生/大学院生向けの授業「非平衡科学」に関するノートです. 誤りや不明点を発見した時は, 伊藤 (sosuke.ito@ubi.s.u-tokyo.ac.jp) までおしらせください.

Contents

0. 導入

0.1 非平衡科学とは

「非平衡科学」といったときに, まず「非平衡 (non-equilibrium)」という言葉を定義する必要がある. この「非平衡」という言葉は人によって捉えている範囲が異なるため, 教科書によって定義はまちまちであったりする. さらにややこしいことに, 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「非平衡」の数学的な定式化が異なったりする.

しかしながら, もっとも素朴な出発点は (古典の) 統計力学であると私は考えている. 他の出発点での「非平衡」も, 統計力学における対応物を考えることで理解が可能であるため, 統計力学から出発するのは教育的だろうから, この講義では古典の非平衡統計力学を主に扱う.

さて, 統計力学的に「非平衡」という言葉を定義する場合には, 統計力学における平衡状態 (equilibrium state) の定義に立ち返る必要がある. 統計力学においては, 「系 $\mathcal{X}$ が平衡状態である」という言葉は, 系 $\mathcal{X}$ の状態に関する確率変数 X の微視的状態 x の分布 $p_X(x)$ が, 時間に依存しないカノニカル分布 (canonical distribution) $p_X^{\rm can}(x)$ によって特徴付けられ, 分布 $p_X(x)$ で期待値が計算できるマクロな観測量 (全エネルギー, 磁化, ...etc.) が時間変化しないことを意味する. よって分布 $p_X(x)$ が時間 t に依存しないカノニカル分布であれば平衡であり, 時間に依存しない非カノニカル分布もしくは時間に依存する場合は非平衡である.

言葉で説明するとややこしいので, 数式でこの主張を書き直そう. 分布 $p_X(x)$ は確率であるため, 規格化

$$\sum_x p_X(x) = 1, \tag{1}$$

と非負性

$$p_X(x) \geq 0, \tag{2}$$

を満たしているとする. ここで,

$$\frac{d}{dt} p_X(x) = 0, \tag{3}$$

かつ

$$p_X(x) = p_X^{\rm can}(x), \tag{4}$$

ならば, 「系 $\mathcal{X}$ は平衡」と呼んで差し支えないだろう. また, マクロな観測量はミクロな状態の関数 $r(x)$ の期待値 $\langle r \rangle = \sum_x r(x) p_X(x)$ で与えられ, 平衡であればこれは時間変化しない ($d\langle r \rangle / dt = 0$).

すでに統計力学の授業で習っているように, カノニカル分布といっても状況設定によって様々なものがある. 孤立系の場合はミクロカノニカル分布, (単一の) 熱浴に接している場合は単なるカノニカル分布, 粒子浴と (単一の) 熱浴両方に接しているときはグランドカノニカル分布などと呼ばれる.

今回の授業では (単一の) 熱浴の存在を暗に仮定して議論をする, よって, カノニカル分布と言ったときはカノニカル分布もしくはグランドカノニカル分布とする. すなわち熱浴の逆温度 β と, 微視的状態 x のエネルギー (もしくはエネルギーと化学ポテンシャルの和) で与えられる関数 $E_X(x)$ を用いて

$$p_X^{\rm can}(x) = \frac{\exp(-\beta E_X(x))}{\sum_x \exp(-\beta E_X(x))}, \tag{5}$$

とかけるものをカノニカル分布とする.

では,

$$\frac{d}{dt} p_X(x) = 0, \tag{6}$$

であるが, 分布がカノニカル分布で与えられないときの状態は何と呼ぶのが適切であろうか. 式 (6) を満たす時間変化しない分布は定常分布 (stationary distribution) と呼ばれるため, この状態を定常状態 (stationary state, steady state) とよぶ.

平衡状態も式 (6) を満たすので, 平衡状態は定常状態の一種であるともいえる. また, 定常かつ分布がカノニカルで与えられないときは特に非平衡定常状態 (nonequilibrium stationary state, steady state) という. 分野によってはこの非平

衡定常状態も「平衡」と呼ぶケースが散見されるが, 非平衡の研究をする上ではこの両者のクラスの性質は異なるため区別を行うのが普通である.

つまり, 非平衡の科学といったときに二種類の流儀がありうることがわかるだろう. すなわち非平衡定常状態の科学と, 非定常における科学である. 前者は静的な非カノニカル分布の科学であり, 後者は分布のダイナミクスの科学ということもできる. しかしながら, 前者の静的な非カノニカル分布を議論する場合も, ある種の確率のダイナミクスから出発した上でその定常分布を求めるという議論の流れがしばしば便利であるため, 多くの研究ではダイナミクスを考慮する. よって非平衡科学というのは, ダイナミクスを含んだ統計力学に関する分野であると言っても過言ではないと思う.

この授業では前半に確率のダイナミクスの話として確率過程を, 後半に一般の物理量のダイナミクスとして力学系の話を扱う. この二つの概念は決して相異なるものではなく, むしろ相補的なものであるということが今回の授業で伝えられれば幸いである. また, 確率のダイナミクスを考える際に, 情報理論の数学に頼ることでクリアな定式化や別の視点が与えられることがある. よって, この講義では情報理論についても一部取り扱うことにする.

1.1 確率のダイナミクス

では, ここからは確率のダイナミクスに着目して, 「平衡」と「非平衡」の違いを調べていこう. 確率のダイナミクスは確率過程 (stochastic process) と呼ばれる過程で記述される. 2 節以降で確率過程がなぜこの形で定式化できるかを説明するが, 今回は天下り的にマスター方程式と呼ばれるクラスの確率のダイナミクスを導入していこう.

今回は考察する (線形な) マスター方程式 (master equation) は現在の確率分布に線形な形で依存する次のようなものである

$$\frac{d}{dt}p_X(x) = \sum_{x'} W(x|x')p_X(x'). \tag{7}$$

特に $p_X(x)$ は時間に依存しているので, その依存性を陽に書くために $p_X(x) = p(x;t)$ と表記することにする. $W(x,x')$ が時間 t に依存するケースも考えて,

$$\frac{d}{dt}p(x;t) = \sum_{x'} W(x|x';t)p(x';t), \tag{8}$$

と表記し直すことにしよう. ここで, $W(x,x')$ は遷移レート (transition rate) と呼ばれる.

まず, 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. マスター方程式を微小時間 dt を用いて離散化した記述で書くと次のような形になる,

$$p(x;t+dt) - p(x;t) = \sum_{x'} W(x|x';t)p(x';t)dt. \tag{9}$$

まずはここに確率の規格化条件 $\sum_x p(x;t+dt) = \sum_x p(x;t) = 1$ を用いることで,

$$\sum_x \sum_{x'} W(x|x';t)p(x';t)dt = 0, \tag{10}$$

が得られる. 任意の分布 $p(x;t)$ に対して, この式 (10) が満たされなければならないので, 例えば, $p(x';t) = 1$ かつ $p(y;t) = 0$ $(x' \neq y)$ の分布を考えることで, 遷移レート $W(x,x')$ の性質として

$$\sum_x W(x|x';t) = 0, \tag{11}$$

が満たされていなければならないことがわかる.

次に確率の非負性 $p(x;t+dt) \geq 0$, $p(x;t) \geq 0$ を用いることで,

$$p(x;t+dt) = \sum_{x'} \left(\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt\right) p(x';t) \geq 0 \tag{12}$$

とかけることにより ($\delta_{xx'}$ はクロネッカーのデルタ), $x \neq x'$ で遷移レート $W(x,x')$ は非負

$$W(x|x';t) \geq 0 \tag{13}$$

でなければならない.

これらの遷移確率の条件を用いることで, 別のマスター方程式の表現を得ることができる. 式 (10) の条件を

$$W(x|x;t) = -\sum_{x'|x' \neq x} W(x'|x;t), \tag{14}$$

と書き直すことで, マスター方程式は

$$\frac{d}{dt}p_X(x) = \sum_{x'|x \neq x'} \left[W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t)\right]. \tag{15}$$

とかきなおせる. 実は $x = x'$ で右辺の寄与は 0 であるため, 和の範囲を変更して

$$\frac{d}{dt}p(x;t) = \sum_{x'} \left[W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t)\right]. \tag{16}$$

としてもよい.

1.2 確率の流れ

式 (16) によるマスター方程式の意味を考えていこう． 時刻 t でのマスター方程式の状態 x の確率の増加率は $\sum_{x'} W(x|x';t)p(x';t)$ の項で, 減少率は $\sum_{x'} W(x'|x;t)p(x;t)$ で与えられることがわかる.

和を取る前の項 $W(x|x';t)p(x';t)$ の意味を解釈するには, 例えば $p(x';t)=1$ かつ $p(y;t)=0$ $(x'\neq y)$ のような分布の場合を考えればわかりやすい. このとき増加率の $W(x|x';t)p(x';t)$ は状態 x' から x に流れ込んだ確率の流れの影響だとみなせる. また同様に $p(x;t)=1$ かつ $p(y;t)=0$ $(x\neq y)$ のような分布の場合を考えれば, 減少率の $W(x'|x;t)p(x;t)$ は状態 x から x' に流れ込んだ影響だとみなせる.

特に流入と流出を同時に扱うことで

$$J(x|x';t) = W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t), \tag{17}$$

によって状態 x' から x に実質流れた確率の量が計算できる. この量を特に, 確率の流れ (flux, flow) と呼ぶことにしよう. この確率の流れを用いてマスター方程式を書き直すと,

$$\frac{d}{dt}p(x;t) = \sum_{x'} J(x|x';t). \tag{18}$$

このような確率の流れの描像が正当化されるのは, もとはといえば確率の規格化による保存則 $(d[\sum_x p(x;t)]/dt = 0)$ があるからである. 勘のいい読者ならこれが連続の式 (equation of continuity) に相当しそうなことがわかるだろうが, 連続の式の表記にするには状態間 (x,x') に空間的な構造を入れなければいけない. なので, その話は Fokker-Planck 方程式と呼ばれるマスター方程式の一種を説明するまで少し待ってもらいたい.

1.3 定常状態/非定常状態と流れ

ではこのマスター方程式を用いて, 最初に述べた定常状態/非定常状態の意味を考え直していこう. まず非定常状態の条件 $dp(x;t)/dt \neq 0$ は,

$$\sum_{x'} J(x|x';t) \neq 0, \tag{19}$$

のように記述できる. すなわち, 状態 x に別の状態から流れ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.

次に定常状態の条件を考えていこう. 定常状態の条件は任意の時間 t, x で

$$\sum_{x'} J(x|x';t) = 0, \tag{20}$$

が成り立つことを意味する. このとき分布 $p(x;t)$ は時間に寄らないので, $p(x;t) = p^{\mathrm{ss}}(x)$ と書き, この分布を定常分布 (stationary distribution) という. つまり, 定常状態の条件は流れが確率の流れの総和が釣り合っていることとみなすことができる.

特に遷移レートが時間に依存しない $(W(x|x';t) = W(x|x')$ とかく$)$ ときには, 定常状態の流れは $J^{\mathrm{ss}}(x|x') = W(x|x')p^{\mathrm{ss}}(x') - W(x'|x)p^{\mathrm{ss}}(x)$ と t の依存性がない形でかけるため, 定常状態の条件は

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{ss}}(x|x') = 0, \tag{21}$$

と表記できる.

1.4 平衡/非平衡と流れ

では, 次に定常状態の中でも, 式 (21) を満たす特別な場合として, 任意の x, x' のペアで全ての流れが存在しない場合

$$J^{\mathrm{ss}}(x|x') = 0, \tag{22}$$

を考えよう. これは書き直すと

$$W(x|x')p^{\mathrm{ss}}(x') = W(x'|x)p^{\mathrm{ss}}(x), \tag{23}$$

と書ける. この式を詳細釣り合いの条件 (detailed balance condition) と呼ぶ. これは実は平衡状態の条件の別の表現になっている. (マスター方程式から話を出発する場合, この条件を平衡の定義とみなしてもよい.) その理由をみていこう.

詳細釣り合いの条件が成り立つとき,

$$\frac{p^{\mathrm{ss}}(x')}{p^{\mathrm{ss}}(x)} = \frac{W(x'|x)}{W(x|x')}, \tag{24}$$

とかけることより, 遷移レートの比 $W(x'|x)/W(x|x')$ は状態 x に関するなんらかの関数 $a(x)$ の比をもちいて, $W(x'|x)/W(x|x') = a(x')/a(x)$ と書けることがわかる. よって定常分布は, 規格化条件 $\sum_{x'} p^{\mathrm{ss}}(x') = 1$ を用いると,

$$1 = \sum_{x'} p^{\mathrm{ss}}(x') = \sum_{x'} \exp(-\ln a(x) + \ln a(x'))p^{\mathrm{ss}}(x), \tag{25}$$

より,

$$p^{\mathrm{ss}}(x) = \frac{\exp(\ln a(x))}{\sum_{x'} \exp(\ln a(x'))}, \tag{26}$$

の形で与えられることがわかる. ここからは解釈の話になるが, もしも平衡状態の条件を詳細釣り合いの条件で与えたとしたら, $\ln a(x) = -\beta E(x)$ と置くことで、カノニカル分布が再現できる.

$$p^{\mathrm{ss}}(x) = \frac{\exp(-\beta E(x))}{\sum_{x'} \exp(-\beta E(x'))}, \tag{27}$$

また, 詳細釣り合いの条件は「至る所で確率の流れが存在しない」ことを意味しているので, 平衡状態の定義としては尤もらしい. また, この平衡の条件を詳細釣り合いの条件で与える場合, 遷移確率の比は

$$\frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \exp(\beta(E(x) - E(x'))), \tag{28}$$

で与えられ, エネルギー (や化学ポテンシャル）である $E(x)$ が高いところから低いところへ行くときの遷移レートは, 低いところから高いところへ行くときよりも起きやすいという結論が得られる. この結論は, 熱浴と接触してエネルギーが交換可能な系の確率ダイナミクスとしては尤もらしい.

しかしながら, 説明としてはかなり片手落ちである. もしこれ以上の理解を求めるのであれば, もっとミクロなところからの正当化が必要であろう. それは授業の範囲を逸脱するので, もし興味があったら detailed fluctuation theorem の Hamilton 系での証明 [Jarzynski, C. (2000). Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem. Journal of Statistical Physics, 98(1-2), 77-102.] などを参考にしてほしい.

1.5 非平衡定常分布

また, 当然の疑問として詳細釣り合いを満たさない非平衡定常分布に関して, カノニカル分布のような一般的な表現は存在するのか, というのが思い浮かぶ. これは実際に存在する. 定常分布の条件

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{ss}}(x|x') = 0, \tag{29}$$

を, 電気回路の Kirchhoff の第一法則 (各ノードに流れる定常電流の総和は釣り合っている) と同等のものだと考えるアナロジーから出発して, Kirchhoff の行列木定理 (matrix-tree theorem) の一般化を用いて定常分布を計算する表現というものがある. たとえば論文 [Schnakenberg, J. (1976). Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems. Reviews of Modern physics, 48(4), 571.] にはその表記が書かれているので, 興味があったら参考にするとよい.

また, この電流のアナロジーは, 確率過程を理解する上で有用である. 勘がいい読者なら, ここで電圧や, 電圧と電流の積である電力の対応物が気になると思う. この対応物は実際にあり, 確率過程で記述される系の熱力学第二法則を理解する上で重要な役割を果たす. この話は確率過程を定式化したら, 戻ってきて説明しようと思う.

2. 確率過程

2.1 同時確率分布, 条件付き確率, 周辺化

ここまでで平衡/非平衡を理解するのに当たって, 確率過程の理解が重要であったことがわかったと思う. では, 先ほど天下り的に導入したマスター方程式がどのように正当化されるのかをここで議論をしていこう. より詳しい内容を理解したい場合は, [Van Kampen, Nicolaas Godfried. Stochastic processes in physics and chemistry. Vol. 1. Elsevier, 1992.] を読むことをお勧めする. 兎にも角にも, まずは確率の性質をおさらいする.

まず, 確率変数 $X_1, \ldots, X_n$ に関する同時確率分布を $p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n)$ と書こう. ここで $x_1, \ldots, x_n$ は各確率変数の状態に対応する. この同時確率分布は規格化

$$\sum_{x_1,\ldots,x_n} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) = 1, \tag{30}$$

と非負性

$$p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) \geq 0, \tag{31}$$

を満たすとする. この同時確率分布について全ての状態にに関して和を取らないことで, 周辺化ができる. すなわち, $m < n$ 以降の和をとることで

$$p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m) = \sum_{x_{m+1},\ldots,x_n} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n), \tag{32}$$

とすれば, これは同時確率分布の性質

$$\sum_{x_1,\ldots,x_m} p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m) = \sum_{x_1,\ldots,x_n} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) = 1, \tag{33}$$

$$p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m) = \sum_{x_{m+1},\ldots,x_n} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) \geq 0, \tag{34}$$

を満たす.

また条件付き確率を次のように定義する.

$$p_{X_{m+1},\ldots,X_n|X_1,\ldots,X_m}(x_{m+1}, \ldots, x_n|x_1, \ldots, x_m) = \frac{p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n)}{p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m)}, \tag{35}$$

すると, これは次のような規格化の性質

$$\sum_{x_{m+1},\ldots,x_n} p_{X_{m+1},\ldots,X_n|X_1,\ldots,X_m}(x_{m+1}, \ldots, x_n|x_1, \ldots, x_m) = \frac{\sum_{x_{m+1},\ldots,x_n} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n)}{p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m)} = 1, \tag{36}$$

と非負性

$$p_{X_{m+1},\ldots,X_n|X_1,\ldots,X_m}(x_{m+1}, \ldots, x_n|x_1, \ldots, x_m) = \frac{p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n)}{p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m)} \geq 0, \tag{37}$$

を持っていることがわかる. また, 条件付き確率に対しても周辺化ができる. すなわち,

$$\begin{aligned}\sum_{x_{m+1},\ldots,x_l} p_{X_{m+1},\ldots,X_n|X_1,\ldots,X_m}(x_{m+1}, \ldots, x_n|x_1, \ldots, x_m) &= \frac{\sum_{x_{m+1},\ldots,x_l} p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n)}{p_{X_1,\ldots,X_m}(x_1, \ldots, x_m)} \\ &= p_{X_{l+1},\ldots,X_n|X_1,\ldots,X_m}(x_{l+1}, \ldots, x_n|x_1, \ldots, x_m)\end{aligned} \tag{38}$$

のように, 和をとると $\{X_{m+1}, \ldots, X_l\}$ を消すことができる.

また, 条件付き確率の定義を使うことで, 確率の chain rule と呼ばれる分解ができる. これは

$$p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1, \ldots, x_n) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_1,\ldots,X_{k-1}}(x_k|x_1, \ldots, x_{k-1}) p_{X_1}(x_1) \tag{39}$$

のようにかける.

また, 条件付き確率の定義そのものであるが,

$$p_{X_1|X_2}(x_1|x_2) = \frac{p_{X_2|X_1}(x_2|x_1)p_{X_1}(x_1)}{p_{X_2}(x_2)} = \frac{p_{X_2|X_1}(x_2|x_1)p_{X_1}(x_1)}{\sum_{x_1} p_{X_2|X_1}(x_2|x_1)p_{X_1}(x_1)} \tag{40}$$

を歴史的な経緯から, ベイズルール (Bayes' rule) もしくはベイズの定理という. これを定理というのは, 確率論が整理されていなかった頃の名残だろうと思う.

ただし, 右辺の分布になんらかの仮定を入れて左辺を推定することがよく行われ, それはベイズ推定と言われる.

2.2 Markov 連鎖

今, 条件付き確率

$$p_{X_k|X_1,\dots,X_{k-1}}(x_k|x_1,\dots,x_{k-1}) \tag{41}$$

を考える. これは, 一般には $\{x_1,\dots,x_{k-1}\}$ に依存する X_k の条件付き確率である. この条件付き確率が x_{k-1} のみに依存する X_k の条件付き確率

$$p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1}) \tag{42}$$

と一致する状況

$$p_{X_k|X_1,\dots,X_{k-1}}(x_k|x_1,\dots,x_{k-1}) = p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1}) \tag{43}$$

を考える. このとき, 確率の chain rule は

$$p_{X_1,\dots,X_n}(x_1,\dots,x_n) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1})p_{X_1}(x_1) \tag{44}$$

のようにかける. これを Markov 連鎖 (Markov chain) とよぶ. このとき, 適当な 3 点 $i<j<k$ をとってきても

$$p_{X_i,X_j,X_k}(x_i,x_j,x_k) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i) \tag{45}$$

と Markov 連鎖になっていることが確かめられる.

まず $p_{X_i,X_j}(x_i,x_j) = p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i)$ は常に成り立つ (逆に, 2 点だけなら単なる恒等式なので, Markov 連鎖を考えるときは最低限 3 点を考える必要がある) ので,

$$p_{X_k|X_i,X_j}(x_k|x_i,x_j) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j) \tag{46}$$

であることを示せば良い. 次に $p_{X_k|X_i,X_j}(x_k|x_i,x_j) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)$ は, $p_{X_{j+1},\dots,X_k|X_i,X_j}(x_{j+1},\dots,x_k|x_i,x_j) = p_{X_{j+1},\dots,X_k|X_j}(x_{j+1},\dots,x_k|x_j)$ を示せれば, 両辺で $\{x_{j+1},\dots,x_{k-1}\}$ について和を取ることで条件付き確率に関する周辺かから示せる. 計算をやってみよう.

$$\begin{aligned}
&p_{X_{j+1},\dots,X_k|X_i,X_j}(x_{j+1},\dots,x_k|x_i,x_j) \qquad (47)\\
&= \frac{\sum_{x_1,\dots,x_{i-1},x_{i+1},\dots,x_{j-1}} p_{X_{j+1},\dots,X_k|X_1,\dots,X_j}(x_{j+1},\dots,x_k|x_1,\dots,x_j)p_{X_1,\dots,X_j}(x_1,\dots,x_j)}{\sum_{x_1,\dots,x_{i-1},x_{i+1},\dots,x_{j-1}} p_{X_1,\dots,X_j}(x_1,\dots,x_j)}\\
&= \frac{\prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}) \sum_{x_1,\dots,x_{i-1},x_{i+1},\dots,x_{j-1}} p_{X_1,\dots,X_j}(x_1,\dots,x_j)}{\sum_{x_1,\dots,x_{i-1},x_{i+1},\dots,x_{j-1}} p_{X_1,\dots,X_j}(x_1,\dots,x_j)}\\
&= \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}), \qquad (48)
\end{aligned}$$

同様に,

$$
\begin{aligned}
&p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_j) \qquad (49)\\
&= \frac{\sum_{x_1,\ldots,x_{j-1}} p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_1,\ldots,X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_1,\ldots,x_j)p_{X_1,\ldots,X_j}(x_1,\ldots,x_j)}{\sum_{x_1,\ldots,x_{j-1}} p_{X_1,\ldots,X_j}(x_1,\ldots,x_j)}\\
&= \frac{\prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}) \sum_{x_1,\ldots,x_{j-1}} p_{X_1,\ldots,X_j}(x_1,\ldots,x_j)}{\sum_{x_1,\ldots,x_{j-1}} p_{X_1,\ldots,X_j}(x_1,\ldots,x_j)}\\
&= \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}), \qquad (50)
\end{aligned}
$$

のように計算でき,

$$
p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_j) = \prod_{k'=j+1}^{k} p_{X_{k'}|X_{k'-1}}(x_{k'}|x_{k'-1}) = p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_i,X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_i,x_j), \qquad (51)
$$

となる. この結果を使って, ようやく

$$
\begin{aligned}
p_{X_k|X_i,X_j}(x_k|x_i,x_j) &= \sum_{x_{j+1},\ldots,x_{k-1}} p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_i,X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_i,x_j)\\
&= \sum_{x_{j+1},\ldots,x_{k-1}} p_{X_{j+1},\ldots,X_k|X_j}(x_{j+1},\ldots,x_k|x_j)\\
&= p_{X_k|X_j}(x_k|x_j), \qquad (52)
\end{aligned}
$$

と式 (45) の Markov 連鎖が成り立つことが言えた.

このように, 条件付き確率関連の計算はちゃんとやろうとすると面倒くさいが, いい加減にやってしまうと簡単に間違えうる. どうにかシステマティックにやる方法がないのだろうか, というのを考えるのは非常に自然な発想だろう. 実際, 条件付き確率の依存性が込み入った時に, 周辺化を考えるのはものすごく骨が折れる.

そこでグラフィカルにやるツールが開発された. それをベイジアンネットワークもしくはグラフィカルモデルという. これは, $\{X_1,\ldots,X_{k-1}\}$ の部分集合 $\mathrm{pa}(X_k)$ (対応する $\{x_1,\ldots,x_{k-1}\}$ の部分集合は $\mathrm{pa}(x_k)$) として,

$$
p_{X_k|X_1,\ldots,X_{k-1}}(x_k|x_1,\ldots,x_{k-1}) = p_{X_k|\mathrm{pa}(X_k)}(x_k|\mathrm{pa}(x_k)) \qquad (53)
$$

が成り立つ時に (Markov 連鎖の時は $\mathrm{pa}(X_k) = x_{k-1}$), この $\mathrm{pa}(X_k)$ の影響をグラフ表現してしまうことで, 周辺化諸々の操作を全部グラフの操作に焼き直してしまうのである. そうすると, グラフの操作のルールさえゲーム的に覚えてしまえば, あとは諸々の操作はいい加減にやっても間違えなくなる. これは非常に嬉しい. しかもこれは単なる人間の計算のテクニックかと思いきや, 実際にコンピュータをつかって周辺化諸々を実行する時にも, まずグラフの操作をすることで計算量を減らせたり, 適当な仮定を置いたらとても計算が簡単になったりする. コンピュータ様ですら楽をしたがるわけで, いわんや人間をや, である. 興味がある場合は [Jensen, F. V. (1996). An introduction to Bayesian networks (Vol. 210, pp. 1-178). London: UCL press.] を読むといい.

2.3 Chapman-Kolmogorov 方程式

今, $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$ という時間を入れて, 時刻 t_k の系の状態の確率変数を X_k としよう.
また Markov 連鎖

$$
p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1,\ldots,x_n) = \prod_{k=2}^{n} p_{X_k|X_{k-1}}(x_k|x_{k-1})p_{X_1}(x_1) \qquad (54)
$$

が成立する状況を考える. 時間が入っているので確率過程の一種だと思えるので, この確率過程を Markov 過程とよぶ.

このとき, $t_i < t_j < t_k$ に対して

$$
p_{X_i,X_j,X_k}(x_i,x_j,x_k) = p_{X_k|X_j}(x_k|x_j)p_{X_j|X_i}(x_j|x_i)p_{X_i}(x_i) \qquad (55)
$$

が成り立つことを我々は知っている. この式に対して, x_j で和をとり, 両辺を $p_{X_i}(x_i)$ でわると

$$p_{X_k|X_i}(x_k|x_i) = \sum_{x_j} p_{X_k|X_j}(x_k|x_j) p_{X_j|X_i}(x_j|x_i) \tag{56}$$

となる. この式を Chapman-Kolmogorov 方程式とよぶ.

よく $p_{X_k|X_j}(x_k|x_j) = P(x_3,t_3|x_2,t_2)$, $p_{X_j|X_i}(x_j|x_i) = P(x_2,t_2|x_1,t_1)$, $p_{X_k|X_i}(x_k|x_i) = P(x_3,t_3|x_1,t_1)$ と書いて, x_2 が連続量だと思って

$$P(x_3,t_3|x_1,t_1) = \int dx_2 P(x_3,t_3|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_1,t_1) \tag{57}$$

と書いたりもする. こちらの表記の方が i とか j とか k とかで混乱しないので, しばらくはこの表記で議論を進めていく.

この Chapman-Kolmogorov 方程式は Markov 過程のときに満たす式であり, $t_1 < t_2 < t_3$ を満たす任意の t_2 で成り立つ. これは実は積分方程式の一種であり, このまま扱うよりも微分方程式の形に直した方が扱いやすい.

勘のいい人はピンときただろうが, Chapman-Kolmogorov 方程式に対応する微分方程式が実は master 方程式である. つまり, Markov 過程のときには master 方程式による確率過程の記述が正当化される. このことを次に見ていこう.

2.4 master 方程式

Chapman-Kolmogorov 方程式

$$P(x_3,t_3|x_1,t_1) = \int dx_2 P(x_3,t_3|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_1,t_1) \tag{58}$$

から出発する. 和が積分になっているのは x_2 が連続量であることを仮定して話を進めていくが, 別に離散でも成り立つので適宜読み替えて良い (積分 $\int dx_2$ を $\sum_{x_2}$ にデルタ関数をクロネッカーのデルタにすればいい),

まず t_2 は $t_1 < t_2 < t_3$ を満たせばいいので, $t_3 = t_2 + dt$ と, t_3 の微小時間 $dt \ll 1$ 前の時刻で与えられる t_2 を採用する. すると,

$$P(x_3,t_3|x_2,t_2) = P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) \tag{59}$$

と形式的に書けるが, まず $dt \to 0$ の極限で $\lim_{dt\to 0} P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = \delta(x_3-x_2)$ であるべきである. なぜならば $\lim_{dt\to 0} P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = \delta(x_3-x_2)$ の式の意味を考えると, 「t_2 のときに x_2 の状態のとき, t_2 のとき x_3 の確率は何か」という問いに対して, 「$x_3 = x_2$ のときだけ値をもち, $x_3 \neq x_2$ ならば確率 0 であり, 確率の規格化を満たしている必要もある」という答えを返していることに相当するからである. この答えは確率の意味的には尤もである.

よって

$$P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = \delta(x_3-x_2) + O(dt). \tag{60}$$

とランダウの記号 O を用いて 1 のオーダーまで書くことができる.

次に dt のオーダーの項を考える. このオーダーの入る寄与を, デルタ関数にかかる部分とそれ以外を形式的にいれて次のようにかく.

$$P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = (1+W(x_2|x_2;t_2)dt)\delta(x_3-x_2) + W(x_3|x_2;t_2)dt + O(dt^2). \tag{61}$$

実は, ここでは master 方程式との対応がわかるようにそれぞれの寄与を $W(x_2|x_2;t_2)$ と $W(x_3|x_2;t_2)$ と書いている. 確率の規格化条件

$$\int dx_3 P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = 1 \tag{62}$$

を満たすためには

$$\int dx_3 P(x_3,t_2+dt|x_2,t_2) = 1 + W(x_2|x_2;t_2)dt + \int dx_3 W(x_3|x_2;t_2)dt = 1 \tag{63}$$

より,

$$W(x_2|x_2;t_2) = -\int dx_3 W(x_3|x_2;t_2) \tag{64}$$

が条件として課される.

さてオーダー dt までのこの式を Chapman-Kolmogorov 方程式に代入すると,

$$P(x_3,t_2+dt|x_1,t_1) = \int dx_2[(1+W(x_2|x_2;t_2)dt)\delta(x_3-x_2)+W(x_3|x_2;t_2)dt]P(x_2,t_2|x_1,t_1) \tag{65}$$

$$= P(x_3,t_2|x_1,t_1)+W(x_3|x_3;t_2)P(x_3,t_2|x_1,t_1)dt+\int dx_2 W(x_3|x_2;t_2)P(x_2,t_2|x_1,t_1) \tag{66}$$

を書き直して.

$$\frac{P(x_3,t_2+dt|x_1,t_1)-P(x_3,t_2|x_1,t_1)}{dt} = \int dx_2\left[W(x_3|x_2;t_2)P(x_2,t_2|x_1,t_1)-W(x_2|x_3;t_2)P(x_3,t_2|x_1,t_1)\right] \tag{67}$$

これが master 方程式である. 我々がよく知った形に直すには両辺に $P(x_1,t_1)$ (以前の記法での $p_{X_i}(x_i)$ に相当) をかけて, x_1 で積分を取って周辺化してやれば,

$$\frac{P(x_3,t_2+dt)-P(x_3,t_2)}{dt} = \int dx_2\left[W(x_3|x_2;t_2)P(x_2,t_2)-W(x_2|x_3;t_2)P(x_3,t_2)\right] \tag{68}$$

となる. 特に, $x_3=x$, $x_2=x'$, $t_2=t$ と表記しなおせば

$$\partial_t P(x,t) = \int dx'\left[W(x|x';t)P(x',t)-W(x'|x;t)P(x,t)\right] \tag{69}$$

となり, さらに離散バージョン (積分が全て和でデルタ関数がクロネッカーのデルタだったと思う) ならば

$$\frac{d}{dt}p(x;t) = \sum_{x'}\left[W(x|x';t)p(x';t)-W(x'|x;t)p(x;t)\right]. \tag{70}$$

と我々がよく知っている master 方程式の形に戻ってきた. よって, Markov 過程ならば Chapman-Kolmogorov 方程式が得られ, その微分方程式による表現として master 方程式の記述が正当化されることがわかった.

また, ここで導出からもわかるように, 本来 master 方程式は両辺に $P(x_1,t_1)=p_{X_i}(x_i)$ をかけて, x_1 で積分を取って周辺化してやる前の条件付き確率に対して成り立つものである. なので, master 方程式は条件付き確率に関する時間発展方程式だと思うこともできる (ただし, 時間微分は t_2 の方にだけかかり, t_1 は固定したものである).

2.5 Fokker-Planck 方程式

さて, master 方程式の導出がわかったところで, master 方程式の中でも重要な例の一つである Fokker-Planck 方程式について考えていこう.

ここまでの話では $W(x|x';t)$ に対して x と x' の近さを考えて来なかった. もちろん, そもそも状態 x と x' が近いとか遠いとかを主張できない場合も一般にはいくらでもありうるが, x というのが連続変数でなんらかの物質の位置を意味する状況を考えよう.

まず十分大きい $|x'-x|>\delta$ の領域で

$$W(x|x';t)=0, \tag{71}$$

を仮定する. これは局所的にしか状態が遷移しないことを意味する仮定である.

ここで, $r=x-x'$ による表記 $W(x|x';t)=w(r|x';t)$ を導入して, x' を陽に書かない形で master 方程式を書き直すと

$$\partial_t P(x,t) = \int dr\left[W(x|x-r;t)P(x-r,t)-W(x-r|x;t)P(x,t)\right] \tag{72}$$

$$= \int dr\left[w(r|x-r;t)P(x-r,t)-w(-r|x;t)P(x,t)\right] \tag{73}$$

とかけるが, ここで仮定より, r が大きい範囲では寄与が 0 なので

$$\int drw(r|x-r;t)P(x-r,t) = \int_{-\delta}^{\delta} drw(r|x-r;t)P(x-r,t) \tag{74}$$

より, 第一項は r の小さい寄与しか残っておらず, またこれに対して x まわりでの Taylor 展開を行った結果, その二次までが主要項だと仮定すると

$$\int drw(r|x-r;t)P(x-r,t) = \int dr\left[w(r|x;t)P(x,t) - r\partial_x w(r|x;t)P(x,t) + \frac{r^2}{2}\partial_x^2 w(r|x;t)P(x,t)\right] \tag{75}$$

となり, $\int drw(r|x;t)P(x,t) = \int drw(-r|x;t)P(x,t)$ と打ち消しあうことから master 方程式は次のように変形できる.

$$\partial_t P(x,t) = \int dr\left[-r\partial_x w(r|x;t)P(x,t) + \frac{r^2}{2}\partial_x^2 w(r|x;t)P(x,t)\right] \tag{76}$$

$$= -\partial_x[A(x;t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(x;t)P(x,t)], \tag{77}$$

$$A(x;t) = \int drrw(r|x;t), \tag{78}$$

$$B(x;t) = \int drr^2 w(r|x;t). \tag{79}$$

この式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[A(x;t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(x;t)P(x,t)], \tag{80}$$

が Fokker-Planck 方程式と呼ばれる式になっている.

この Fokker-Planck 方程式はちょっと書き直すと, 次のような連続の式の形で書ける

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x j(x,t), \tag{81}$$

$$j(x,t) = A(x;t)P(x,t) - \frac{1}{2}\partial_x[B(x;t)P(x,t)]. \tag{82}$$

このような表記ができるため, このときの $j(x,t)$ は流れの一種だと思って良い. また一般の master 方程式での流れの和 $\sum_{x'} J(x|x';t)$ の部分が, 空間の構造を取り入れた時には $-\partial_x j(x,t) = [j(x,t) - j(x+dx,t)]/dx$ になると考えても良い.

つまり平衡の条件はいたるところで $j(x,t) = 0$ を満たす, という言い方もできる. 今 $B(x,t)$ は空間に依存しないとして $B(x,t) = B(t)$ と仮定して話をすすめてみよう. このとき平衡分布 $P^{\mathrm{can}}(x,t)$ は $j(x,t) = 0$ の条件

$$A(x;t)P^{\mathrm{can}}(x,t) = \frac{1}{2}B(t)\partial_x P^{\mathrm{can}}(x,t), \tag{83}$$

を変形し

$$A(x;t) = \frac{1}{2}B(t)\partial_x \ln P^{\mathrm{can}}(x,t), \tag{84}$$

とした上で形式的に解いて

$$P^{\mathrm{can}}(x,t) \propto \exp\left(\int^x dx \frac{2A(x;t)}{B(t)}\right), \tag{85}$$

とできる. これが時間に依存しないカノニカル分布になりうる $A(x;t)$ と $B(t)$ の一つの候補は $A(x;t) = -\gamma^{-1}\partial_x U(x)$, $B(t) = 2\gamma^{-1}\beta^{-1}$ である. ただし $U(x)$ はポテンシャルエネルギーであり, $E(x)$ に相当する. γ は分子と分母で打ち消しあうなんらかの係数だとする.

この候補の素朴な尤もらしさは次のように理解できる. まず $A(x;t) = 0$ のとき, この Fokker-Planck 方程式は拡散方程式の形をすることがわかるだろう. そのとき, 拡散係数は $B(t)/2 = \gamma^{-1}\beta^{-1}$ で与えられるので, 温度に比例していることがわかる. また, $A(x;t)$ の項を移流項だと思って, Fokker-Planck 方程式を移流拡散方程式だと思っても良い. そうすると, 移流項 $A(x;t) = -\gamma^{-1}\partial_x U(x)$ はポテンシャル $U(x)$ による力に比例していると思えることがわかるだろう. この移流項は速度の次元を持っているはずなので, 比例係数 γ の正体は摩擦係数だと思えば, 移流拡散方程式で記述されうるある種の物理現象 (ブラウン運動など) の素朴な観察と一致している.

ちなみに非平衡定常状態は, $j(x,t) \neq 0$ かつ $j(x,t) = j(x+dx,t)$ で与えられる. これは実際に現実世界で達成するのが難しそうに思える. なぜなら無限遠まで 0 でない一定の $j(x,t)$ を持ち続けなければならない. しかし, これを解消する手段がある. 周期境界条件にすればいいのである. これは実際に実現しようと思ったら, 円周上に制限された粒子の拡散とかを考えればよい.

また, 今は導出のために 1 次元でやっていたが, 実は二次元以上の移流拡散方程式の形の Fokker-Planck 方程式を考えてもいい. つまり

$$\partial_t P(\boldsymbol{y},t) = -\sum_i \partial_{y_i} j_i(\boldsymbol{y},t), \tag{86}$$

$$j_i(\boldsymbol{y},t) = A_i(\boldsymbol{y};t)P(\boldsymbol{y},t) - \sum_j \frac{1}{2}\partial_{y_j}[B_{ij}(\boldsymbol{y};t)P(\boldsymbol{y},t)]. \tag{87}$$

というケースである. 導出は状態 x を多次元ベクトル $\boldsymbol{y}$ だと思って空間構造の入れ方を同じようにやって, 多変数の Taylor 展開で 2 次でとめてやれば, 同様に導出できる. この場合, 非平衡定常状態の条件 $\sum_i \partial_{x_i} j_i(\boldsymbol{x},t) = 0$ は, 1 次元のときよりも制約に余裕があるので周期境界を無理やり考えなくてもいい.

最後に, ここでの Fokker-Planck 方程式の「導出」に疑問を抱いた読者もいると思われる. つまり, 二次の Taylor 展開で止める必要性が感じられないのではないだろうか. 高次までの Taylor 展開を使っても話は成立しそうに思える. 実際高次までの Taylor 展開を残した話は Kramers-Moyal 展開といい, master 方程式は次の形で与えられる.

$$\partial_t P(x,t) = \sum_\nu \frac{(-1)^\nu}{\nu!}\partial_x^\nu [A_\nu(x;t)P(x,t)], \tag{88}$$

$$A_\nu(x;t) = \int dr r^\nu w(r|x;t). \tag{89}$$

よって, 移流拡散方程式でない現象を考えたければこちらを採用してもよさそうである.

しかしながら, Fokker-Planck 方程式は確率過程としても様々な良い性質を持っているため, あまり高次の展開は考えないことが多い. その一つが今後述べる Langevin 方程式との対応関係である.

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 master 方程式の一種であった. ここから時刻 dt 後の条件付き確率 $p(x;t+dt|y;t)$ を求めることを考えてみよう. ただし, 話を簡単にするために $A(x;t)$ と $B(x;t)$ は x に寄らないとして $A(t)$, $B(t)$ と書くことにする.

今, Fokker-Planck 方程式を次のように形式的に書こう.

$$\partial_t P(x,t) = \mathcal{L}P(x,t), \tag{90}$$

$$\mathcal{L} = -\partial_x A(t) + \frac{1}{2}\partial_x^2 B(t). \tag{91}$$

Chapman-Kolmogorov 方程式で導出する際に, master 方程式は条件付き確率の発展方程式ともみなせることを述べた. よって時刻 t で状態 y にいる条件のもとでの時刻 $t+dt$ に状態 x にいる条件付き確率 $P(x;t+dt|y;t)$ を導入すれば (この条件付き確率は以前の表記における $P(x_3,t_2|x_1,x_1)$ に相当), 同じ $\mathcal{L}$ を用いて

$$\partial_t P(x;t+dt|y;t) = \mathcal{L}P(x;t+dt|y;t), \tag{92}$$

と書けるだろう ($\mathcal{L}$ は master 方程式における遷移レート W に相当する). さて, この master 方程式から微小時間 dt での $P(x;t+dt|y;t)$ 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 $O(dt^2)$ を無視して

$$P(x;t+dt|y;t) = (1+dt\mathcal{L})P(x;t|y;t) \tag{93}$$

が得られる. ここで Chapman-Kolomogorov 方程式から master 方程式を導出した時に使った仮定である

$$P(x;t|y;t) = \delta(x-y) \tag{94}$$

を使う. ただし, 計算のテクニックとしてこのデルタ関数の Fourier 変換の表記

$$\delta(x-y) = \int \frac{ds}{2\pi}\exp\left[is(x-y)\right], \tag{95}$$

を用いる. 具体的な $\mathcal{L}$ の表記を使って, この計算を実行すると、

$$
\begin{aligned}
P(x;t+dt|y;t) &= [1+dt\mathcal{L}]\,\delta(x-y) && (96)\\
&= \left[1+dt\left[-\partial_x A(t)+\frac{1}{2}\partial_x^2 B(t)\right]\right]\int\frac{ds}{2\pi}\exp\left[is(x-y)\right] && (97)\\
&= \int\frac{ds}{2\pi}\left[1+dt\left[-isA(t)-\frac{1}{2}s^2B(t)\right]\right]\exp\left[is(x-y)\right] && (98)
\end{aligned}
$$

となるが, ここで $O(dt^2)$ を無視して

$$
\left[1+dt\left[-isA(t)-\frac{1}{2}s^2B(t)\right]\right]=\exp\left[\left[-isA(t)-\frac{1}{2}s^2B(t)\right]dt\right] \tag{99}
$$

であることを利用して,

$$
\begin{aligned}
P(x;t+dt|y;t) &= \int\frac{ds}{2\pi}\exp\left[\left[-isA(t)-\frac{1}{2}s^2B(t)\right]dt+is(x-y)\right]\\
&= \int\frac{ds}{2\pi}\exp\left[-\frac{dt}{2}B(t)\left[s+i\frac{A(t)-\frac{x-y}{dt}}{B(t)}\right]^2-\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)}dt\right] && (100)
\end{aligned}
$$

となる. s に対する Gauss 積分を実行すると, 晴れて

$$
P(x;t+dt|y;t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi B(t)dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)}dt\right] \tag{101}
$$

という条件付き確率による表記 (Onsager-Machlup 関数による表記) を得る. ちなみに Onsager-Machlup 関数とは

$$
\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)} \tag{102}
$$

の部分のことをいう.

この導出を $A(t)$ や $B(t)$ が x に依存する時に拡張しようと思った時には面倒なことが起きる. というのも $\delta(x-y)$ に $\mathcal{L}$ をかけるときの $\mathcal{L}$ の中身の A, B の項の解釈を, $A(x;t)$ や $B(x;t)$ だと思うか $A(y;t)$, $B(y;t)$ と思うかなどで, 形式上異なる形が出うる. その結果として $\partial_x A(x;t)$, $\partial_x B(x;t)$, $\partial_x^2 B(x;t)$ などのおまけの偏微分項が指数関数の肩の上に残ってきたりしなかったりする. しかしながら, 余計な偏微分を出さないよう $A(y;t)$, $B(y;t)$ を使ってやるのがよく行われ, これは後で話す Langevin 方程式の Ito 積による解釈に相当する. この場合は単に $A(y;t)$ と $B(y;t)$ を $A(t)$ や $B(t)$ の代わりに使えばいい. より詳しくは [Risken, Hannes. The Fokker-Planck Equation. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.] に触れてあるので, 参考にして欲しい.

さて, この Onsager-Machlup 関数による表記は, 量子系とのアナロジーで経路積分表示と呼ばれることがある. このお気持ちを説明したい. この条件付き確率の式の時刻 0 は別に特定の時刻を指していないので, 時刻 t を使って

$$
P(x;t+dt|y;t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi B(t)dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-y}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)}dt\right], \tag{103}
$$

と書いてよい. 今 Fokker-Planck 方程式から出発していたので暗に Markov 過程を仮定していた. よって, dt 間隔での各時刻 $t=kdt$ でのランダム変数 X_k としたとき, $\{X_1,\ldots,X_n\}$ の同時確率分布は

$$
p_{X_1,\ldots,X_n}(x_1,\ldots,x_n)=\prod_{k=1}^{n-1}P(x_{k+1};(k+1)dt|x_k;kdt)p_{X_1}(x_1), \tag{104}
$$

のように与えられる. ここで

$$
\dot{x}(kdt)=\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} \tag{105}
$$

という表記を導入すると,

$$p_{X_1,\dots,X_n}(x_1,\dots,x_n)=\frac{1}{(2\pi dt)^{\frac{n-1}{2}}}\left[\prod_{k=1}^{n-1}\frac{1}{\sqrt{B(kdt)}}\right]\exp\left[-\sum_{k'=1}^{n-1}\frac{[\dot{x}(k'dt)-A(k'dt)]^2}{2B(k'dt)}dt\right]p_{X_1}(x_1), \tag{106}$$

となる. 指数関数の肩に乗る前の規格化定数を $\mathcal{N}$ としてまとめてしまって, dt が十分小さくて, $n-1$ は十分大きく, その積は $(n-1)dt=\tau$ のようにある有限の時間 τ で書けるとしたときに, 「形式的な表記」であるが,

$$p_{X_2,\dots,X_n|X_1}(x_2,\dots,x_n|x_1)=\mathcal{N}\exp\left[-\int_0^\tau dt\frac{(\dot{x}(t)-A(t))^2}{2B(t)}\right], \tag{107}$$

のように経路の積分のように書けるため, 経路積分表示と呼んだりする. しかし, これはあくまで「形式的な表記」であり, 本当の意味は式 (106) で与えられるような dt の間隔での同時確率分布を考えていると読み直す必要がある.
経路積分表示で形式的に表記をするのは記述を綺麗にするので嬉しいが, 背後にある式 (106) こそがその正体である. 間違えることなく数式を利用するためには, 定義に立ち戻るべきである. 間違えないことは重要である.

2.7 Langevin 方程式

今, Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t)=\mathcal{L}P(x,t), \tag{108}$$

$$\mathcal{L}=-\partial_x A(t)+\frac{1}{2}\partial_x^2 B(t). \tag{109}$$

に対応する遷移確率の表記

$$P(x_{k+1};t+dt|x_k;t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi B(t)dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x_{k+1}-x_k}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)}dt\right], \tag{110}$$

について考えていこう. 今 $d\mathcal{B}_t$ という平均 0, 分散 dt のガウス分布に従う量を考える. すなわち

$$\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi dt}}\exp\left(-\frac{(d\mathcal{B}_t)^2}{2dt}\right), \tag{111}$$

という分布 $\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_t)$ に従う謎の量 $d\mathcal{B}_t$ というものを考えてみる.
すると仮に, $d\mathcal{B}_t$ が

$$d\mathcal{B}_t=\frac{1}{\sqrt{B(t)}}\left[x_{k+1}-x_k-A(t)dt\right], \tag{112}$$

の式を満たしているとすれば, ここから得られる x_k を固定した下での x_{k+1} の分布 $\mathrm{Prob}(x_{k+1})$ は

$$\begin{aligned}\mathrm{Prob}(x_{k+1})&=\left|\frac{\partial[d\mathcal{B}_t]}{\partial[x_{k+1}]}\right|\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_k)\\&=\frac{1}{\sqrt{2\pi B(t)dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x_{k+1}-x_k}{dt}-A(t)\right]^2}{2B(t)}dt\right]\\&=P(x_{k+1};t+dt|x_k;t)\end{aligned} \tag{113}$$

と Fokker-Planck 方程式の遷移確率 $P(x_{k+1};t+dt|x_k;t)$ の形に一致する. ただし $\left|\frac{\partial[d\mathcal{B}_t]}{\partial[x_{k+1}]}\right|=\frac{1}{\sqrt{B(t)}}$ は

$$\int dx_{k+1}\mathrm{Prob}(x_{k+1})=\int d[d\mathcal{B}_t]\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_t)=1 \tag{114}$$

が成り立つために必要な Jacobian である. また, Markov 過程であることから各 k での $d\mathcal{B}_t$ は独立であってほしい. すなわち, Markov 過程の定義から

$$p_{X_2,\ldots,X_n|X_1}(x_2,\ldots,x_n|x_1) = \prod_{k=1}^{n-1} p_{X_{k+1}|X_k}(x_{k+1}|x_k) \tag{115}$$

を $d\mathcal{B}_t$ の言葉で読み替えた時に,

$$\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_{dt},\ldots,d\mathcal{B}_{(n-1)dt}) = \prod_{k=1}^{n-1} \mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_{kdt}) \tag{116}$$

になっているということを意味する. よって, $d\mathcal{B}_t$ は時間増分 dt の分散を持ち, 平均 0 で, 各時刻で独立であり, また式 (112) で決まるのでその積分量は時間に対して「ほぼ」連続な量であることが要請される. このような $d\mathcal{B}_t = \mathcal{B}_{t+dt} - \mathcal{B}_t$ は, 数学的には Wiener 過程 $\mathcal{B}_t$ と呼ばれる過程の時刻 t から $t+dt$ の増分として定式化される.

では, この式 (112) を書き直してみよう. すなわち,

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(t) + \sqrt{B(t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{117}$$

と書き直して, 第二項を $\xi(t) = \sqrt{B(t)}(d\mathcal{B}_t/dt)$ のようにまとめてしまって, さらに $dt \to 0$ だと思って微分方程式的な表記にすると,

$$\dot{x}(t) = A(t) + \xi(t), \tag{118}$$

と微分方程式

$$\dot{x}(t) = A(t), \tag{119}$$

に, 謎の項 $\xi(t)$ が入った式に直せる. この微分方程式的な式は, 特に確率分布を持つ量 $\xi(t)$ を含んでいるため, 確率微分方程式もしくは Langevin 方程式と呼ぶ.

この謎の項 $\xi(t)$ は平均が 0 で分散が $\lim_{dt\to 0} B(t)/dt$ の値を持つ量である. このことを $d\mathcal{B}_k$ に関する期待値 $\langle\rangle$ の表記で書き直した時には, 平均 0 は

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{120}$$

とかけ, 各時間で独立かつ同時刻で分散が $\lim_{dt\to 0} B(t)/dt$ を持つことをデルタ関数を使って

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = B(t)\delta(t-t'), \tag{121}$$

と形式的に描けるだろう. これにより Langevin 方程式は

$$\dot{x}(t) = A(t) + \xi(t), \tag{122}$$
$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{123}$$
$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = B(t)\delta(t-t'), \tag{124}$$

のように書ける. ここで謎の量 $\xi(t)$ の解釈として, 微分方程式にガウス分布に従う各時刻で独立なノイズ項 $\xi(t)$ が入っていると解釈することもできる. よってこの量をホワイトガウシアンノイズと呼んだりもする. ホワイトとは各時刻で独立であることを意味する.

ぱっと見難しいように見えるかもしれないが, 考えているのは元はといえば Master 方程式であり, その一つの Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[A(t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)], \tag{125}$$

であり, もっというと Onsager-Machlup 関数による条件付き確率の読み替えにすぎない.

なので, Langevin 方程式を書いているときは, Fokker-Planck 方程式もしくは Onsager-Machlup 関数による条件付き確率における対応物がなんなのかに気をつける必要がある. この話は $A(t)$ や $B(t)$ に位置の依存性が含まれた時に特に重要になってくる. すなわち位置依存性がある $A(x;t)$ や $B(x;t)$ について無理やり

$$\dot{x}(t) = A(x;t) + \xi(x,t), \tag{126}$$
$$\langle \xi(x,t) \rangle = 0, \tag{127}$$
$$\langle \xi(x,t)\xi(x,t') \rangle = B(x;t)\delta(t-t'), \tag{128}$$

と形式的に書けるだろうかという問題がある．この表記は実はよくない．たとえば，

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(x_k;t) + \sqrt{B(x_k;t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{129}$$

と書いた時と

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(x_{k+1};t) + \sqrt{B(x_{k+1};t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{130}$$

と書いたときでは，異なる振る舞いをするからである．実際，後者の式の右辺を x_k まわりで一次で Taylor 展開して

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(x_k;t) + \partial_x A(x_k;t)(x_{k+1}-x_k) + \sqrt{B(x_k;t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} + \partial_x\sqrt{B(x_k;t)}(x_{k+1}-x_k)\frac{d\mathcal{B}_t}{dt} \tag{131}$$

として，$\partial_x\sqrt{B(x_k;t)}(x_{k+1}-x_k)\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}$ の $x_{k+1}-x_k$ にもう一度式 (131) を代入すると

$$\sqrt{B(x_k;t)}\partial_x\sqrt{B(x_k;t)}\frac{(d\mathcal{B}_t)^2}{dt}, \tag{132}$$

のような $(d\mathcal{B}_t)^2/dt$ に比例する項が出てくるが，$d\mathcal{B}_t$ の分散は dt で与えられるので，この部分は $O(1)$ の項であり微小な項として決して消えてくれない．ここで dt が小さい極限で $\mathrm{Prob}(d\mathcal{B}_t)$ の分布はデルタ関数的になるので $(d\mathcal{B}_t)^2$ をその期待値 dt で見積もって $(d\mathcal{B}_t)^2/dt = 1$ とみなしても「だいたい」よさそうである．数学的な話をすると，そもそも $d\mathcal{B}_t$ に関する微積分の定義というのを mean square limit という期待値的な意味で定義してしまっているので，この $(d\mathcal{B}_t)^2/dt = 1$ は正しいと思って話をすすめてよい ([Gardiner, C. (2009). Stochastic methods (Vol. 4). Berlin: Springer.] を参考のこと)．また数学に深入りしなくても，計算を間違えないルールが実はあり非常に有用である．これは関数を Taylor 展開をして dt の一次の項を取り出すときに

$$dt^2 = 0, \tag{133}$$

$$dt d\mathcal{B}_t = 0, \tag{134}$$

$$(d\mathcal{B}_t)^2 = dt, \tag{135}$$

とするルールを課すということがよく行われる．このルールは伊藤清にならって Ito ルールと呼ばれる．

このように，$B(x;t)$ の x を x_k とみなすべきか x_{k+1} とみなすべきかで

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(x_k;t) + \sqrt{B(x_k;t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{136}$$

と

$$\frac{x_{k+1}-x_k}{dt} = A(x_k;t) + \sqrt{B(x_k;t)}\partial_x\sqrt{B(x_k;t)} + \sqrt{B(x_k;t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{137}$$

と明らかに異なる差の項 $\sqrt{B(x_k;t)}\partial_x\sqrt{B(x_k;t)}$ が出てしまう．

よって，この解釈の違いを表現する表記として，$\xi(x,t)$ を t だけに依存するノイズ $\xi(t)$ と x に依存する分散 $B(x;t)$ の効果に分けて，

$$\dot{x}(t) = A(x;t) + \sqrt{B(x;t)}\cdot\xi(t), \tag{138}$$

$$\langle\xi(t)\rangle = 0, \tag{139}$$

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \delta(t-t'), \tag{140}$$

と書き，この $\cdot$ が付いているときには離散化が

$$\sqrt{B(x;t)}\cdot\xi(t) = \sqrt{B(x_k;t)}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{141}$$

で与えられるということを明示する表記がよくつかわれる．この $\cdot$ を Ito 積という．ちなみに余談ではあるが，

$$\sqrt{B(x;t)}\circ\xi(t) = \sqrt{\frac{B(x_k;t)+B(x_{k+1};t)}{2}}\frac{d\mathcal{B}_t}{dt}, \tag{142}$$

を意味する ∘ という記号をつかう表記もよく使われ, Stratonovich 積と呼ばれる. いくつかのいい性質を Stratonovich 積を持っているので, これもよく使われる. (ちなみにさっき考えた $\sqrt{B(x_{k+1};t)}(d\mathcal{B}_t/dt)$ は anti-Ito 積と呼んだりするが, この積はあまり使われない.) このように空間の位置 x に依存するノイズというものを含んだ Langevin 方程式を雑に持ってこられた場合には, 「それは Ito の意味でですか？ Stratonovich の意味でですか？」と確認しないと, 実は話が通じないのである.

ちなみに先ほどと同様の計算により, Stratonovich 積で記述される Langevin 方程式

$$\dot{x}(t) = A(x;t) + \sqrt{B(x;t)} \circ \xi(t), \tag{143}$$

は Ito の意味では

$$\dot{x}(t) = A(x;t) + \frac{1}{2}\sqrt{B(x_k;t)}\partial_x\sqrt{B(x_k;t)} + \sqrt{B(x;t)} \cdot \xi(t), \tag{144}$$

である.

このように Langevin 方程式は形式上微分方程式っぽく書くだけのために, 実は色々と厄介な部分を含んでいる. なので, 間違えないためにも一旦 Fokker-Planck 方程式, もしくは Onsager-Machlup 関数による条件付き確率の表現に立ち戻るということを常に考えることをお勧めする. つまり, 以下の Langevin 方程式

$$\dot{x}(t) = A(x;t) + \sqrt{B(x;t)} \cdot \xi(t), \tag{145}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{146}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t'), \tag{147}$$

を, 次のように Fokker-Planck 方程式を用いて書けば,

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[A(x;t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(x;t)P(x,t)], \tag{148}$$

それ以降は Langevin 方程式の解釈問題や計算の微妙な部分を気をつける必要がないからである. むしろ, 上の Langevin 方程式の数学的な意味を下の Fokker-Planck 方程式で「定義」していると考えてもよい.

ちなみに, 定常分布が平衡分布になる $A(x;t)$ と $B(x;t)$ の一つの表現として, $A(x;t) = -\gamma^{-1}\partial_x U(x)$, $B(x;t) = 2\gamma^{-1}\beta^{-1}$ で与えた場合, 対応する Langevin 方程式は

$$\gamma\dot{x}(t) = -\partial_x U(x) + \sqrt{2\gamma\beta^{-1}} \cdot \xi(t), \tag{149}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{150}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t'), \tag{151}$$

になる. (実は $B(x,t)$ は x の依存性がないのであえて Ito 積分で書く必要はどこにもない). これはすなわち, ポテンシャル力と粘性抵抗の釣り合いの式

$$\gamma\dot{x}(t) = -\partial_x U(x) \tag{152}$$

に, 温度と粘性に分散が比例するようなノイズとしての外力 $\sqrt{2\gamma\beta^{-1}} \cdot \xi(x,t)$ が加わっているようなものだと思うことができ, 粘性流体の中でのコロイド粒子の運動などがこれに相当する. このようなコロイド粒子のノイズに駆動される運動は Brown 運動といったりする.

また, 運動方程式を知っている人であれば, ここに慣性項 $m\ddot{x}(t)$ を加えて,

$$m\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) = -\partial_x U(x) + \sqrt{2\gamma\beta^{-1}} \cdot \xi(t), \tag{153}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \tag{154}$$

$$\langle \xi(t)\xi(x,t') \rangle = \delta(t-t'), \tag{155}$$

としたくなる. そのお気持ちは当然と言えば当然なので, この形もよく使われ, 同じように Langevin 方程式と呼ばれる. 二つの Langevin 方程式を区別するために $m\ddot{x}(t)$ がある式を underdamped Langevin 方程式といい, $m\ddot{x}(t)$ がない式を overdamped Langevin 方程式という. この underdamped Langevin 方程式の正体は, 次のような Fokker-Planck 方程式である

$$\partial_t P(x,v,t) = -\partial_x[vP(x,v,t)] - \partial_v\left[\left[-\frac{\gamma v}{m} - \frac{1}{m}\partial_x U(x)\right]P(x,v,t)\right] + \partial_v^2\left[\frac{\gamma\beta^{-1}}{m^2}P(x,v,t)\right]. \tag{156}$$

この Fokker-Planck 方程式は歴史的な経緯から Kramers 方程式ともよばれる．この Kramers 方程式の意味で正当化すれば, この underdamped Langevin 方程式の意味も理解可能である．

ちなみに, なぜこの Fokker-Planck 方程式の形になるのかを直感的に理解したければ

$$\dot{v}(t) = -\frac{\gamma}{m}v(t) - \frac{1}{m}\partial_x U(x) + \frac{1}{m}\sqrt{2\gamma\beta^{-1}}\cdot\xi(t), \tag{157}$$

$$\dot{x}(t) = v(t), \tag{158}$$

$$\langle\xi(t)\rangle = 0, \tag{159}$$

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = \delta(t-t'), \tag{160}$$

という $\dot{v}(t)$ と $\dot{x}(t)$ に関する二つの確率微分方程式を連立していると思えばわかりやすい．(∂_x^2 の項には $\dot{x}(t)$ のノイズの分散に比例した項が入るが, 今このノイズは存在しないので 0 の寄与を与える)．もちろん, この対応関係をきちんと言葉ではなく心で理解するためには多変数 Langevin 方程式と Fokker-Planck 方程式の対応関係を理解しておく必要があるだろう．天下り的ではあるがベクトル表記した多変数の Langevin 方程式

$$\dot{\boldsymbol{y}}(t) = \mathbf{A}(\boldsymbol{y},t) + \sqrt{\mathrm{B}(\boldsymbol{y},t)}\cdot\boldsymbol{\xi}(t), \tag{161}$$

$$\langle\xi_i(t)\rangle = 0, \tag{162}$$

$$\langle\xi_i(t)\xi_j(t')\rangle = \delta(t-t')\delta_{ij}, \tag{163}$$

に対応する Fokker-Planck 方程式は

$$\partial_t P(\boldsymbol{y},t) = -\sum_i \partial_{y_i}[A_i P(\boldsymbol{y},t)] + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\partial_{y_i}\partial_{y_j}\left(\left[\sqrt{\mathrm{B}(\boldsymbol{y},t)}\sqrt{\mathrm{B}(\boldsymbol{y},t)}^{\mathrm{T}}\right]_{ij} P(\boldsymbol{y},t)\right) \tag{164}$$

で与えられる．これはたとえば [Gardiner, C. (2009). Stochastic methods (Vol. 4). Berlin: Springer.] に書かれている．

3 確率的な熱力学

3.1 流れと力

第 1 節で議論した流れと平衡・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 [Schnakenberg, J. (1976). Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems. Reviews of Modern physics, 48(4), 571.] のレビュー論文であろう. 今日では, 確率的な熱力学 (stochastic thermodynamics) と呼ばれる分野として日々発展している. 注意として, 時間反転非対称な量 (速度など) が状態 x として使われると, エントロピー生成率と呼ばれる量を定義する際に色々と厄介なことが起きる. 今回の授業では面倒なので, 全て時間反転対称な量で話を進めたい.

まず, 離散状態における master 方程式に対して熱力学の議論を行おう. マスター方程式が今

$$\frac{d}{dt}p(x;t) = \sum_{x'} J(x|x';t). \tag{165}$$

$$J(x|x';t) = W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t), \tag{166}$$

のようにかけるとしよう. ここで $J(x|x';t)$ は状態 x' から x への流れの量である. 平衡の条件は任意の x', x に対して $J(x|x';t) = 0$ であることであった. 今, 議論を単純化するために $x \neq x'$ で $W(x|x';t) > 0$ とする.

今ここで, 流れと似た次の量を考えてみよう.

$$F(x|x';t) = \ln \frac{W(x|x';t)p(x';t)}{W(x'|x;t)p(x;t)} \tag{167}$$

この量は, 流れ $J(x|x';t)$ と同じ符号をもつ. すなわち $x \neq x'$ のもとで

$$J(x|x';t) > 0 \Leftrightarrow F(x|x';t) > 0 \quad (\Leftrightarrow W(x|x';t)p(x';t) > W(x'|x;t)p(x;t)), \tag{168}$$

$$J(x|x';t) < 0 \Leftrightarrow F(x|x';t) < 0 \quad (\Leftrightarrow W(x|x';t)p(x';t) < W(x'|x;t)p(x;t)), \tag{169}$$

$$J(x|x';t) = 0 \Leftrightarrow F(x|x';t) = 0 \quad (\Leftrightarrow W(x|x';t)p(x';t) = W(x'|x;t)p(x;t)), \tag{170}$$

のような性質を持つ量である. この量 $F(x|x';t)$ を流れとの対比で, (熱力学的な) 力と呼ぶことがある.

もう少し, この量 $F(x|x';t)$ について考察を続けよう. 以前, 平衡分布がカノニカル分布に落ち着く詳細釣り合い条件は

$$\ln \frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \beta(E(x) - E(x')), \tag{171}$$

の形でかけることをみた. この議論を拡張して, 例え詳細釣り合い条件が成り立たないとしても, 逆温度 β の熱浴で遷移が起きている時に

$$\ln \frac{W(x'|x;t)}{W(x|x';t)} = -\beta q(x'|x;t), \tag{172}$$

のように x から x' への遷移の際に熱浴から得た熱 $q(x'|x;t)$ で遷移レートの比がかけると仮定しよう. この式はマスター方程式における熱 $q(x'|x;t)$ の定義だと考えてもいいし, このような形で実際の熱と遷移レートが結びつく "まともな" マスター方程式だけを確率的な熱力学の考察対象にすると言ってもいい.

さらに状態 x における系のエントロピーを

$$s_{\mathrm{sys}}(x;t) = -\ln p(x;t), \tag{173}$$

と定義しよう. この定義にしたがって力 $F(x|x';t)$ を書き直すと

$$F(x|x';t) = -\beta q(x|x';t) + s_{\mathrm{sys}}(x;t) - s_{\mathrm{sys}}(x';t), \tag{174}$$

となる.

よって $-\beta q(x|x';t)$ を熱浴のエントロピー変化量

$$\Delta s_{\mathrm{bath}}(x|x';t) = -\beta q(x|x';t) \tag{175}$$

$s_{\mathrm{sys}}(x';t) - s_{\mathrm{sys}}(x;t)$ を系のエントロピー変化量

$$\Delta s_{\mathrm{sys}}(x|x';t) = s_{\mathrm{sys}}(x;t) - s_{\mathrm{sys}}(x';t) \tag{176}$$

とおくと, 力 $F(x|x';t)$ と呼んでいたものは状態 x' から x に変化する際の系と熱浴のエントロピー変化量の和で

$$F(x|x';t) = \Delta s_{\mathrm{sys}}(x|x';t) + \Delta s_{\mathrm{bath}}(x|x';t) \tag{177}$$

のように書けることがわかる.

3.2 熱力学第二法則

先ほど流れ $J(x|x';t)$ と力 $F(x|x';t)$ は同符号を持つことを言った. すなわち, もし積を考えたら

$$F(x|x';t)J(x|x';t) \geq 0 \tag{178}$$

と常に非負であり, 等号達成条件は $F(x|x';t) = J(x|x';t) = 0$ の時に限られる. この非負性は $x > x'$ となる全ペア (x, x') に対して和をとっても成り立つ.

$$\sum_{x,x'|x>x'} F(x|x';t)J(x|x';t) \geq 0 \tag{179}$$

この左辺 $\sigma = \sum_{x,x'|x>x'} F(x|x';t)J(x|x';t)$ の意味を考えていこう. まず, $F(x|x';t) = -F(x'|x;t)$ を用いて

$$\begin{aligned}
\sigma &= \sum_{x,x'|x>x'} F(x|x';t)J(x|x';t) && (180)\\
&= \sum_{x,x'|x>x'} [W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t)]F(x|x';t) && (181)\\
&= \sum_{x,x'|x>x'} W(x|x';t)p(x';t)F(x|x';t) + \sum_{x,x'|x>x'} W(x'|x;t)p(x;t)F(x'|x;t) && (182)\\
&= \sum_{x,x'|x\neq x'} W(x|x';t)p(x';t)F(x|x';t) && (183)
\end{aligned}$$

と書ける. ここで, マスター方程式の離散化の表現

$$p(x;t+dt) = \sum_{x'} \left(\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt\right) p(x';t) \tag{184}$$

から, 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 $p(x;t+dt,x';t)$ は

$$p(x;t+dt,x';t) = \left(\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt\right) p(x';t) \tag{185}$$

であると考えることができる. よって,

$$\begin{aligned}
\sigma &= \sum_{x,x'|x\neq x'} \frac{p(x;t+dt,x';t)}{dt} F(x|x';t) && (186)\\
&= \frac{1}{dt} \sum_{x,x'} p(x;t+dt,x';t)F(x|x';t) && (187)
\end{aligned}$$

ここで今, $F(x|x;t) = 0$ を用いた. よって関数 $a(x|x';t)$ に対して分布 $p(x;t+dt,x';t)$ による期待値の表記を

$$\langle a \rangle = \sum_{x,x'} p(x;t+dt,x';t)a(x|x';t), \tag{188}$$

のように書くと

$$\sigma = \frac{\langle F\rangle}{dt} \tag{189}$$
$$= \frac{\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle}{dt} + \frac{\langle \Delta s_{\mathrm{bath}}\rangle}{dt} \tag{190}$$
$$= \frac{\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle}{dt} - \frac{\langle \beta q\rangle}{dt} \tag{191}$$

と時刻 t から $t+dt$ のあいだに系と熱浴のエントロピー変化量の期待値を dt で割ったもので書けることがわかる．この量 σ はエントロピー生成率と呼ばれる．また $\int \sigma dt$ はエントロピー生成と呼んだりする．

先ほど見たように, このエントロピー生成率 σ は $F(x|x';t)$ と $J(x|x';t)$ の定義より常に非負であった．よって

$$\sigma \geq 0 \tag{192}$$

すなわち

$$\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle + \langle \Delta s_{\mathrm{bath}}\rangle \geq 0 \tag{193}$$

もしくは

$$\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle \geq \langle \beta q\rangle, \tag{194}$$

が成り立つ．このエントロピー生成率の非負性はいわゆる熱力学第二法則 (特に最後の表現はクラウジウスの不等式) に相当する．注意して欲しいのはこの式はマスター方程式においては期待値のレベルで成り立っていることである．すなわち, 期待値のレベルで負になるのならば確率的には負になってもいいことがわかるだろう．この考察は実際に正しく, ゆらぎの定理と呼ばれる研究の文脈でどの程度負になる確率があるかについて議論がなされている．

次にこの不等式の等号達成条件について考えよう．その条件は任意のペア (x,x') に対して

$$J(x|x';t) = 0 \tag{195}$$

であることが等号達成する条件であった．すなわち, この条件は定常かつ詳細釣り合い条件に相当し, いわゆる平衡の条件である．よって, 熱力学第二法則が等号達成すなわちエントロピー生成率は 0 になる条件は平衡の時のみ, ということになる．この事実は確率的でない系の熱力学における, 熱力学第二法則と平衡状態の間の関係と対応している．

次に系のエントロピー変化の期待値 $\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle$ について考えてみよう．この量を計算すると

$$\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle = \sum_{x,x'} p(x;t+dt,x';t)[\ln p(x';t) - \ln p(x;t)] \tag{196}$$
$$= \sum_{x'} p(x';t)\ln p(x';t) - \sum_{x} p(x;t+dt)\ln p(x;t) \tag{197}$$

と計算できる．ここで今

$$\sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t+dt) = \sum_x p(x;t+dt)\left[\ln p(x;t) + dt\frac{\partial_t p(x;t)}{p(x;t)} + O(dt^2)\right] \tag{198}$$
$$= \sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t) + \sum_x p(x;t)dt\frac{\partial_t p(x;t)}{p(x;t)} + O(dt^2) \tag{199}$$
$$= \sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t) + dt\partial_t\left[\sum_x p(x;t)\right] + O(dt^2) \tag{200}$$
$$= \sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t) + dt\partial_t(1) + O(dt^2) \tag{201}$$
$$= \sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t) + O(dt^2) \tag{202}$$
$$\tag{203}$$

と $O(dt)$ の項は消えてくれるため, $O(dt^2)$ の違いを無視することで,

$$\langle \Delta s_{\mathrm{sys}}\rangle = \sum_{x'} p(x';t)\ln p(x';t) - \sum_x p(x;t+dt)\ln p(x;t+dt) \tag{204}$$

と書き直せる．よって時刻 t での Shannon エントロピー $H(t)$ と呼ばれる量を

$$H(t) = -\sum_{x'} p(x';t) \ln p(x';t) \tag{205}$$

のように定義すれば, この系のエントロピー変化の期待値というものは実は

$$\langle \Delta s_{\mathrm{sys}} \rangle = H(t+dt) - H(t) \tag{206}$$

のように Shannon エントロピーの変化量に相当することがわかる．つまり, 熱力学第二法則は

$$H(t+dt) - H(t) \geq \langle \beta q \rangle, \tag{207}$$

のようにも書き直せる．この Shannon エントロピーは情報理論で議論される量であり, 一方で $\langle \beta q \rangle$ は遷移レートで定義されているとはいえ, きちんとマスター方程式が式 (172) で熱が定義できるまともな物理系の記述になっているならば, 熱浴から流れたエネルギーの量の期待値 $\langle q \rangle$ に逆温度 β をかけたものという熱力学的な量になっていると考えられる．よってこの熱力学第二法則がそのまま確率的な熱力学における情報理論と熱力学の接点の一つになっていると考えることができるだろう．情報理論と熱力学の接点については, 情報理論について議論したあとで改めて話をしたい．

3.3 非平衡定常状態での熱力学第二法則と Kirchhoff の法則

今、遷移レートが時間に依存せず, 定常状態のケースを考えよう．すなわち定常状態の条件である,

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{ss}}(x|x') = 0, \tag{208}$$

をすべての x で満たしているケースを考えよう．この定常の制約条件と条件 $J^{\mathrm{ss}}(x|x') = -J^{\mathrm{ss}}(x'|x)$ の下での $J^{\mathrm{ss}}(x|x')$ の自由度を考えてみる．

たとえば 2 状態の場合 ($x \in \{0,1\}$) では, 定常状態の条件は

$$J^{\mathrm{ss}}(0|1) = 0, \tag{209}$$

$$J^{\mathrm{ss}}(1|0) = J^{\mathrm{ss}}(0|1) = 0, \tag{210}$$

となる (自由度はない)．これは詳細釣り合い条件そのものである．よって, 2 状態の場合は特別な工夫をしない場合は, 定常状態は平衡状態になる．(例えば特別な工夫の例としては, 2 つ以上の熱浴に接しているモデルを考えて, 平衡状態そのものの定義を詳細釣り合い条件から変えてしまうという方法があるが, 今回は深入りはしないでおこう．)

次に 3 状態の場合 ($x \in \{0,1,2\}$) ならば, 定常状態の条件は

$$J^{\mathrm{ss}}(0|1) + J^{\mathrm{ss}}(0|2) = 0, \tag{211}$$

$$J^{\mathrm{ss}}(1|0) + J^{\mathrm{ss}}(1|2) = -J^{\mathrm{ss}}(0|1) + J^{\mathrm{ss}}(1|2) = 0, \tag{212}$$

$$J^{\mathrm{ss}}(2|0) + J^{\mathrm{ss}}(2|1) = -J^{\mathrm{ss}}(0|2) - J^{\mathrm{ss}}(1|2) = 0, \tag{213}$$

となる．ここから

$$J^{\mathrm{ss}}(1|0) = J^{\mathrm{ss}}(2|1) = J^{\mathrm{ss}}(0|2), \tag{214}$$

という式を満たしていれば定常であることがわかる．この量を

$$J^{\mathrm{ss}}(1|0) = J^{\mathrm{ss}}(2|1) = J^{\mathrm{ss}}(0|2) = \mathcal{J}(\mathcal{C}_1), \tag{215}$$

とかこう．この自由度 $\mathcal{J}(\mathcal{C}_1)$ は状態間の $0 \to 1 \to 2 \to 0$ という一周のサイクル $\mathcal{C}_1$ で流れている定常の流れだと思うことができる．

ここで, 定常状態での力を

$$F^{\mathrm{ss}}(x|x') = \ln \frac{W(x|x')p^{\mathrm{ss}}(x')}{W(x'|x)p^{\mathrm{ss}}(x)} \tag{216}$$

と書くと, エントロピー生成率は

$$\sigma = \sum_{x,x'|x>x'} F^{\mathrm{ss}}(x|x')J^{\mathrm{ss}}(x|x') \tag{217}$$

$$= F^{\mathrm{ss}}(1|0)J^{\mathrm{ss}}(1|0) + F^{\mathrm{ss}}(2|0)J^{\mathrm{ss}}(2|0) + F^{\mathrm{ss}}(2|1)J^{\mathrm{ss}}(2|1) \tag{218}$$

$$= [F^{\mathrm{ss}}(1|0) + F^{\mathrm{ss}}(2|1) + F^{\mathrm{ss}}(0|2)]\,\mathcal{J}(\mathcal{C}_1) \tag{219}$$

とかける. 今ここでは $J^{\mathrm{ss}}(x|x') = -J^{\mathrm{ss}}(x'|x)$ と $F^{\mathrm{ss}}(x|x') = -F^{\mathrm{ss}}(x'|x)$ を使った.

よって, もしも状態間の $0 \to 1 \to 2 \to 0$ という一周のサイクル $\mathcal{C}_1$ での力という量を

$$\mathcal{F}(\mathcal{C}_1) = F^{\mathrm{ss}}(1|0) + F^{\mathrm{ss}}(2|1) + F^{\mathrm{ss}}(0|2), \tag{220}$$

と定義すれば,

$$\sigma = \mathcal{F}(\mathcal{C}_1)\mathcal{J}(\mathcal{C}_1) \tag{221}$$

のようにサイクルの流れと力の積の形でかける.

これを理解するには電気回路のアナロジーが有効である. つまり $0 \to 1 \to 2 \to 0$ という一周のサイクル $\mathcal{C}_1$ の電気回路の中に流れる電流が $\mathcal{J}(\mathcal{C}_1)$ に対応し, 一周の電圧が $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1)$ に対応し, これらの積であるエントロピー生成率は電力に対応する. また定常状態の条件

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{ss}}(x|x') = 0, \tag{222}$$

は Kirchhoff の法則 (電流則) に相当する. 三状態の場合はサイクルは一つしかないためこのような単純な結果になるが, 4 状態以上の場合は複数のサイクルが存在する. しかしながら, 電気回路のアナロジーは依然として有効である. ただし, 数式で追うのは混乱しやすいので, 高校時代で電気回路の勉強をした時を思い出して, 絵を描きながら考えてみるとよい. (絵をノートに入れる準備時間はありませんでした...). 実際に数学的にちゃんとやろうとすると, 線形代数を使ったグラフ理論で高校時代に習った Kirchhoff の理論を大学レベルまで引き上げる必要がある. 僕自身は「線形代数とネットワーク (著 高崎金久)」という教科書で勉強したが, この話は非平衡科学の授業としてはだいぶアドバンストな内容だろう.

よって, この授業ではためしに 4 状態の場合 ($x \in \{0,1,2,3\}$) だけを考えて, お茶を濁そうと思う.

4 状態の場合, サイクルとしては $0 \to 1 \to 2 \to 0$ と $1 \to 2 \to 3 \to 1$ と $2 \to 3 \to 0 \to 2$ の三つがまず, 考えられる. この三つのサイクルをそれぞれ $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$, $\mathcal{C}_3$ と表記しよう.

当然, その他にも $0 \to 1 \to 2 \to 3 \to 0$ という別のサイクル (たとえば $\mathcal{C}_4$ と表記しよう) を考えることができる. しかし, これは「$\mathcal{C}_1$ と $\mathcal{C}_3$ のサイクルの二つのサイクルの複合」だと理解することができる (絵を描けば意図はわかると思う). このカギカッコをつけた部分の数学的な主張がわかりづらいので, 数式を使って言い直してみよう.

ある遷移 (数学的にはエッジと呼ぶ)$x \to x'$ がサイクル $\mathcal{C}_\mu$ に含まれていたら

$$\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = 1, \tag{223}$$

$x' \to x$ がサイクル $\mathcal{C}_\mu$ に含まれていたら,

$$\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = -1, \tag{224}$$

$x \to x'$ と $x' \to x$ がサイクル $\mathcal{C}_\mu$ に含まれていなかったら

$$\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = 0 \tag{225}$$

とする量 $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)$ を考える.

この表記を使えば, 例えば $\mathcal{S}_{1\to 2}(\mathcal{C}_1) = 1$, $\mathcal{S}_{3\to 2}(\mathcal{C}_3) = -1$, $\mathcal{S}_{1\to 0}(\mathcal{C}_2) = 0$ となる. 例えば, 先ほどのように $\mathcal{C}_4$ として $0 \to 1 \to 2 \to 3 \to 0$ というサイクルを考えたとき, これに対応する $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_4)$ は

$$\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_4) = \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_1) + \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_3) \tag{226}$$

のように書けてしまう. 同様に $0 \to 2 \to 1 \to 0$ みたいなサイクル $\mathcal{C}_5$ はこの表記で行くと

$$\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_5) = -\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_1) \tag{227}$$

となる. このように四状態の任意のサイクル $\mathcal{C}_\mu$ の $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)$ は, $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_1)$, $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_2)$, $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_3)$ の線形結合でかけてしまう (実は行列表現で書くと基底になっていることが示せる).

さて, 天下り的ではあるが流れの量 $J^{\mathrm{ss}}(x'|x)$ は各サイクルの寄与を足し合わせた

$$J^{\mathrm{ss}}(x'|x) = \sum_{\mu} \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{228}$$

のような形でかけるとしよう. 今, 任意の $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)$ は $\mu = 3$ までの $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)$ の線形結合でかけるので,

$$J^{\mathrm{ss}}(x'|x) = \sum_{\mu=1}^{3} \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{229}$$

と和の範囲を変更して, $\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu)$ を置き直してもよい. よって, 実はこれから議論する話は $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$, $\mathcal{C}_3$ の三つのサイクルだけを考えればすむ.

このとき実はサイクルの性質を使うと

$$\sum_x J^{\mathrm{ss}}(x'|x) = \sum_{\mu=1}^{3}\sum_x \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{230}$$

$$= \sum_{\mu=1}^{3} 0 \times \mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{231}$$

$$= 0 \tag{232}$$

と定常状態の条件を満たすことがわかる. これはサイクルの中に $x_1 \to x' \to x_2$ という部分が含まれていたときは $\mathcal{S}_{x_1\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = 1$ と $\mathcal{S}_{x_2\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = -1$ の寄与があり, x' がサイクルの中に含まれていないときはもともと寄与は 0 のため, $\sum_x \mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) = 0$ が示せるからである.

逆に $\sum_x J^{\mathrm{ss}}(x'|x) = 0$ かつ $J^{\mathrm{ss}}(x|x') = -J^{\mathrm{ss}}(x'|x)$ の元での独立な自由度は, 3 状態であることが実は示せる. この独立な自由度を $\mathcal{J}(\mathcal{C}_1)$, $\mathcal{J}(\mathcal{C}_2)$, $\mathcal{J}(\mathcal{C}_3)$ と書いていると考えることもできる.

さて, このときエントロピー生成率は

$$\sigma = \sum_{x,x'|x>x'} F^{\mathrm{ss}}(x|x')J^{\mathrm{ss}}(x|x') \tag{233}$$

$$= \sum_{\mu=1}^{3}\sum_{x,x'|x>x'} F^{\mathrm{ss}}(x|x')\mathcal{S}_{x'\to x}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{234}$$

と書ける. サイクルの力の量を三状態の時と同様に,

$$\mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu) = \sum_{x,x'|x>x'} F^{\mathrm{ss}}(x|x')\mathcal{S}_{x'\to x}(\mathcal{C}_\mu) \tag{235}$$

ともし書けば, エントロピー生成率は

$$\sigma = \sum_{\mu=1}^{3} \mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{236}$$

のように与えられる. このように定常状態においては, 実はサイクルの流れと力を知っていればエントロピー生成率が計算できる.

3.4 線形不可逆熱力学と Onsager 相反関係

今, 定常状態が平衡状態に十分近い状況を考えてみよう. つまり,

$$J^{\mathrm{ss}}(x'|x) \simeq 0 \tag{237}$$

のような状況が各 (x, x') のペアについて成り立つことを仮定する. すなわち,

$$\mathcal{O}(\epsilon) = J^{\mathrm{ss}}(x'|x) = W(x'|x)p^{\mathrm{ss}}(x) - W(x|x')p^{\mathrm{ss}}(x') \tag{238}$$

のように $J^{\rm ss}(x'|x)$ が微小量 ϵ のオーダーだとしよう．このとき

$$F^{\rm ss}(x'|x) = \ln \frac{W(x'|x)p^{\rm ss}(x)}{W(x|x')p^{\rm ss}(x')} \tag{239}$$

$$= \ln \left(1 + \frac{J^{\rm ss}(x'|x)}{W(x|x')p^{\rm ss}(x')}\right) \tag{240}$$

$$= \frac{J^{\rm ss}(x'|x)}{W(x|x')p^{\rm ss}(x')} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \tag{241}$$

となる．よって，

$$\alpha(x;x') = \frac{1}{W(x|x')p^{\rm ss}(x')} = \frac{1}{W(x'|x)p^{\rm ss}(x)} + \mathcal{O}(\epsilon) \tag{242}$$

という量を導入すれば，

$$F^{\rm ss}(x'|x) = \alpha(x;x')J^{\rm ss}(x'|x) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \tag{243}$$

のように流れと力の間に線形関係が成り立つ．$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ を無視してこの線形関係をサイクルの流れと力についても書き直すと，

$$\mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu) = \sum_{x,x'|x>x'} F^{\rm ss}(x'|x)\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) \tag{244}$$

$$= \sum_{x,x'|x>x'} \alpha(x;x')J^{\rm ss}(x'|x)\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu) \tag{245}$$

$$= \sum_\nu \left[\sum_{x,x'|x>x'} \alpha(x;x')\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\nu)\right]\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu). \tag{246}$$

と書ける．ここで

$$L_{\mu\nu} = \sum_{x,x'|x>x'} \alpha(x;x')\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\nu) \tag{247}$$

と書き直せば，

$$\mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu) = \sum_\nu L_{\mu\nu}\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu). \tag{248}$$

と平衡状態近傍の定常状態の力 $\mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)$ は流れ $\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu)$ の線形関係でかけることがわかるだろう．この線形関係の形でかける定常状態の設定は，線形非可逆熱力学 (linear irreversible thermodynamics) とよばれ，これを導入した Onsager にならって $L_{\mu\nu}$(の逆行列は)Onsager 係数とよばれる．

ここで今，$L_{\mu\nu}$ の定義より

$$L_{\mu\nu} = L_{\nu\mu} \tag{249}$$

である．これは Onsager 相反関係と呼ばれる．数式で見ると当たり前のように思えるが，これの意味をきちんと考えると割と面白い．なぜならば平衡近傍の定常状態においては

$$\frac{\partial\mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)}{\partial\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu)} = \frac{\partial\mathcal{F}(\mathcal{C}_\nu)}{\partial\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu)}. \tag{250}$$

が成り立つことを意味している．つまり異なるサイクルの流れと力の間に「相反な」関係があるということを主張している．

さらにエントロピー生成率は Onsager 係数を用いると

$$\sigma = \sum_\mu \mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) \tag{251}$$

$$= \sum_{\mu,\nu} L_{\mu\nu}\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu) \tag{252}$$

とかける.

さらに熱力学第二法則から

$$\sigma = \sum_{\mu,\nu} L_{\mu\nu} \mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu) \geq 0, \tag{253}$$

が成り立つ. この第二法則を言い換えると, Onsager 係数の行列 $L_{\mu\nu}$ が半正定値性 (任意の実ベクトル $\boldsymbol{x}$ に対して, 二次形式 $\boldsymbol{x}^{\mathrm{T}} L \boldsymbol{x}$ が非負) を持つとも言える. (半正定値性の数学的な別表現である「行列の主小行列式が全て非負」という表記で, 第二法則が Onsager 係数の関係式として記述されることもある.)

これらの話は $L_{\mu\nu}$ の逆行列の Onsager 係数 $L^{-1}_{\mu\nu}$

$$\mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu) = \sum_{\nu} L^{-1}_{\mu\nu} \mathcal{F}(\mathcal{C}_\nu). \tag{254}$$

に対しても同様の話が成り立つ (行列の正則性はきちんと示すには, $\mathcal{S}_{x\to x'}(\mathcal{C}_\mu)$ の性質の話になり, グラフ理論の話がいるので示していないが.). たとえば $L^{-1}_{\mu\nu}$ に関する Onsager 相反関係

$$L^{-1}_{\mu\nu} = L^{-1}_{\nu\mu} \tag{255}$$

は対称行列の逆行列が対称であることを使って示せ,

$$\frac{\partial \mathcal{J}(\mathcal{C}_\mu)}{\partial \mathcal{F}(\mathcal{C}_\nu)} = \frac{\partial \mathcal{J}(\mathcal{C}_\nu)}{\partial \mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)} \tag{256}$$

のような相反性を意味するし, 熱力学第二法則は

$$\sigma = \sum_{\mu,\nu} L^{-1}_{\mu\nu} \mathcal{F}(\mathcal{C}_\mu)\mathcal{F}(\mathcal{C}_\nu) \geq 0, \tag{257}$$

とかけるので半正定値性もいえる.

ただし, この線形非可逆熱力学の話は, どこまでいっても平衡近傍の定常状態という限定された設定での話であることに注意しなければならない.

3.5 Fokker-Planck 方程式における熱力学第二法則

今まで離散の master 方程式に対して, 熱力学第二法則を考えた. では, $\gamma = 1$ としたときの Langevin 方程式

$$\dot{x}(t) = -\partial_x U(x,t) + \sqrt{2\beta^{-1}}\xi(t) \tag{258}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \tag{259}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t') \tag{260}$$

とそれに相当する Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x j(x,t) \tag{261}$$

$$j(x,t) = (-\partial_x U(x,t))P(x,t) - \beta^{-1}\partial_x P(x,t) \tag{262}$$

に対しても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ていこう. 当然, Fokker-Planck 方程式は master 方程式の一種なので, 離散の master 方程式の議論を拡張すればよい. ただ Fokker-Planck 方程式においては, 熱力学第二法則を導出する別のやり方が知られている. 離散の master 方程式における表現との対応関係はのちに示そう.

まず, 次のような量を考える.

$$\nu(x,t) = \frac{j(x,t)}{P(x,t)} = \partial_x(-U(x,t) - \beta^{-1} \ln P(x,t)) \tag{263}$$

この量に対して,

$$\beta\nu(x,t)dx = dx\partial_x(-\beta U(x,t) - \ln P(x,t)) \tag{264}$$

という量を考えると, x の変化に対する熱浴のエントロピー変化 $dx\partial_x(-\beta U(x,t))$ と系のエントロピー変化 $dx\partial_x(-\ln P(x,t))$ の寄与があることがわかる.

よって, 離散の master 方程式の議論と同様に, このエントロピー変化に対して流れ $j(x,t)$ で積をとって, 和をとってやれば, エントロピー生成率が定義できる

$$\sigma = \int j(x,t)\beta\nu(x,t)dx = \int \frac{\beta j(x,t)^2}{P(x,t)}dx \tag{265}$$

実際この量は非負であり, 熱力学第二法則

$$\sigma \geq 0 \tag{266}$$

が示せ, 等号成立条件は全ての x に対して $j(x,t) = 0$ となり, 平衡状態のときにエントロピー生成率が 0 になることがわかる.

この Fokker-Planck 方程式におけるエントロピー生成率と離散の master 方程式におけるエントロピー生成率の二つの間の対応関係は, 一見わかりづらい. この二つの異なる表記を統一的に理解するためには, エントロピー生成率の非負性という熱力学第二法則の背後にどのような数学が隠れているかを考えるのが良い.

実際にこの非負性は, 情報理論の指標である KL ダイバージェンスという量から, 統一的に理解することができる. よってこのあと情報理論の指標についてまず学んだ上で, あらためて熱力学第二法則に戻ってくることにしよう.

4. 情報量とエントロピー生成率

ここからは情報理論で導入される各情報量について, 数学的な定義を述べていく. なぜこれらの量が情報という意味付けがなされるかについては, Shannon の情報理論の (情報源／通信路) 符号化定理に触れなければならない. 符号化定理は非平衡科学の授業としてはアドバンストであるため, もし興味があるならば標準的な教科書である”Elements of information theory” (Thomas M. Cover, Joy A. Thomas 著) を参考にして欲しい. この教科書は「情報理論 -基礎と広がり-」というタイトルで日本語訳も出ている. また, より高度な内容が一部含まれている「情報理論」 (甘利 俊一著) を読むのも良いだろう. こちらの本の通信路符号化定理の導入は非常にエレガントである.

4.1 Shannon エントロピー

すでに以前導入したが, 改めて Shannon エントロピーを導入する. まず, 確率分布 $p_X(x)$ に関する Shannon エントロピーは

$$H(X) = -\sum_x p_X(x) \ln p_X(x) \tag{267}$$

で定義される. ただし, $p_X(x) = 0$ のとき $p_X(x) \ln p_X(x) = 0$ とする. この量は $0 \leq p_X(x) \leq 1$ より非負である,

$$H(X) \geq 0. \tag{268}$$

等号達成はある x に対して $p_X(x) = 1$ であればよい ($1 \ln 1 = 0$ と $0 \ln 0 = 0$ の寄与しか含まれない).

同時確率分布 $p_{X,Y}(x,y)$ に関する Shannon エントロピーを

$$H(X,Y) = -\sum_{x,y} p_{X,Y}(x,y) \ln p_{X,Y}(x,y) \tag{269}$$

のように定義する. これに対しても, 同様に非負性が成り立つ. また, さらに条件付き確率 $p_{Y|X}(y|x)$ に関する条件付き Shannon エントロピーを

$$H(Y|X) = -\sum_{x,y} p_{X,Y}(x,y) \ln p_{Y|X}(y|x) \tag{270}$$

のように定義する. ここで, ln の前は同時確率分布 $p_{X,Y}(x,y)$ をかけている事に注意する. この量も非負である.

よって,

$$H(Y|X) = H(X,Y) - H(X), \tag{271}$$

を満たす. より一般には

$$H(X_1, \ldots, X_n) = H(X_1) + \sum_{k=1}^{n-1} H(X_{k+1}|X_k, \ldots, X_1), \tag{272}$$

を満たす. この Shannon エントロピーの分解の仕方を条件付き確率の時と同様に chain rule という.

また, これらの 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

$$H(X) = \langle -\ln p_X \rangle_{p_X}, \tag{273}$$

$$H(X,Y) = \langle -\ln p_{X,Y} \rangle_{p_{X,Y}}, \tag{274}$$

$$H(Y|X) = \langle -\ln p_{Y|X} \rangle_{p_{X,Y}}, \tag{275}$$

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.

連続量の分布 $P_X(x)$ についても, 期待値の意味で同じに表現になるように

$$\mathcal{H}(X) = -\int dx P_X(x) \ln P_X(x) = \langle -\ln P_X(x) \rangle_{P_X}, \tag{276}$$

と定義したものを微分エントロピーという. ただし, 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 $P_X(x)$ が 1 を超えうるので, こちらの量は実は非負ではない.

具体例を見てみよう．まず, 2 値 ($x \in \{0,1\}$) をとる分布 $p_X(x)$ が今

$$p_X(0) = q \tag{277}$$
$$p_X(1) = 1 - q, \tag{278}$$

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

$$H(X) = -q \ln q - (1-q)\ln(1-q) \tag{279}$$

となる．この量は $q = 1/2$ の時に最大値 $\ln 2$ をとる．
次に平均 μ, 分散 σ^2 のガウス分布

$$P_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{280}$$

に関する微分エントロピーは

$$\mathcal{H}(X) = \frac{1}{2}\ln[2\pi\sigma^2] + \frac{\langle (x-\mu)^2 \rangle_{P_X}}{2\sigma^2} \tag{281}$$
$$= \frac{1}{2}\ln[2\pi\sigma^2] + \frac{1}{2}, \tag{282}$$

で与えられる．つまりガウス分布の微分エントロピーは分散 σ^2 のみで決まり, この量が 0 の極限 (デルタ関数) では $-\infty$ に, ∞ の極限 (一様分布) では ∞ になるような量である．

4.2 Kullback-Leibler ダイバージェンス

このように離散分布で定義される Shannon エントロピーを連続の場合に拡張して微分エントロピーを作っても, 非負性という大事な性質が落ちてしまう．そのため, 離散と連続で両方とも非負になる尺度を考えたい．これに答えてくれるのが Kullback-Leibler ダイバージェンス (もしくは相対エントロピー) である．この量は二つの分布 p_X と q_X の違いの尺度である．
Kullback-Leibler ダイバージェンスの定義を述べよう．まず離散量の分布の場合には二つの分布 $p_X(x)$ と $q_X(x)$ に対して

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = \sum_x p_X(x) \ln \frac{p_X(x)}{q_X(x)} \tag{283}$$
$$= \langle \ln p_X - \ln q_X \rangle_{p_X} \tag{284}$$

のように定義される．また連続量の分布の場合は二つの分布 $P_X(x)$ と $Q_X(x)$ に対して

$$D_{\mathrm{KL}}(P_X||Q_X) = \int dx P_X(x) \ln \frac{P_X(x)}{Q_X(x)} \tag{285}$$
$$= \langle \ln P_X - \ln Q_X \rangle_{Q_X} \tag{286}$$

のように定義される．
まず, この量の性質を見ていこう．この量は数学的な意味での距離ではない, というのは一般には

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) \neq D_{\mathrm{KL}}(q_X||p_X) \tag{287}$$

と対称性がないからである．しかしながら, 次のような 3 つのいい性質がある．これは情報理論においてダイバージェンスと呼ばれる量の性質である．
1) $D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) \geq 0$
2) $p_X = q_X$ の時に限り $D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = 0$
3) (離散分布の場合) p_X と q_X が近いとして, $q_X(x) = p_X(x) + dp(x)$ とする．この時 dp_x の 2 次までのテイラー展開は 0 次と 1 次の項が 0 となり,

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = \frac{1}{2}\sum_{x,x'} g_{xx'} dp(x) dp(x') \tag{288}$$

と展開した時の係数 $g_{xx'}$ は半正定値で対称な行列になる．

よって, $g_{xx'}$ を計量としてしまえば, Kullback-Leibler ダイバージェンスは距離ではないが, 微分幾何の微小距離 ds の二乗を与えることができる ($ds^2 = \sum_{x,x'} g_{xx'} dp(x)dp(x')$)．そういう意味で, Kullback-Leibler ダイバージェンスは距離の二乗のようなものであり, 幾何学的な量である．この $g_{xx'}$ を計量とする考え方は情報幾何と呼ばれる分野の基本的な考え方になっている．

さて, 先ずは性質 1), 2) について示そう．この性質 1), 2) を示すには ln の凸性がいる．

まず, 準備として Jensen の不等式について述べる．これは x の任意の関数 $g(x)$ の関数 $f(g)$ が上に凸な関数の時に成立する

$$\langle f(g)\rangle_{p_X} \le f(\langle g\rangle_{p_X}) \tag{289}$$

という不等式である．この不等式の証明の概略を示す．まず $\langle g\rangle_{p_X}$ の点を通る直線

$$a(g(x) - \langle g\rangle_{p_X}) + f(\langle g\rangle_{p_X}) \tag{290}$$

を考えると, 常に

$$f(g(x)) \le a(g(x) - \langle g\rangle_{p_X}) + f(\langle g\rangle_{p_X}) \tag{291}$$

となるような a を取ってこれる (凸性の定義より)．この不等式は $p_X(x)$ をかけても成り立ち, 和を取っても成り立つため, 期待値のレベルでの不等式

$$\begin{align}
\langle f(g(x))\rangle_{p_X} &\le \langle a(g(x) - \langle g\rangle_{p_X}) + f(\langle g\rangle_{p_X})\rangle_{p_X} \tag{292}\\
&= f(\langle g\rangle_{p_X}) \tag{293}
\end{align}$$

は a が消え, Jensen の不等式が成り立つことが示せる．等号達成条件は, 各 $g(x)$ が一定の値 $g(x) = \text{const.}$ を持つときのみに限る．すなわち $g(x) = \langle g\rangle_{p_X}$ である．Jensen の不等式は凸関数の絵を書いてみると, 直感的に成り立つことはわかるだろう．

さて, 話を Kullback-Leibler ダイバージェンスに戻すが, まず $f(g) = \ln(g)$ とすればこれは上に凸である．よって,

$$\begin{align}
-D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) &= \langle \ln(q_X/p_X)\rangle_{p_X} \tag{294}\\
&\le \ln(\langle q_X/p_X\rangle_{p_X}) \tag{295}\\
&= \ln(\langle 1\rangle_{q_X}) \tag{296}\\
&= 0 \tag{297}
\end{align}$$

で, 非負性 1)

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) \ge 0 \tag{298}$$

が示せた．また等号達成条件は $q_X(x)/p_X(x) = \text{const.}$ である．ここで, $q_X(x) = p_X(x) \times \text{const.}$ とすれば, 確率の規格化条件から $q_X(x)/p_X(x) = 1$ であることがわかるため, 等号達成条件は $q_X(x) = p_X(x)$ の時に限ることがわかり性質 2) が示せた．ここまでの議論は分布が離散か連続かによらない形で構成しているため, 性質 1), 2) は連続のケースでも成り立つ．すなわち

$$D_{\mathrm{KL}}(P_X||Q_X) \ge 0 \tag{299}$$

かつ等号成立条件は $P_X(x) = Q_X(x)$ の時に限る．

最後の性質 3) は次のように計算すれば示せる．

$$\begin{align}
D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) &= -\sum_x p_X(x) \ln \frac{p_X(x) + dp(x)}{p_X(x)} \tag{300}\\
&= -\sum_x p_X(x) \left(\ln 1 + \frac{dp(x)}{p_X(x)} - \frac{1}{2}\frac{(dp(x))^2}{(p_X(x))^2} \right) + \mathcal{O}(dp(x)^3) \tag{301}
\end{align}$$

ここで $\ln 1 = 0$ であり, また

$$1 = \sum_x q_X(x) = \sum_x p_X(x) + \sum_x dp(x) = 1 + \sum_x dp(x) \tag{302}$$

より $\sum_x dp(x) = 0$ であるため,

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = \frac{1}{2}\sum_x \frac{(dp(x))^2}{p_X(x)}, \tag{303}$$

となる．これを $g_{xx'}$ の形で書き直すと

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = \frac{1}{2}\sum_{x,x'} g_{xx'}dp(x)dp(x') \tag{304}$$

$$g_{xx'} = \frac{\delta_{xx'}}{p_X(x)} \tag{305}$$

となる．もしくは $dp_y = -\sum_{x|x\neq y} dp_x$ を考えるならば, 和の範囲を取り直して

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X||q_X) = \frac{1}{2}\sum_{x,x'|x\neq y,x'\neq y} g_{xx'}dp(x)dp(x') \tag{306}$$

$$g_{xx'} = \frac{\delta_{xx'}}{p_X(x)} + \frac{1}{p_X(y)} \tag{307}$$

のようになる．この $g_{xx'}$ は対称行列であり, また

$$\sum_x \frac{(dp(x))^2}{p_X(x)} \geq 0 \tag{308}$$

より半正定値行列であることがわかる．よって 3) の性質も示せた．

余談ではあるが, この $g_{xx'}$ は $p_X(x)$ と $p_X(x')$ に関する Fisher 情報行列と呼ばれているものである．特に $p_X(x) = p(x)$ と表記すれば

$$\sum_x \frac{(dp(x))^2}{p(x)} = \sum_x p(x)(d\ln p(x))^2 = \langle (d\ln p)^2\rangle_p \tag{309}$$

と計算でき, 例えば分布 $p(x)$ が何らかのパラメータ $\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1, \ldots, \theta_n\}$ で決まると思って $d\ln p(x)$ を

$$d\ln p(x) = \sum_i [\partial_{\theta_i} \ln p(x)] d\theta_i \tag{310}$$

のように偏微分の chain rule で書きくだせば

$$\sum_x \frac{(dp(x))^2}{p_X(x)} = \sum_{i,j} \langle (\partial_{\theta_i} \ln p)(\partial_{\theta_j} \ln p)\rangle_p d\theta_i d\theta_j \tag{311}$$

となる．この $g_{ij} = \langle (\partial_{\theta_i} \ln p)(\partial_{\theta_j} \ln p)\rangle_p$ という量がいわゆる θ_i と θ_j に関する Fisher 情報行列である．分布のパラメータの候補として離散ならば $\{p_X(1), \ldots, p_X(n)\}$ が素朴な候補になるし, 連続量のガウス分布などであれば分散と平均値などがパラメータの候補として考えられる．

よって実は性質 3) は連続の分布の場合でも, 分布のパラメータ表記を用いれば拡張可能である．

連続の場合 $P_X(x) = Q_X(x) + dP_X(x)$ とすれば, $\int dx[dP_X(x)] = 0$ であり, Taylor 展開の 0 次が $\ln 1 = 0$ から消え, 1 次が確率の規格化から消えることが示せ

$$D_{\mathrm{KL}}(P_X||Q_X) = \int dx \frac{[dP_X(x)]^2}{P_X(x)} + O(dP^3) = \langle [d\ln P_X]^2\rangle_{P_X} \geq 0 \tag{312}$$

である．よって, 次の 3') が成り立つ．

3') 分布 $P_X(x)$ がパラメータ $\boldsymbol{\theta}$, 分布 $Q_X(x)$ がパラメータ $\boldsymbol{\theta} + d\boldsymbol{\theta}$ で決まるとした時に, 2 次までのテイラー展開は 0 次と 1 次の項が 0 となり,

$$D_{\mathrm{KL}}(P_X||Q_X) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} g_{ij} d\theta_i d\theta_j \tag{313}$$

とした時の係数 g_{ij} は半正定値対称行列である.
　ここで, g_{ij} は Fisher 情報行列を使って

$$g_{ij} = \langle (\partial_{\theta_i} \ln P_X)(\partial_{\theta_j} \ln P_X) \rangle_{P_X} \tag{314}$$

と書けることが示せる. これは対称であるし, $\sum_{i,j} g_{ij} d\theta_i d\theta_j = \langle (d \ln P_X)^2 \rangle_{P_X} \geq 0$ より半正定値性も成り立つ.
　ちなみに同時確率分布に対しても Kullback-Leibler ダイバージェンスが定義できる. 二つの同時確率分布 $p_{X,Y}(x,y)$ と $q_{X,Y}(x,y)$ の間の同時確率分布は

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y} || q_{X,Y}) = \sum_{x,y} p_{X,Y}(x,y) \ln \frac{p_{X,Y}(x,y)}{q_{X,Y}(x,y)} \tag{315}$$

$$= \langle \ln p_{X,Y} - \ln q_{X,Y} \rangle_{p_{X,Y}} \tag{316}$$

のように定義される. この量は非負であり, 等号達成条件は連続量の分布の場合も同様の期待値の表現で定義される.

4.3 Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性と様々な関係式

　さて, Kullback-Leibler ダイバージェンスの定義をしたところで, その有用性を見ていこう. Kullback-Leibler ダイバージェンスは非負性を持つために, 各情報量の間に成立する多くの不等式の証明に用いることができる. また, これらの話は Kullback-Leibler ダイバージェンスに起因しているため, 状態が連続の場合も同様に拡張可能である.
　さて, まず最初に離散の Shannon エントロピーの性質を Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性から示そう. 今 x として $x \in \{0, \dots, n-1\}$ の n 状態が取れるとする. このときに, 一様分布 $p_X^{\mathrm{uni}}(x) = 1/n$ を考え, 分布 $p_X(x)$ との Kullback-Leibler ダイバージェンスを考える.

$$D_{\mathrm{KL}}(p_X || p_X^{\mathrm{uni}}) = \langle \ln p_X - \ln p_X^{\mathrm{uni}} \rangle_{p_X} \geq 0 \tag{317}$$

これを計算すると, $\langle \ln p_X \rangle_{p_X} = -H(X)$, $\langle -\ln p_X^{\mathrm{uni}} \rangle_{p_X} = \ln n$ であるから,

$$\ln n \geq H(X) \tag{318}$$

すなわち, n 状態の分布の Shannon エントロピーは $\ln n$ を超えないことが示せる. 等号達成するのは分布が一様分布の時である. (連続の場合は, $n \to \infty$ の極限に相当すると思えばいい.)
　次に, 同時確率分布 $p_{X,Y}(x,y)$ と周辺化した分布 $p_X(x) = \sum_y p_{X,Y}(x,y)$, $p_Y(y) = \sum_x p_{X,Y}(x,y)$ の積に関する Kullback-Leibler ダイバージェンスを考える.

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y} || p_X p_Y) = \langle \ln p_{X,Y} - \ln p_X - \ln p_Y \rangle_{p_{X,Y}} \geq 0 \tag{319}$$

これを計算すると, $\langle \ln p_{X,Y} \rangle_{p_X} = -H(X,Y)$, $\langle -\ln p_X \rangle_{p_{X,Y}} = H(X)$, $\langle -\ln p_Y \rangle_{p_{X,Y}} = H(Y)$ であるから,

$$H(X) \geq H(X|Y) \tag{320}$$

もしくは

$$H(Y) \geq H(Y|X) \tag{321}$$

が得られる, すなわち条件付きを考えると Shannon エントロピーは減ることを意味する不等式が導出できる. この不等式は微分エントロピーについても成り立つため, 以下の話は連続の場合は全て微分エントロピーに置き換えて考えれば良い.
　この条件付きによる Shannon エントロピーの減少分は, X と Y の二つの確率変数が共有している情報量とみなせる. よって, X が Y について持っている「情報」という意味があり, 情報理論において重要な役割を果たす. よって, きちんと名前がついており, 相互情報量と呼ばれており, $I(X;Y)$ と表記される. 繰り返しになるが $I(X;Y)$ は以下のように定義される

$$I(X;Y) = D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y} || p_X p_Y). \tag{322}$$

この量は X と Y の入れ替えに対して対称 $I(X;Y) = I(Y;X)$ であり,

$$I(X;Y) = H(X) + H(Y) - H(X,Y) \tag{323}$$

$$= H(X) - H(X|Y) \tag{324}$$

$$= H(Y) - H(Y|X) \tag{325}$$

のような性質を持つ．この性質を直感的に理解するためにベン図を書くこともしばしば行われる．また, 等号成立条件すなわち $I(X;Y)=0$ となるのは X と Y が独立, すなわち任意の x と y で

$$p_{X,Y}(x,y)=p_X(x)p_Y(y) \tag{326}$$

が成り立つときのみである．

またさらに, 相互情報量は同時確率分布に対しても定義でき, 例えば X と $\{Y,Z\}$ の間の相互情報量は

$$\begin{aligned} I(X;\{Y,Z\}) &= H(X)+H(Y,Z)-H(X,Y,Z) && (327)\\ &= D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y,Z}||p_X p_{Y,Z}) && (328) \end{aligned}$$

のように定義される．また条件付き相互情報量についても次のように定義できる．

$$\begin{aligned} I(X;Y|Z) &= I(X;\{Y,Z\})-I(X;Z) && (329)\\ &= -H(X,Y,Z)+H(Y,Z)+H(X,Z)-H(Z) && (330)\\ &= \langle \ln p_{X,Y,Z}-\ln[p_{Y,Z}p_{X,Z}/p_Z]\rangle_{p_{X,Y,Z}} && (331)\\ &= D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y,Z}||p_{X|Z}p_{Y|Z}p_Z). && (332) \end{aligned}$$

これらの量は全て Kullback-Leibler ダイバージェンスで記述できるため非負であり, 等号成立条件も明らかである．例えば $I(X;\{Y,Z\})=0$ の場合は任意の x,y,z に対して $p_{X,Y,Z}(x,y,z)=p_X(x)p_{Y,Z}(y,z)$ が, $I(X;Y|Z)=0$ の場合は任意の x,y,z に対して $p_{X,Y,Z}(x,y,z)=p_{X|Z}(x|z)p_{Y|Z}(y|z)p_Z(z)$ が, それぞれ必要十分条件である．

例えば X, Y, Z が Markov 連鎖をなす時, すなわち

$$p_{X,Y,Z}(x,y,z)=p_X(x)p_{Y|X}(y|x)p_{Z|Y}(z|y) \tag{333}$$

が任意の x,y,z で成立するときは, 相互情報量は次のような性質を示す

$$I(X;Y)\geq I(X;Z). \tag{334}$$

これを示すには, Markov 連鎖の時に,

$$I(X;Z|Y)=D_{\mathrm{KL}}(p_{X,Y,Z}||p_{X|Y}p_{Z|Y}p_Y)=0 \tag{335}$$

であり, また

$$\begin{aligned} I(X;Y) &= I(X;Y)+I(X;Z|Y) && (336)\\ &= I(X;\{Y,Z\}) && (337)\\ &= I(X;Z)+I(X;Y|Z) && (338)\\ &\geq I(X;Z) && (339) \end{aligned}$$

と, 条件付き相互情報量 $I(X;Z|Y)$ の非負性を使えばいい．等号達成条件は $I(X;Y|Z)=0$ すなわち, X, Z, Y も Markov 連鎖を持つ状況になっている．

この式 $I(X;Y)\geq I(X;Z)$ はデータ処理不等式と呼ばれる．この「データ処理」と名前がつけられているお気持ちを説明すると, $p_{Z|Y}(z|y)$ で記述されるデータの処理によって, データ Y が解析結果 Z に変わったとしても, 対象 X に関する情報は増えることはない, という感じである．つまり, データ Y が対象 X についてほとんど情報を持っていないのであれば, どう解析して Z を作り出したとしても無駄である．データ Y が対象 X に関する情報としてそもそも貧弱であれば, 何をやっても解析結果 Z は貧弱なままである．この辺は, 現在の「猫も杓子も機械学習」の状況から鑑みると極めて示唆的な結果である．機械学習で何もかもが改善されるという考え方はそもそもこの不等式から棄却される．

特に, パラメータ θ で決まる分布 $p_{X|\Theta}(x|\theta)$ で生成されているデータ X を解析して得られた指標 $T(X)$(例えばサンプル平均など) を考えた時にも, Θ, X, $T(X)$ が Markov 連鎖なことがわかるので, データ処理不等式は

$$I(\Theta;X)\geq I(\Theta;T(X)). \tag{340}$$

となる．これが等号達成

$$I(\Theta;X)=I(\Theta;T(X)). \tag{341}$$

するような $T(X)$ を $p_{X|\Theta}(x|\theta)$ の十分統計量という． (等号達成条件を考えればわかるように $p_{X|\Theta,T(X)}(x|\theta,t)=p_{X|T(X)}(x|t)$ を意味する.) このように, 実際にデータ X を解析して指標 $T(X)$ を得る時に, 指標が十分統計量かどうかを考えるのは非常に有効である．具体例としては, $p_{X|\Theta}(x|\theta)$ がガウス分布であるならば, (サンプル) 平均と分散を $T(X)$ とすればそれは十分統計量である．

4.4 Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性とエントロピー生成

さて, 以上で示したように Kullback–Leibler ダイバージェンスの非負性から, 情報理論の様々な指標や関係式を示すことができることをみた．ここで思いつくのはエントロピー生成率の非負性も同様に Kullback-Leibler ダイバージェンスを経由して導出できないだろうか, という考え方である．これが実際にできることを見ていこう．

まず離散の master 方程式について考える．以前, 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 $p(x;t+dt,x';t)$ は

$$p_{X,X'}(x,x') = p(x;t+dt,x';t) = (\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt)\, p(x';t) \tag{342}$$

の形で書けることを見た．この表記を用いて, 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

$$q_{X,X'}(x,x') = p(x';t+dt,x;t) = (\delta_{xx'} + W(x'|x;t)dt)\, p(x;t) \tag{343}$$

とすると, $p_{X,X'}$ とは異なる分布 $q_{X,X'}$ を考えることができる．よって, 二つの分布の間の Kullback-Libler ダイバージェンスを考えると,

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X'}||q_{X,X'}) = \sum_{x,x'} (\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt)\, p(x';t) \ln \frac{(\delta_{xx'} + W(x|x';t)dt)\, p(x';t)}{(\delta_{xx'} + W(x'|x;t)dt)\, p(x;t)} \tag{344}$$

となる．ここで $x = x'$ では $\ln 1 = 0$ の寄与であることに着目すると,

$$D_{\mathrm{KL}}(p_{X,X'}||q_{X,X'}) = \sum_{x,x'|x\neq x'} W(x|x';t)p(x';t)dt \ln \frac{W(x|x';t)p(x';t)}{W(x'|x;t)p(x;t)} \tag{345}$$

$$= \sum_{x,x'|x>x'} [W(x|x';t)p(x';t) - W(x'|x;t)p(x;t)]dt \ln \frac{W(x|x';t)p(x';t)}{W(x'|x;t)p(x;t)} \tag{346}$$

$$= \sigma dt \tag{347}$$

とエントロピー生成率 σ が Kullback-Leibler ダイバージェンスを用いて表記できることがわかる．よって, Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性から

$$\sigma dt \geq 0 \tag{348}$$

と熱力学第二法則が示せ, 等号達成条件は $p_{X,X'}(x,x') = q_{X,X'}(x,x')$ が任意の $x.x'$ で成り立つことであることがわかる．この条件は, 「時刻 t に状態 x' に時刻 $t+dt$ に状態 x にいる確率と, 時刻 t に状態 x に時刻 $t+dt$ に状態 x' にいる確率が等しい」ということを意図しており, 可逆性に相当する表現になっていることがわかる．つまり, 詳細釣り合いを満たす平衡状態というのは, エントロピー生成率が 0 であり, すなわち可逆を意味するということがこの表現からわかる．

次に Langevin 方程式

$$\dot{x}(t) = -\partial_x U(x,t) + \sqrt{2\beta^{-1}}\xi(t) \tag{349}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \tag{350}$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t') \tag{351}$$

もしくはそれに相当する Fokker-Planck 方程式のケースを考えよう．

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x j(x,t) \tag{352}$$

$$j(x,t) = (-\partial_x U(x,t))P(x,t) - \beta^{-1}\partial_x P(x,t). \tag{353}$$

Onsager-Machlup 関数による遷移確率の表現から, 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は

$$P_{X,X'}(x,x') = P(x;t+dt,x';t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta^{-1}dt}} \exp\left[-\frac{\left[\frac{x-x'}{dt} + \partial_x U(x';t)\right]^2}{4\beta^{-1}} dt \right] P(x';t) \tag{354}$$

で与えられる．離散 master 方程式の時と同様に, 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

$$Q_{X,X'}(x,x') = P(x';t+dt,x;t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta^{-1}dt}} \exp\left[-\frac{\left[\frac{x'-x}{dt} + \partial_x U(x;t)\right]^2}{4\beta^{-1}} dt \right] P(x;t) \tag{355}$$

とすると, これらの対数の差は

$$\ln P_{X,X'}(x,x') - \ln Q_{X,X'}(x,x') = \beta(x-x')\frac{-\partial_x U(x;t) - \partial_x U(x';t)}{2} + \ln P(x';t) - \ln P(x,t) \tag{356}$$

$$= dx \circ [\partial_x[-\beta U(x;t)] - \partial_x \ln P(x;t)] \tag{357}$$

$$= dx \circ \beta\nu(x,t) \tag{358}$$

のように計算できる. ただし, Ito ルール及び Stratonovich 積分による表記を使って, $O(dt)$ の項だけを残している.
次に, 任意の関数 $A(x,t)$ と dx の Stratonovich 積である $dx \circ A(x,t)$ の期待値について

$$\langle dx \circ A(x,t)\rangle_{P_{X,X'}} \tag{359}$$

$$= \left\langle (x-x')\frac{A(x,t)+A(x',t)}{2}\right\rangle_{P_{X,X'}} \tag{360}$$

$$= \int dx \int dx' p_{X,X'}(x,x')\left[(x-x')A(x',t) + \frac{(x-x')^2}{2}\partial_x A(x',t)\right] + O(dt^2) \tag{361}$$

$$= \int dx' P(x';t)\int dx \left[(x-x')A(x',t) + \frac{(x-x')^2}{2}\partial_x A(x',t)\right]\frac{1}{\sqrt{4\pi\beta^{-1}dt}}\exp\left[-\frac{\left[\frac{x-x'}{dt} + \partial_x U(x';t)\right]^2}{4\beta^{-1}}dt\right], \tag{362}$$

と計算した後で, x に対してガウス積分を実行した上で部分積分を行うと

$$\langle dx \circ A(x,t)\rangle_{P_{X,X'}} \tag{363}$$

$$= \int dx' P(x';t)\left[[-\partial_x U(x';t)dt]A(x',t) + \beta^{-1}dt\partial_x A(x',t)\right] \tag{364}$$

$$= \int dx' \left[[-\partial_x U(x';t)dt]A(x',t)P(x';t) - \beta^{-1}dtA(x',t)\partial_x P(x';t)\right] \tag{365}$$

$$= \int dx' j(x',t)A(x',t)dt \tag{366}$$

と計算できることがわかる. よって, 二つの分布 $P_{X,X'}$, $Q_{X,X'}$ の間の Kullback-Libler ダイバージェンスを考えると,

$$D_{\mathrm{KL}}(P_{X,X'}||Q_{X,X'}) = \langle \ln P_{X,X'}(x,x') - \ln Q_{X,X'}(x,x')\rangle_{P_{X,X'}} \tag{367}$$

$$= \langle dx \circ \beta\nu(x,t)\rangle_{P_{X,X'}} \tag{368}$$

$$= \int dx' j(x',t)\beta\nu(x',t)dt \tag{369}$$

$$= \sigma dt \tag{370}$$

とエントロピー生成率 σ になる. よって離散の時と同様に Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性から

$$\sigma dt \geq 0 \tag{371}$$

と熱力学第二法則が示せ, 等号達成条件は $P_{X,X'}(x,x') = Q_{X,X'}(x,x')$ が任意の $x.x'$ で成り立つことであることがわかる.
このように Kullback-Leibler ダイバージェンスを経由すると, 離散状態の master 方程式と連続量の Fokker-Planck 方程式のエントロピー生成率の表現は同一であることがわかり, 非負性は Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性に起因することがわかる.

4.5 揺らぎの定理

Kullback-Leibler ダイバージェンスによる表現から, 熱力学第二法則に関する関係式を導出することができる. まず, 確率的なエントロピー生成 Δs_{tot} を

$$\Delta s_{\mathrm{tot}}(x;x') = \ln P_{X,X'}(x,x') - \ln Q_{X,X'}(x,x') \tag{372}$$

のように定義すれば, この期待値がエントロピー生成に相当する

$$\langle \Delta s_{\rm tot}(x;x') \rangle_{P_{X,X'}} = \sigma dt. \tag{373}$$

このエントロピー生成の式を

$$\exp(\Delta s_{\rm tot}(x;x')) = \frac{P_{X,X'}(x,x')}{Q_{X,X'}(x,x')} \tag{374}$$

のように書き直し, P と Q の定義を思い出すと

$$\exp(\Delta s_{\rm tot}(x;x')) = \frac{P(x;t+dt,x';t)}{P(x';t+dt,x;t)} \tag{375}$$

となる．この式は揺らぎの定理 (fluctuation theorem) と呼ばれる．時刻 t に x から $t+dt$ に x' という状態に行く確率と, その逆向きで時刻 t に x' から $t+dt$ に x に行く確率の比をとると, 確率的なエントロピー生成に結びつくという主張である．より正確には, Onsager-Machlup 表現で経路積分表示について説明した議論を使って, 経路の確率に拡張することができ, 揺らぎの定理はそちらを指すことが多い.

また, 確率エントロピー生成の定義から

$$\langle \exp(-\Delta s_{\rm tot}(x;x')) \rangle_{P_{X,X'}} = 1 \tag{376}$$

が示せる．なぜならば,

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\Delta s_{\rm tot}(x;x')) \rangle_{P_{X,X'}} &= \sum_{x,x'} P_{X,X'}(x,x') \frac{Q_{X,X'}(x,x')}{P_{X,X'}(x,x')} &(377)\\ &= \sum_{x,x'} Q_{X,X'}(x,x') &(378)\\ &= 1 &(379) \end{aligned}$$

と計算できるからである．この結果は, 積分型の揺らぎの定理 (integral fluctuation theorem) と呼ばれる．この式に直接 Jensen の不等式を考えることで,

$$\begin{aligned} \exp(0) &= \langle \exp(-\Delta s_{\rm tot}(x;x')) \rangle_{P_{X,X'}} &(380)\\ &\geq \exp(-\langle \Delta s_{\rm tot}(x;x') \rangle_{P_{X,X'}}) &(381)\\ &= \exp(-\sigma dt) &(382) \end{aligned}$$

となり, 対数を取ることで熱力学第二法則 $\sigma dt \geq 0$ を再導出することができる．(今, Jensen の不等式は下に凸な関数 $\exp(-g)$ に使ったので, 不等号の向きは以前の議論と逆向きになっていることに注意．)

またこの積分型の揺らぎの定理は当初, 単一熱浴に接したコントロールパラメータで制御される系で, 初期状態と終状態が平衡状態という仮定のもとで, 経路の確率を用いた形で導出された [Jarzynski, C. (1997). Nonequilibrium equality for free energy differences. Physical Review Letters, 78(14), 2690.]．よって, 特殊なケースでは 積分型の揺らぎの定理は Jarzynski 等式と呼ばれることがある．この設定では, 確率的なエントロピー生成は $\Delta s_{\rm tot} = \beta[W - \Delta F]$ のように確率的な仕事 W と初期状態と終状態の自由エネルギー変化 ΔF で書けると期待できるため,

$$\langle \exp(-\beta[W - \Delta F]) \rangle = 1, \tag{383}$$

もしくは自由エネルギー変化 ΔF は確率的な量でないことを使って

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(-\beta \Delta F) \tag{384}$$

と書け, この形を Jarzynski 等式とよぶ．ここで $\langle ... \rangle$ は経路の確率についての期待値を意味する．いずれにせよ, これらの等式の本質は, エントロピー生成 (率) が Kullback-Leibler ダイバージェンスで記述できることに起因している.

4.6 メモリが存在するときの熱力学第二法則と相互情報量

今, メモリ状態 m という状態に依存した遷移確率 $W(x|x', m; t)$ について考えよう. この場合に例えば確率的なエントロピー生成 $\Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)$ を

$$\Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m) = \ln \frac{(\delta_{xx'} + W(x|x', m; t)dt)\, p(x'; t)}{(\delta_{xx'} + W(x'|x, m; t)dt)\, p(x; t)} \tag{385}$$

$$\tag{386}$$

のように定義してしまうと, $p_{X,X',M}(x, x', m) = (\delta_{xx'} + W(x|x', m; t)dt)\, p(x', m; t)$ による期待値

$$\langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} \tag{387}$$

は実は Kullback-Leibler ダイバージェンスではないので, 非負ではない. よって, この $\langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}}$ を見かけ上のエントロピー生成と呼ぶことにしよう.

もしも Kullback-Leibler ダイバージェンスにしたいのであれば, 確率的なエントロピー生成は

$$\Delta s_{\rm tot}(x; x'|m) = \ln \frac{(\delta_{xx'} + W(x|x', m; t)dt)\, p(x', m; t)}{(\delta_{xx'} + W(x|x', m; t)dt)\, p(x, m; t)} \tag{388}$$

と定義すべきであることがわかる. この場合は

$$\langle \Delta s_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} = D_{\rm KL}(p_{X,X',M}||q_{X,X',M}) \tag{389}$$

と $q_{X,X',M}(x, x', m) = (\delta_{xx'} + W(x'|x, m; t)dt)\, p(x, m; t)$ を用いて, Kullback-Leibler ダイバージェンスの表記が得られるため, 非負性

$$\langle \Delta s_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} \geq 0 \tag{390}$$

が示せる.

では, この二つの差を考えてみよう. これは計算すれば

$$\langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} - \langle \Delta s_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} = \sum_{x,x',m} p_{X,X',M}(x, x', m) \ln \frac{p(x'; t)p(x, m; t)}{p(x; t)p(x', m; t)} \tag{391}$$

となるが, 以前 3.2 で $O(dt^2)$ を無視して, Shannon エントロピーとの等価性を議論した話を思い出すと, この量を一旦 Shannon エントロピーの形で書き直して計算すれば,

$$\langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} - \langle \Delta s_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} \tag{392}$$
$$= H(X) - H(X') - H(X, M) + H(X', M) + O(dt^2) \tag{393}$$
$$= H(X) + H(M) - H(X, M) - H(X') - H(M) + H(X', M) + O(dt^2) \tag{394}$$
$$= I(X; M) - I(X'; M) + O(dt^2) \tag{395}$$

と相互情報量の差分の形でかける. よって,

$$\langle \Delta s_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} = \langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}} - I(X; M) + I(X'; M) \geq 0 \tag{396}$$

が成り立つ. メモリの存在を忘れて間違えて定義してしまった見かけ上のエントロピー生成 $\langle \Delta\tilde{s}_{\rm tot}(x; x'|m)\rangle_{p_{X,X',M}}$ は負になりうるが, 情報の項 $-I(X; M) + I(X'; M)$ を考慮すると, 熱力学第二法則のように非負性を回復する.

この見かけ上のエントロピー生成と情報量の関係は, 歴史的には Maxwell のデーモンの文脈で色々な形で語られてきた内容である. 古くは 1929 年の Leo Szilard の議論 [Szilard, L. (1929). Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. Zeitschrift für Physik, 53(11-12), 840-856.] に遡る. そして, 2010 年前後に揺らぎの定理の文脈と実験技術の進展の結果, Maxwell のデーモンの議論が再燃し, 現在の形の理解に至っている (レビュー: [Parrondo, J. M., Horowitz, J. M., & Sagawa, T. (2015). Thermodynamics of information. Nature physics, 11(2), 131-139.]).

また, この議論はメモリという特殊な設定を使って議論しているが, 例えばこの m を相互作用する別の系の状態としたり, m だけでなく $m_1, m_2, \ldots$ と別の系の状態を増やして, 相互作用の入れ方を複雑にしたとしても, 上の形の議論は

一般化することができる．そういう状況でも, 状況に応じた相互情報量や条件付き相互情報量を見かけ上のエントロピー生成に加えることで, 非負性が回復できる．よって, 相互作用する系に対して, 部分系の熱力学第二法則というものが普遍的に存在しているということを, 2013 年ごろに我々はみつけた．

また, ここまでの話は Kullback-Leibler ダイバージェンスの非負性という性質だけから熱力学の話 (主に熱力学第二法則) を構成している．よって素朴な疑問として, Kullback-Leibler ダイバージェンスの第三の性質である計量の性質 (情報幾何) も使って確率的な熱力学を再考できないだろうかと思うのは自然ではないだろうか? ということで私は 2017 年ごろから, 確率的な熱力学と情報幾何の融合の研究に取り組んでいる．もし興味がある人がいたら, ぜひ色々と議論して一緒に研究できれば幸いである．

5. 確率過程とパラメータの力学系

5.1 力学系とは

ここからは力学系 (dynamical system) について考えることにする．力学系とは, 決定論的に状態が変化する系のことであり, 例えば運動方程式は力学系の典型的な例である．ある状態のベクトル $\boldsymbol{y}$ に対して, 時間 t と状態 $\boldsymbol{y}$ に依存する関数 $\boldsymbol{F}$ によって

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}, t) \tag{397}$$

のように微分方程式でかけるものを力学系と呼ぶ．また

$$\boldsymbol{y}_{n+1} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{y}_n, n) \tag{398}$$

のように整数をとる離散時間 n に関するものも, 写像の力学系とよぶ．

この定義に従えば, master 方程式は $\boldsymbol{y}$ を確率分布のベクトル $\boldsymbol{p} = (p(1,t), \ldots, p(n,t))$ として取ったときに

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}, t) \tag{399}$$

と書けるので力学系であり, 一方で Langevin 方程式は $\boldsymbol{y}$ を位置の関数 $\boldsymbol{x}$ としてとったときに

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, t) + \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}, t) \cdot \boldsymbol{\xi}(t) \tag{400}$$

$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, t)$ だけで書けず確率的なノイズ $\boldsymbol{\xi}(t)$ に依存する項を含むので力学系ではない．しかしながら, Fokker-Planck 方程式は master 方程式であるので力学系であるため,「力学系ではない Langevin 方程式」は「力学系である Fokker-Planck 方程式」で解釈できる．つまり, 力学系というのは時間発展方程式の数学的な定義の問題であり,「系のダイナミクスが力学系かどうか」という形の問いはあまり適切ではない．例えば同一のダイナミクスであっても, ダイナミクスを代表する状態 $\boldsymbol{y}$ を何にとるかで, 力学系で記述できたりできなかったりする．

また余談ではあるが, 各時刻のノイズ $\boldsymbol{\xi}(t)$ の実現値を一つ固定したら, 新しい関数 $\boldsymbol{f}^{\mathrm{new}}(\boldsymbol{x}, t) = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, t) + \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}, t) \cdot \boldsymbol{\xi}(t)$ を用いて

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt} = \boldsymbol{f}^{\mathrm{new}}(\boldsymbol{x}, t) \tag{401}$$

としてしまうことで, Langevin 方程式ですらも力学系になる．最近, この $\boldsymbol{\xi}(t)$ を固定した元での力学系としての性質が近年, ランダム力学系という名の下で様々な研究が行われている．

このように力学系という概念は確率過程と相反するようなものではなく, むしろ相補的な関係にある．この相補的な関係を Fokker-Planck 方程式を題材に具体的に見ていくことにしよう．

5.2 Fokker-Planck 方程式とパラメータの力学系

今 A と B が位置 x に依存しない Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x [A(t) P(x,t)] + \frac{1}{2} \partial_x^2 [B(t) P(x,t)], \tag{402}$$

を考える．このとき, Fokker-Planck 方程式を, 次のようなパラメータの力学系として表現する方法を考えてみよう．

簡単のため, 時刻 t での分布が平均 $\mu(t)$, 分散 $\sigma^2(t)$ のガウス分布である状況を考える．すなわち,

$$P(x,t) = P(x|\mu(t), \sigma^2(t)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp\left[-\frac{(x-\mu(t))^2}{2\sigma^2(t)}\right] \tag{403}$$

のようにかける状況を仮定する．(この仮定についてはこの節の最後にもう一度議論し直す．)

すると, 平均と分散の組 (μ, σ) を状態とした次のような力学系を考えることで, 確率分布 $P(x|\mu(t), \sigma^2(t))$ の時間発展を考えることができる．

$$\frac{d\mu}{dt} = f_\mu(\mu, \sigma^2, t) \tag{404}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = f_{\sigma^2}(\mu, \sigma^2, t) \tag{405}$$

この f_μ と f_σ を具体的に考えてみよう．今平均 $\mu(t)$ は x の期待値で与えられる．

$$\mu(t) = \langle x \rangle = \int dx P(x,t) x \tag{406}$$

この平均値の時間発展は

$$\frac{d}{dt}\mu(t) = \int dx \partial_t P(x,t) x \tag{407}$$

で与えられるので, ここに Fokker-Planck 方程式を用いることで

$$\begin{align}
\frac{d}{dt}\mu(t) &= \int dx \partial_x[-A(t)P(x,t)]x + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)]x \tag{408}\\
&= -\int dx[-A(t)P(x,t)][\partial_x x] + \int dx \frac{1}{2}[B(t)P(x,t)][\partial_x^2 x] \tag{409}\\
&= \langle A(t) \rangle + 0 \tag{410}\\
&= A(t) \tag{411}
\end{align}$$

と計算できる．ちなみに部分積分で $P(x,t)$ が $-\infty$ と ∞ で 0 の寄与を与えることを用いている．同様に分散は

$$\sigma^2(t) = \langle (x-\mu)^2 \rangle = \int dx P(x,t) x^2 - \mu^2(t) \tag{412}$$

と書けることから,

$$\begin{align}
\frac{d}{dt}\sigma^2(t) &= \int dx \partial_t P(x,t) x^2 - 2\mu(t)\frac{d}{dt}\mu(t) \tag{413}\\
&= \int dx \partial_x[-A(t)P(x,t)]x^2 + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)]x^2 - 2\mu(t)A(t) \tag{414}\\
&= -\int dx[-A(t)P(x,t)][\partial_x x^2] + \int dx \frac{1}{2}[B(t)P(x,t)][\partial_x^2 x^2] - 2\mu(t)A(t) \tag{415}\\
&= 2\langle xA(t) \rangle + \langle B(t) \rangle - 2\mu(t)A(t) \tag{416}\\
&= B(t) \tag{417}
\end{align}$$

のように計算できる．よって Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[A(t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)], \tag{418}$$

は

$$\begin{align}
\frac{d}{dt}\mu(t) &= A(t) \tag{419}\\
\frac{d}{dt}\sigma^2(t) &= B(t) \tag{420}
\end{align}$$

のようなパラメータの力学系に相当する．

またさらに分散以上の高次の項 (たとえば $c_3 = \langle (x-\mu)^3 \rangle = \langle x^3 \rangle - 3\mu\sigma^2 - \mu^3$) の時間発展は,

$$\begin{align}
\frac{d}{dt}c_3 &= \int dx \partial_t P(x,t) x^3 + \frac{d}{dt}[-3\mu\sigma^2 - \mu^3] \tag{421}\\
&= -\int dx[-A(t)P(x,t)][\partial_x x^3] + \int dx \frac{1}{2}[B(t)P(x,t)][\partial_x^2 x^3] + \frac{d}{dt}[-3\mu\sigma^2 - \mu^3] \tag{422}\\
&= 3\langle x^2 A(t) \rangle + 3\langle xB(t) \rangle - 3\sigma^2\frac{d}{dt}\mu - 3\mu\frac{d}{dt}\sigma^2 - 3\mu^2\frac{d}{dt}\mu \tag{423}\\
&= 3(\sigma^2 + \mu^2)A(t) + 3\mu B(t) - 3\sigma^2 A(t) - 3\mu B(t) - 3\mu^2 A(t) \tag{424}\\
&= 0 \tag{425}
\end{align}$$

となる．ここからわかることとして $c_3 = \langle (x-\mu)^3 \rangle$ は今回の Fokker-Planck 方程式で駆動される場合は時間変化しない．実は, この c_3 というのの正体は 3 次のキュムラントと呼ばれるものである．n 次のキュムラントの定義は,

$$\ln\langle e^{sx} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} s^n \tag{426}$$

の Taylor 展開の係数 c_n であり, 実用的には

$$c_n = \partial_s^n \ln\langle e^{sx} \rangle\big|_{s=0} \tag{427}$$

で計算される．実際に計算すると 1 次のキュムラント

$$c_1 = \partial_s \ln\langle e^{sx} \rangle\big|_{s=0} \tag{428}$$
$$= \left.\frac{\langle xe^{sx} \rangle}{\langle e^{sx} \rangle}\right|_{s=0} \tag{429}$$
$$= \langle x \rangle \tag{430}$$
$$= \mu \tag{431}$$

は平均, 2 次のキュムラント

$$c_2 = \partial_s^2 \ln\langle e^{sx} \rangle\big|_{s=0} \tag{432}$$
$$= \left.\frac{\langle x^2 e^{sx} \rangle}{\langle e^{sx} \rangle}\right|_{s=0} - \left.\frac{\langle xe^{sx} \rangle^2}{\langle e^{sx} \rangle^2}\right|_{s=0} \tag{433}$$
$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{434}$$
$$= \sigma^2 \tag{435}$$

は分散に相当する．また今回の Fokker-Planck 方程式に対応する高次のキュムラントに関する力学系は, $n \geq 3$ で

$$\frac{d}{dt} c_n = \partial_s^n \left.\frac{\int dx e^{sx} \partial_t P(x,t)}{\langle e^{sx} \rangle}\right|_{s=0} \tag{436}$$
$$= \partial_s^n \left.\frac{-\int dx [-A(t)P(x,t)][\partial_x e^{sx}] + \int dx \frac{1}{2}[B(t)P(x,t)][\partial_x^2 e^{sx}]}{\langle e^{sx} \rangle}\right|_{s=0} \tag{437}$$
$$= \partial_s^n \left.\frac{sA(t)\langle e^{sx} \rangle + \frac{s^2}{2}B(t)\langle e^{sx} \rangle}{\langle e^{sx} \rangle}\right|_{s=0} \tag{438}$$
$$= \partial_s^n \left.\left[sA(t) + \frac{s^2}{2}B(t)\right]\right|_{s=0} \tag{439}$$
$$= 0 \tag{440}$$

になる．よって今回の Fokker-Planck 方程式を考えた場合は, $n \geq 3$ の n 次のキュムラントは時間変化しないことがいえる．

実はキュムラントというパラメータをとってくると, 3 次以上のキュムラントはガウス分布だと $c_n = 0$ になることが示せる．何故ならばガウス分布に対しては

$$\ln\langle e^{sx} \rangle = \ln\left[\int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp\left[sx - \frac{(x-\mu(t))^2}{2\sigma^2(t)}\right]\right] \tag{441}$$
$$= \ln\left[\int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp\left[-\frac{(x-\mu(t)-s\sigma^2(t))^2}{2\sigma^2(t)} + s\mu + s^2\frac{\sigma^2}{2}\right]\right] \tag{442}$$
$$= \ln\left[\exp\left[s\mu + s^2\frac{\sigma^2}{2}\right]\right] \tag{443}$$
$$= \mu s + \frac{\sigma^2}{2} s^2 \tag{444}$$

となるからである．ここから実は, Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[A(t)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)], \tag{445}$$

に対して, 初期分布がガウス分布であれば, 任意の時刻でガウス分布になることが示せる．初期分布 $t=-\infty$ をガウス分布にしていたら, $n \geq 3$ で $c_n(t=-\infty)=0$ である．また今回の Fokker-Planck 方程式で駆動される場合は $n \geq 3$ で $dc_n/dt = 0$ より, 任意の時刻 t で $n \geq 3$ で $c_n(t) = c_n(t=-\infty) = 0$ が言える．つまり, 最初に仮定したガウス分布の仮定はそこまで強い仮定ではなく, 初期分布がガウス分布であるという仮定に相当していることがわかる．ただし, 今回の導出を考えればわかるように Fokker-Planck 方程式の A や B に x 依存性があった場合には, 一般には初期分布がガウス分布であったとしても, 任意の時刻でガウス分布になるとは限らない．

ちなみに, A が x の依存性が一次まであったとしても, 初期分布がガウス分布ならば任意の時刻でガウス分布である．この事実は Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[(A_1(t)+A_2(t)x)P(x,t)] + \frac{1}{2}\partial_x^2[B(t)P(x,t)], \tag{446}$$

を用いて, キュムラントの時間発展を考えると,

$$\frac{d}{dt}c_n = \partial_s^n \left.\frac{\int dx e^{sx}\partial_t P(x,t)}{\langle e^{sx}\rangle}\right|_{s=0} \tag{447}$$

$$= \partial_s^n \left.\frac{-\int dx[-[A_1(t)+xA_2(t)]P(x,t)][\partial_x e^{sx}] + \int dx\frac{1}{2}[B(t)P(x,t)][\partial_x^2 e^{sx}]}{\langle e^{sx}\rangle}\right|_{s=0} \tag{448}$$

$$= \partial_s^n \left.\frac{A_1(t)s\langle e^{sx}\rangle + A_2(t)s\langle xe^{sx}\rangle + \frac{s^2}{2}B(t)\langle e^{sx}\rangle}{\langle e^{sx}\rangle}\right|_{s=0} \tag{449}$$

$$= \partial_s^n \left.\left[s\left(A_1(t) + A_2(t)\partial_s \ln\langle e^{sx}\rangle\right) + \frac{s^2}{2}B(t)\right]\right|_{s=0} \tag{450}$$

となり、$n \geq 3$ の 3 次以降のキュムラントに対して

$$\frac{d}{dt}c_n = nA_2(t)c_n \tag{451}$$

となることから, $n \geq 3$ で $c_n(t=-\infty)=0$ ならば, 任意の時刻で $c_n(t)=0$ が示せる．ちなみにこの事実は, Fokker-Planck 方程式における Onsager-Machlup 表現を用いて, $P(y;t)$ をガウス分布としたときの $P(x;t+dt) = \int dy P(x;t+dt|y;t)P(y;t)$ のガウス積分を具体的に実行したときに $P(x;t+dt)$ もガウス分布になることを示すという形で, 理解することも可能である．

5.3 力学系の固定点と定常状態、安定性

今時間に依存しない微分方程式での力学系

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}) \tag{452}$$

もしくは写像の力学系

$$\boldsymbol{y}_{n+1} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{y}_n) \tag{453}$$

を考える．これに対して,

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}^*) = 0 \tag{454}$$

もしくは

$$\boldsymbol{y}^* = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{y}^*) \tag{455}$$

を満たす点 $\boldsymbol{y}^*$ を固定点 (もしくは不動点) という．例えば master 方程式を次のような力学系

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}) \tag{456}$$

とみなしたときの固定点 $\boldsymbol{p}^*$ は定常分布に相当し, 固定点の定義の式 $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{p}^*) = 0$ は, 定常条件

$$\sum_{x'} J^{\mathrm{ss}}(x|x') = \sum_{x'} [W(x|x')p^*(x') - W(x'|x)p^*(x)] = 0 \tag{457}$$

に相当する．よって, 確率過程における定常状態の性質は, 確率過程を力学系とみなしたときの固定点の性質から理解ができる．

もうすこし凝った例として, 次のような Fokker-Planck 方程式

$$\partial_t P(x,t) = -\partial_x[-\partial_x U(x)P(x,t)] + \partial_x^2[\beta^{-1}P(x,t)], \tag{458}$$

$$U(x) = \frac{k}{2}(x-a)^2 \tag{459}$$

を考えよう．ここで k は剛性 (ばね定数), a は中心位置である．これに対して, キュムラントの力学系を考えると,

$$\frac{d}{dt}c_n = \partial_s^n \left[s\left(ka - k\partial_s \ln\langle e^{sx}\rangle\right) + s^2\beta^{-1}\right]\Big|_{s=0} \tag{460}$$

より, $n = 1, 2$ では

$$\frac{d}{dt}c_1 = k(a - c_1) \tag{461}$$

$$\frac{d}{dt}c_2 = -2kc_2 + 2\beta^{-1} \tag{462}$$

$$\tag{463}$$

で与えられ, $n \geq 3$ では

$$\frac{d}{dt}c_n = -nkc_n \tag{464}$$

となっている．この力学系の固定点 $\boldsymbol{c}^*$ は $c_1^* = a$, $c_2^* = \beta^{-1}k^{-1}$ であり, また $n \geq 3$ で $c_n^* = 0$ となる．よって, 固定点に相当する定常分布は平均 a, 分散 β^{-1}/k のガウス分布であり, すなわち

$$P^{\mathrm{can}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta^{-1}k^{-1}}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2\beta^{-1}k^{-1}}\right) \propto \exp\left(-\beta U(x)\right) \tag{465}$$

とカノニカル分布で与えられる平衡分布になっていることがわかった．

また, キュムラントの力学系を固定点まわりの摂動 $\delta\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*$ の形にして考えると, 摂動に関して

$$\frac{d}{dt}\delta c_n = -nk\delta c_n \tag{466}$$

のような時間発展方程式が手に入る．これは具体的に解けば $\delta\boldsymbol{c}$ は時間に対して単調に減少し, $t \to \infty$ でこの固定点 $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^*$ に行き着くことがわかる (高次のキュムラントほどキュムラントの次数 n に比例して早く減衰する)．このような性質を持つ固定点は, (漸近) 安定であるという．よって今回のケースにおいて, 平衡分布が安定であることが言えた．

より一般には, 力学系

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}) \tag{467}$$

に対する固定点周りの微小な摂動 $\delta\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{y}^*$ を考えたときの

$$\frac{d}{dt}\delta\boldsymbol{y} = J\delta\boldsymbol{y} + O(\delta\boldsymbol{y}^2) \tag{468}$$

に対して, 行列 J の固有値の実部の正負を見れば固定点周りでの安定性が議論できる (すべての固有値の実部が負であれば (漸近) 安定である). ここで行列 J は

$$J_{ij} = \left.\frac{\partial f_i}{\partial y_j}\right|_{\boldsymbol{y}=\boldsymbol{y}^*} \tag{469}$$

のように固定点 $\boldsymbol{y}^*$ での $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y})$ のヤコビ行列で与えられる. このように行列 J の性質を調べて固定点の安定性を議論する手法を線形安定性解析と呼ぶ. また写像の場合

$$\boldsymbol{y}_{n+1} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{y}_n) \tag{470}$$

も同様に, 固定点 $\boldsymbol{y}^*$ での $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{y})$ のヤコビ行列 $\tilde{J}$ から安定性が議論可能であるが, この場合は $\delta\boldsymbol{y}_{n+1} = \tilde{J}\delta\boldsymbol{y}_n + O(\delta\boldsymbol{y}_n^2)$ のようになるので, ヤコビ行列の固有値の実部の正負ではなくて, ヤコビ行列のすべての固有値の絶対値が 1 を超えるか超えないかで安定性を議論する (すべての固有値の絶対値が 1 を超えなければ (漸近) 安定である). ただしここの議論においてヤコビ行列を導入しているので, $\boldsymbol{F}$ と $\boldsymbol{f}$ の微分可能性は仮定しているものとする.

5.4 master 方程式とレート方程式

今, 最も簡単な化学反応として, 二つの化学物質 A, B が

$$A \leftrightharpoons B \tag{471}$$

という変化を起こし, $A \to B$ へのレートが k_+, $B \to A$ のレートが k_- という状況を考えよう. この時, A と B の化学物質の粒子数をそれぞれ n_A, n とし, 粒子数 $N = n_A + n$ が保存するもとでの確率過程を考えてみよう. この化学反応に対応する master 方程式は $n = 0, \ldots, N$ に対して

$$\frac{d}{dt}p_n = k_-(n+1)p_{n+1} - k_+(N-n)p_n - k_- n p_n + k_+(N-n+1)p_{n-1} \tag{472}$$

で与えられる. ただし, $p_{-1} = p_{N+1} = 0$ という境界条件を課す. この化学反応の master 方程式は, 粒子数に応じて各粒子が独立に反応が起こる希薄な溶液の状況を想定しているモデルである.

この master 方程式に対して粒子数 n_A と n の期待値 $\langle n_A\rangle = \sum_n (N-n)p_n$ と $\langle n\rangle = \sum_n np_n$ の時間発展を考えてみよう. 計算すると

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle n_A\rangle &= \sum_n (N-n)\frac{d}{dt}p_n &(473)\\
&= \sum_n (N-n)[k_-(n+1)p_{n+1} - k_+(N-n)p_n - k_- np_n + k_+(N-n+1)p_{n-1}] &(474)\\
&= k_-\langle n(N-n+1) - (N-n)n\rangle + k_+\langle -(N-n)^2 + (N-n-1)(N-n)\rangle &(475)\\
&= k_-\langle n\rangle - k_+\langle (N-n)\rangle &(476)\\
&= k_-\langle n\rangle - k_+\langle n_A\rangle &(477)
\end{aligned}$$

と

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle n\rangle &= \sum_n n\frac{d}{dt}p_n &(478)\\
&= \sum_n n[k_-(n+1)p_{n+1} - k_+(N-n)p_n - k_- np_n + k_+(N-n+1)p_{n-1}] &(479)\\
&= k_-\langle n(n-1) - n^2\rangle + k_+\langle -(N-n)n + (N-n)(n+1)\rangle &(480)\\
&= -k_-\langle n\rangle + k_+\langle (N-n)\rangle &(481)\\
&= -k_-\langle n\rangle + k_+\langle n_A\rangle &(482)
\end{aligned}$$

のように計算できる ($\langle n_A\rangle = N - \langle n\rangle$ より二つの式は独立ではなく, $d\langle n_A\rangle/dt = -d\langle n\rangle/dt$ となっていることがわかる). この結果を溶媒を含めた全粒子数 Ω で割って定義される濃度 $[A] = \langle n_A\rangle/\Omega$, $[B] = \langle n\rangle/\Omega$ を用いて書き直すと, 以下の

ように化学反応 $A \leftrightharpoons B$ のレート方程式

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_+[A] + k_-[B] \tag{483}$$

$$\frac{d}{dt}[B] = k_+[A] - k_-[B] \tag{484}$$

になる．よって，レート方程式は master 方程式から得られる分布のパラメータの挙動として得られることがわかる．
　またこの力学系の固定点は

$$[B] = \frac{k_+}{k_-}[A] \tag{485}$$

で与えられることがわかり，これは化学平衡の条件に相当する．また，方程式の形を $[A] + [B] = N\Omega$ を用いて書き直して

$$\frac{d}{dt}[B] = f([B]) = -(k_+ + k_-)[B] + k_+ N/\Omega \tag{486}$$

の形にすればわかることではあるが，この固定点は

$$\partial_{[B]} f([B]) = -(k_+ + k_-) < 0 \tag{487}$$

より漸近安定である．
　さらに $m_1 = \sum_n n^1 p_n$ という一次のパラメータの力学系だけでなく，高次のパラメータ $m_k = \sum_n n^k p_n$ に対する時間発展も考えることができる．一般には $m_1, \ldots, m_N$ までの N 個のパラメータの力学系が，master 方程式に相当する．よって，レート方程式は N 個の力学系のなかで，1 つだけ考えて粗視化した不完全なものだと思うべきである．
　また面白いことに，このレート方程式に対して，さらに N を用いて $p_A = \langle n_A \rangle / N = ([A]\Omega)/N$, $p_B = \langle n \rangle / N = ([B]\Omega)/N$ のように変数変換することで，$p_A + p_B = 1$ かつ $p_A \geq 0$, $p_B \geq 0$ の性質を持つ

$$\frac{d}{dt}p_A = -k_+ p_A + k_- p_B \tag{488}$$

$$\frac{d}{dt}p_B = k_+ p_A - k_- p_B \tag{489}$$

のような master 方程式だと思うことができる．実はこの粗視化した記述においても，化学熱力学としての確率的な熱力学を構成することができる．ただし，エントロピー生成などの熱力学量は，粗視化する前と後では一般に異なる値になる．これは，「何を熱浴とみなし，何を状態とみなすか」というものが，粗視化によって異なることによる．このようなレート方程式における化学熱力学を，確率的な熱力学から捉える研究は実はまだ始まったばかりである．例えば近年では [Rao, R., & Esposito, M. (2016). Nonequilibrium thermodynamics of chemical reaction networks: wisdom from stochastic thermodynamics. Physical Review X, 6(4), 041064.] などの研究が行われている．また，このような粗視化におけるエントロピー生成の不定性は，化学反応だけの特殊な問題ではない．例えば overdamped Langevin 方程式と underdamped Langevin 方程式の違いからも，同様の不定性が生じうる，

5.5 自己触媒反応のケース

　次に，少し異なる状況として，二つの化学物質 A, B が

$$A + B \leftrightharpoons 2B \tag{490}$$

という変化を起こし，$A + B \to 2B$ へのレートが k_+, $2B \to A + B$ のレートが k_- という状況を考えよう．この時も，A と B の化学物質の粒子数をそれぞれ n_A, n とし，全粒子数 $N = n_A + n$ が保存するもとでの確率過程を考えてみよう．この化学反応に対応する master 方程式は $n = 0, \ldots, N$ に対して

$$\frac{d}{dt}p_n = k_-(n+1)\frac{n}{\Omega}p_{n+1} - k_+(N-n)\frac{n}{\Omega}p_n - k_- n\frac{n-1}{\Omega}p_n + k_+(N-n+1)\frac{n-1}{\Omega}p_{n-1} \tag{491}$$

で与えられる．ただし，$p_{-1} = p_{N+1} = 0$ という境界条件を課す．先ほどの違いとして反応する相手の濃度 n/Ω (もしくは $(n-1)/\Omega$) に比例する効果が含まれていることに注意したい．

この時, 同じように $\langle n \rangle$ の時間発展を計算してみよう.

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle n \rangle &= \sum_n n \frac{d}{dt} p_n && (492)\\
&= \sum_n n \left[k_-(n+1)\frac{n}{\Omega}p_{n+1} - k_+(N-n)\frac{n}{\Omega}p_n - k_- n\frac{n-1}{\Omega}p_n + k_+(N-n+1)\frac{n-1}{\Omega}p_{n-1} \right] && (493)\\
&= k_-\frac{1}{\Omega}\langle n(n-1)^2 - n^2(n-1)\rangle + k_+\frac{1}{\Omega}\langle -(N-n)n^2 + (N-n)n(n+1)\rangle && (494)\\
&= -k_-\frac{1}{\Omega}\langle n(n-1)\rangle + k_+\frac{1}{\Omega}\langle (N-n)n\rangle && (495)\\
&= -k_-\frac{1}{\Omega}\langle n(n-1)\rangle + k_+\frac{1}{\Omega}\langle n_A n\rangle && (496)\\
& && (497)
\end{aligned}
$$

となる. ここで重要な点として, $m_2 = \langle n^2 \rangle$ の依存性を明示的に書くと

$$
\frac{d}{dt}\langle n \rangle = -k_-\frac{1}{\Omega}(m_2 - \langle n \rangle) + k_+\frac{1}{\Omega}(N\langle n \rangle - m_2) \tag{498}
$$

$$
\tag{499}
$$

なる. すなわち $\langle n \rangle$ の時間発展を追うには各時刻での $\langle n^2 \rangle$ の情報がいり,

$$
\frac{d}{dt}m_2 \tag{500}
$$

も考えなければならない. しかし, m_2 の時間発展は $m_3 = \langle n^3 \rangle$ の時間発展が必要である. このように高次を全て考慮する必要が出てくる.

よって, 自己触媒反応を正しく取り扱おうとしたら, 本来は 1 次だけを用いたレート方程式は書けないはずである. しかしながら, ある種の近似の元でレート方程式を考えることができる. まず Ω が大きいとすることで, n が平均 $\Omega[B]$ 周りで $\Omega^{1/2}$ のオーダーで揺らいでいると思うことができる. このとき ξ という量を使って $n = \Omega[B] + \Omega^{1/2}\xi$ (すなわち $n_A = \Omega[A] - \Omega^{1/2}\xi$) と確率変数を n から ξ に置き換えてやると, $\langle n \rangle$ の力学系は

$$
\frac{d}{dt}[B] = -k_-[B]^2 + k_+[A][B] + O(\Omega^{-1/2}) \tag{501}
$$

と計算でき, $\langle \xi \rangle$ や $\langle \xi^2 \rangle$ の寄与は全て $O(\Omega^{-1/2})$ に押し付けることができる. よって,

$$
\frac{d}{dt}[B] = -k_-[B]^2 + k_+[A][B] \tag{502}
$$

というレート方程式が近似的に得られる. この近似を取り扱う方法は本質的には van Kampen のシステムサイズ展開に相当する. システムサイズ展開については, 詳しくは van Kampen の教科書 [van Kampen, N. G. "Stochastic Processes in Physics and Chemistry"] の Chapter X に載っている.

このレート方程式の安定性を考えよう. 今回の場合は, $[B]$ に関して二次の非線形関数であるので, 固定点は

$$
[B] = 0 \tag{503}
$$

および,

$$
[B] = \frac{k_+}{k_-}[A] \tag{504}
$$

の二つが考えられる. 上の固定点は元の確率過程において

$$
\frac{d}{dt}p_0 = 0 \tag{505}
$$

であることから $p_0 = 1$ が定常解になっていることからきている.

さてこの二つの固定点の安定性を議論しよう．レート方程式を $[A] + [B] = N\Omega$ を用いて書き直すと,

$$\frac{d}{dt}[B] = f([B]) = -(k_- + k_+)[B]^2 + k_+ N\Omega[B] \tag{506}$$

より,

$$\partial_{[B]} f([B]) = -2(k_+ + k_-)[B] + k_+ N\Omega \tag{507}$$

となる．よって固定点 $[B] = 0$ については

$$\partial_{[B]} f([B])\Big|_{[B]=0} = k_+ N\Omega \geq 0 \tag{508}$$

より安定ではなく, 固定点 $[B] = k_+[A]/k_-$ については

$$\partial_{[B]} f([B])\Big|_{[B]=k_+[A]/k_-} = -2k_+([B] + [A]) + k_+ N\Omega = -k_+ N\Omega < 0 \tag{509}$$

より安定である．よって, 自己触媒反応の場合は一つの安定固定点と一つの不安定固定点を持っていることがわかる．

6. 力学系と非線形性

6.1 非線形性と分岐

ここまででみたように, マスター方程式からパラメータの力学系を導出した場合に, レート方程式に代表されるような非線形微分方程式が出てくることがある. この微分方程式の非線形性は固定点すなわち定常解が複数ありうることを意味しており, これは非平衡現象における定常状態への緩和や, 定常状態の性質を理解する上で重要なトピックである. 特に, 力学系

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = \boldsymbol{f}_\mu(\boldsymbol{y}) \tag{510}$$

のように状態 $\boldsymbol{y}$ の力学系が, 状態とは別のパラメータ μ によって変化する場合に,

$$\boldsymbol{f}_\mu(\boldsymbol{y}^*) = 0 \tag{511}$$

の解である固定点 $\boldsymbol{y}^*$ はパラメータ μ に依存しているため, その解の μ 依存性を調べる考え方がある. 固定点の性質の定性的な変化 (例えば, 一つの固定点が二つの固定点に別れて変化する現象など) は分岐と呼ばれるため, ここで考える理論は数学的には分岐理論と呼ばれ, 歴史的には Poincaré の研究に端を発すると言われている. この状態 $\boldsymbol{y}$ 次第で, 分岐理論は色々な場所で議論されている. 例えば $\boldsymbol{y}$ を秩序パラメータなどにすることで, 分岐理論は相転移やら臨界現象やら自己組織化やらの様々な文脈で理解されてきた.

この授業では分岐理論の中でも, 固定点のごく近傍だけを考える局所的な分岐の理論を考え, パラメータ μ が一次元の場合のみを中心的に考えていく. (パラメータの次元は余次元と言われるため, 余次元 1 の局所な分岐理論ということになる. 固定点周りを離れた大域的な分岐であれば, 次にあげる 4 つの分岐以外も起こりうる.)

この余次元 1 の局所な分岐理論では次の 4 つのタイプの力学系がよく考察される.

$$\frac{dx}{dt} = \mu - x^2, \tag{512}$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^2, \tag{513}$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^3, \tag{514}$$

$$\frac{dz}{dt} = (\mu + i)z - z|z|^2, \tag{515}$$

ただし, 最後の一つは i を虚数, z は複素変数とした時の式である. これらは上から順にサドルノード分岐, トランスクリティカル分岐, ピッチフォーク分岐, ホップ分岐の標準形と呼ばれる. この 4 つの分岐の性質を理解しておくことは有用である. 何故ならば, 任意のパラメータ μ の力学系が一つ与えられた時に, 固定点周りでの Taylor 展開で高次項を打ち切ったり, 固定点を原点にするような変数変換などをすることで, この 4 つのうちのどれかに帰着されうるからである. 例えば

$$\frac{dy}{dt} = k \ln y + y - 1 \tag{516}$$

という力学系 (k は時間変化しないパラメータ) は $x' = y - 1$, $\mu = k + 1$ として, $y = 1$ 周りの Taylor 展開をすることで

$$\frac{dx'}{dt} = \mu x' - \frac{1}{2} k x'^2 + O(x'^3) \tag{517}$$

となり, さらに $x = kx'/2$ とすれば

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^2 + O(x^3) \tag{518}$$

と書き直せる. この時に $O(x^3)$ を打ち切ればこれはサドルノード分岐の標準形になる.

他にもピッチフォーク分岐の亜種として亜臨界 (サブクリティカル) ピッチフォーク分岐

$$\frac{dx}{dt} = \mu x + x^3, \tag{519}$$

も同様に標準形としてよく考察される. (亜臨界と区別するために通常のピッチフォーク分岐を超臨界 (スーパークリティカル) と呼ぶこともある.) また, 微分方程式の解の発散を防ぐために $O(x^4)$ 以上の項を打ち切らずに, より高次の発散を抑制する項を加えた

$$\frac{dx}{dt} = \mu x + x^3 - x^5, \tag{520}$$

を標準形として採用することもある. ピッチフォーク分岐だけでなく, サドルノード, トランスクリティカル, ホップ分岐においても,

$$\frac{dx}{dt} = \mu + x^2, \tag{521}$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu x + x^2, \tag{522}$$

$$\frac{dz}{dt} = (\mu + i)z + z|z|^2 \tag{523}$$

のような場合を考えられ, 場合に応じて高次の発散を抑制する項を加えた上で議論することがある. これらはまとめてサブクリティカルな分岐と呼ぶ.

また余次元が 2 個以上ある場合は, この 4 つ以外にも面白い例はありうる. 例えば新しいパラメータ h をピッチフォーク分岐の標準形に足したもの

$$\frac{dx}{dt} = h + \mu x - x^3, \tag{524}$$

はパラメータの変化に対して不連続な分岐の振る舞い (カタストロフという) が見えるということで, 分岐理論の一種であるカタストロフィ理論という枠組みで考察される (特にこの形はカスプ・カタストロフと呼ばれる). 他にも, スワローテール (ツバメの尾)・カタストロフやバタフライ (蝶)・カタストロフなどというようなかっこいい (中二病的な) 名前がカタストロフィ理論には多くて、このあたりの研究が始まった頃の業界のチャラさが感じられて趣深い.

いずれにせよかっこいい名前がついているが, 何のことはない. ただのパラメータ変化に対する力学系の固定点に関する振る舞いである. 余次元 1 のケースについて考えていこう.

6.2 一次元系の分岐: サドルノード分岐, トランスクリティカル分岐, ピッチフォーク分岐

紹介した四つの標準形のうち, ホップ分岐を除いたサドルノード分岐, トランスクリティカル分岐, ピッチフォーク分岐の三つは, 一次元の状態 x で記述されるため本質的に一次元の現象になっている. この三つの分岐の性質を見ていこう.

サドルノード分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \mu - x^2 \tag{525}$$

の固定点は $x^* = \pm\sqrt{\mu}$ で与えられる. しかし, 実数解は $\mu \geq 0$ の時のみである. よって, $\mu < 0$ ならば固定点は 0 個, $\mu = 0$ ならば固定点が原点に 1 個でき, $\mu > 0$ で固定点が 2 つに分かれる訳である. $f(x) = \mu - x^2$ とすると $\partial_x f(x) = -2x$ より, $x^* = +\sqrt{\mu}$ の固定点は $\partial_x f_\mu(x)|_{x=x^*} < 0$ より安定, $x = -\sqrt{\mu}$ の固定点は $\partial_x f_\mu(x)|_{x=x^*} > 0$ より不安定である. (ちなみに $\mu = 0$ のときは, $\partial_x f_\mu(x)|_{x=0} = 0$ となるが, この状況を半安定などという.) これをサドルノード分岐と呼ぶ感覚は, 安定点がノードで不安定点がサドルという感覚である. この安定性の振る舞いは

$$\frac{dx}{dt} = -\partial_x U(x) \tag{526}$$

というポテンシャル描像に直すと

$$U(x) = \frac{1}{3}x^3 - \mu x + \mathrm{const.} \tag{527}$$

となっていて, ポテンシャルの絵を描けば何故分岐が起きるのかが, 物理畑の人間にとってはとてもわかりやすい. 実際 $x = -\sqrt{\mu}$ はポテンシャルの山になっていて, $x < -\sqrt{\mu}$ の方はどんどんポテンシャルの坂を下っていく一方である. ちなみに雑談ではあるが, μ が負から正でいきなり固定点が現れるのが青天の霹靂っぽいという雑な理由で、ブルースカイ分岐とも呼ばれたりする.

次にトランスクリティカル分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^2 \tag{528}$$

について考えよう．この場合, 常に $x^* = 0$ と $x^* = \mu$ が固定点である．よって $\mu = 0$ で二つの固定点が一致するほかは, パラメータを変えることで新たに固定点が発生したりはしない．しかしながら安定性を考えると少し面白いことが起きている．$f_\mu(x) = \mu x - x^2$ とすると $\partial_x f_\mu(x) = \mu - 2x$ より

$$\partial_x f_\mu(x)|_{x=0} = \mu \tag{529}$$

より $x^* = 0$ の固定点は $\mu < 0$ で安定で $\mu > 0$ で不安定であり, 一方で

$$\partial_x f_\mu(x)|_{x=\mu} = -\mu \tag{530}$$

より $x^* = \mu$ の固定点は $\mu < 0$ で不安定で $\mu > 0$ で安定である．($\mu = 0$ は二つの固定点が一致する.) このように, 二つの固定点の安定性が入れ替わるので, トランスクリティカル分岐と呼ばれている．

ちなみに自己触媒反応のレート方程式

$$\frac{d}{dt}[B] = k_+ N\Omega[B] - (k_- + k_+)[B]^2 \tag{531}$$

は, 適当に変数変換 ($x = (k_- + k_+)^{-1}[B]$, $\mu = k_+ N\Omega$) をすることでこのトランスクリティカルの標準形と同じ形になるが, 各パラメータ k_-, k_+, N, Ω の非負性より $\mu > 0$ の領域だけしか許されないので安定性の交代が行われることがない．このように分岐の標準形で書けることと実際に分岐が起きるかどうかはまた別問題である．

次にピッチフォーク分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - x^3, \tag{532}$$

について考察しよう．これは $x^* = 0$ と $x^* = \pm\sqrt{\mu}$ が固定点であり, $x^* = \pm\sqrt{\mu}$ の二つの固定点は $\mu > 0$ の時に出てくる．安定性は $f_\mu(x) = \mu x - x^3$ とすると $\partial_x f_\mu(x) = \mu - 3x^2$ より, $x^* = 0$ の固定点は $\partial_x f_\mu(x)|_{x=0} = \mu$ より $\mu < 0$ の時安定で, $\mu > 0$ ならば不安定．$x^* = \pm\sqrt{\mu}$ の二つの固定点は $\partial_x f_\mu(x)|_{x=\pm\sqrt{\mu}} = -2\mu$ より $\mu > 0$ のもとで安定である．

よって, $\mu < 0$ のときに $x^* = 0$ が安定であったものがパラメータが $\mu > 0$ になると不安定化して, 代わりに二つの安定な固定点 $x^* = \pm\sqrt{\mu}$ が出現する．この固定点の振る舞いを横軸 μ, 縦軸 x としてグラフに描くと, 三又の農具 (RPG とかではむしろ武器) のような感じになるのでその農具からピッチフォーク分岐と呼ばれる．これはポテンシャル描像

$$\frac{dx}{dt} = -\partial_x U(x) \tag{533}$$

$$U(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{2}\mu x^2 + \text{const.} \tag{534}$$

で描けばわかりやすい．物理畑の人からすると, このピッチフォーク分岐の話は Ising 相転移 (ランダウ理論) や自発的な対称性の破れなどの文脈でなじみが深いだろう．ちなみにこのピッチフォーク分岐の標準形は $x \to -x$ で不変な性質を持っている．よって系にある種の反転対称性があるときには, このピッチフォーク分岐が出やすい．

ちなみに余談ではあるが亜臨界ピッチフォーク分岐の標準形

$$\frac{dx}{dt} = \mu x + x^3 - x^5, \tag{535}$$

においては $x^* = 0$ の安定性は先ほどと同じ ($\mu < 0$ で安定, $\mu > 0$ で不安定) であるが, それ以外に 4 つの固定点が $x^4 - x^2 - \mu = 0$ の解から得られ ($x^* = \pm\sqrt{(1 \pm \sqrt{1+4\mu})/2}$), そのうち 2 つの安定な固定点 $x^* = \pm\sqrt{(1 + \sqrt{1+4\mu})/2}$ は $x^* \neq 0$ になっている．またこの 2 つの安定な固定点は $\mu \geq -1/4$ までは存在し, $x^* \neq 0$ である．よって安定な固定点にいるという条件のもとで μ を負の方向から動かすと $\mu = 0$ で, 正の方向から動かすと $\mu = -1/4$ で安定な固定点がジャンプするように見える．この現象はヒステリシスなどと呼ばれる．

6.3 二次元系の分岐: ホップ分岐

次にホップ分岐の標準形について考えよう．ちなみにこのホップは人の名前 Hopf であり, 今までの三つのように直感的につけけられた名前ではない．ホップ分岐の標準形は

$$\frac{dz}{dt} = (\mu + i)z - z|z|^2, \tag{536}$$

虚数 i が入っているのでなんとなく気持ちが悪いように思えるが, これは $z = x + iy$ としてやった時の二次元の力学系

$$\frac{dx}{dt} = [\mu - (x^2 + y^2)]x - y \tag{537}$$

$$\frac{dy}{dt} = x + [\mu - (x^2 + y^2)]y \tag{538}$$

を意味し, 特に虚数状態のダイナミクスを考えているわけではない. この力学系の固定点は $x^* = y^* = 0$ があることがわかる. この固定点は $\mu < 0$ では安定であるが $\mu > 0$ では不安定である.

では他に固定点、もしくは固定点に相当する似た概念はないだろうか. 先ほどの標準形の式に戻って $z = |r|e^{i\theta}$ としてやると,

$$\frac{d|r|}{dt} = \mu|r| - |r|^3 \tag{539}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 1 \tag{540}$$

となっており, $|r|$ の力学系としては $|r|$ だけで閉じており, $|r|^* = 0$(すなわち $x^* = y^* = 0$) だけでなく $|r|^* = \sqrt{\mu}$ も $|r|$ については安定な固定点になっている ($|r| \geq 0$ であるため $|r|^* = -\sqrt{\mu}$ は考えない). しかし $|r|^* = \sqrt{\mu}$ の場合は θ は常に一定の速度で動いている. このようにホップ分岐においては, $\mu < 0$ から $\mu > 0$ に変えると安定な固定点が $|r|^* = 0$ から $|r|^* = \sqrt{\mu}$ に変わり, 角速度 1 の振動モードが発生する.

ただ今回の場合は $|r|^* = \sqrt{\mu}$ は $|r|$ については固定点であるが, θ については固定点が存在しない. また (x, y) の世界でみたら $x^2 + y^2 = \mu$ は固定点にはなっていない. このように固定点の定義は力学系の状態をどのパラメータにとっているかで変わってくる.

しかしこの $|r|$ の世界での固定点を, (x, y) の世界で何かしら名前をつけたいと思うのは人情であろう. よって, よくリミットサイクルという言葉が使われる. リミットサイクルの定義は相空間上の閉軌道のことである. 実際, 今回の場合は x と y の座標系でみたら半径 $\sqrt{\mu}$ の円になっており, 閉軌道になっている. このようにホップ分岐はリミットサイクルが発生する分岐として代表的な存在である. 例えば振動する化学反応として有名な Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) が, ホップ分岐が起きる典型的な現象と知られている. 難しいことを考えなくても実際に振動する化学反応を見るのは, 楽しいものである. 僕は学部 3 年生の時に東大五月祭の展示のために BZ 反応で遊んだが, 非常に楽しかったと記憶している.

BZ 反応のよもやま話をしよう. BZ 反応は生きている細胞の代謝過程であるクエン酸回路を模倣する目的でロシアの科学者 Belousov によって 1950 年代初期に見つかった. ただ振動する化学反応は熱力学の緩和の観点から当時ありえないと思われており, 多くの雑誌に掲載を拒否され, 結局冴えない医学誌に小さい概要が 1959 年に出版された. ただ, この驚くべき反応に関する噂は広がり 1961 年に Zhabotinsky というモスクワの大学院生が反応を調べ, そこから色々な検討を加え 1968 年のプラハの国際会議で発表したことで広く知られるようになった. このように BZ 反応という振動する化学反応の発見は, 最初から科学の世界で許容されてきたわけではない. それもそのはずで, 熱力学的にはなんとなく変な気がするからである. ホップ分岐の理解により力学系としては十分理解されてきたが, 一方で熱力学的側面は実際現在に至るまで考察し切れているとは言いがたい. 今後の stochastic thermodynamics の化学反応への発展が, BZ 反応の真の熱力学的理解へとつながるのではないかと信じている. 生物現象における熱力学的なコストを考える上でも重要なトピックであり, 近年関連するトピックを研究する動きが少しずつ盛り上がってきている気がする.

7. 非平衡科学における様々なトピック

以上までが, 今回の授業で取り扱う範囲の内容である. 当然ながら全 13 回 (14 回) の授業であるから時間と授業の流れの制約で様々なトピックを省かざるをえない. しかしながら, もちろん重要なトピックはまだまだ沢山ある. それを残りの時間で出来る限り紹介していくことにしよう.

7.1 大偏差理論

まず最初に, 確率論における大偏差理論を取り上げよう. この大偏差理論は, 大数の法則などの確率論などで議論されている内容を含んだ確率論の理論体系であり, 情報理論における典型性の議論や, 統計力学の基礎づけ, ゆらぎの定理や熱力学的関数の基礎づけ, 相転移の理論などのいろいろな形で議論される. 統計力学における大偏差原理に関するまとまったレビューとしては, [Touchette, H. (2009). The large deviation approach to statistical mechanics. Physics Reports, 478(1-3), 1-69.] が非常によく読まれている. また情報理論の文脈で理解すると主張が非常にクリアに理解できるため, Cover-Thomas の情報理論の教科書もオススメしたい.

ここでは非常に簡単なケースにおける大偏差の議論を紹介しよう. 今, 0, 1 の 2 状態を考え, 一様分布 $p_{\rm uni} = 1/2$ で等確率に 0 と 1 がでる独立な時系列 $(x_1, \ldots, x_N)$ を考え, N が十分大きい状況を考えよう (独立同分布によるこの状況, すなわち independent and identically distributed を略して i.i.d. とよく呼ぶ). ここで標本平均を

$$\mu_N = \frac{x_1 + \cdots + x_N}{N} \tag{541}$$

とする. この時, 標本平均 μ_N がある値 r を取る確率は, rN 個が 1 で $(1-r)N$ 個が 0 になるため,

$$\mathrm{Prob}(\mu_N = r) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(rN)!((1-r)N)!} \tag{542}$$

となる. 統計力学の授業でよくやるように N が大きい時の $N!$ の近似である Stirling の公式 $N! \simeq N^N \exp(-N) = \exp(-N + N \ln N)$ を用いて書き直すと

$$\mathrm{Prob}(\mu_N = r) \simeq \exp[-N \ln 2 - N + N \ln N + Nr - Nr \ln[Nr] + N(1-r) - N(1-r) \ln[N(1-r)]] \tag{543}$$

$$= \exp[-N I(r)] \tag{544}$$

$$I(r) = \ln 2 + r \ln r + (1-r) \ln(1-r) \tag{545}$$

となる. この関数 $I(r)$ に見覚えはないだろうか. 実はこれは $(1/2, 1/2)$ の確率を取る分布 $p_{\rm uni}$ と $(r, 1-r)$ の確率を取る分布 p_r を用いた時の Kullback-Leibler ダイバージェンス

$$I(r) = D_{\rm KL}(p_r || p_{\rm uni}) = r \ln \frac{r}{1/2} + (1-r) \ln \frac{1-r}{1/2} \tag{546}$$

で与えられる. ちなみに $r = 1/2$ とすれば, $I(r) = 0$ より $\mathrm{Prob}(\mu_N = r) \simeq 1$ となる. よって典型的な時系列は 0 と 1 が同程度含まれていることになる. 一方で, 典型的でない時系列の確率はこの Kullback-Leibler ダイバージェンスで与えられることがわかる. この主張は数学的には Sanov の定理として一般的にまとめられている.

今まで見たように Kullback-Leibler ダイバージェンスは確率的な熱力学において様々な役割を果たしている. よって, Kullback-Leibler ダイバージェンスの代わりに $I(r)$ もしくはそれに相当する

$$I(r) = \lim_{N \to \infty} -\frac{1}{N} \ln \mathrm{Prob}(\mu_N = r) \tag{547}$$

を考え, この関数 $I(r)$ によって熱力学や統計力学を議論しようというのは自然な発想であろう. この $I(r)$ はレート関数や Cramér 関数などと呼ばれる.

また以前キュムラントを導出するための関数 (キュムラント母関数), すなわち $\ln \langle e^{sx} \rangle$ を考えた. そこで確率変数を μ_N としてキュムラント母関数を大きい N を用いて適当に規格化した

$$\lambda(s) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln \langle e^{sN\mu_N} \rangle \tag{548}$$

を考えよう. いま $\mathrm{Prob}(\mu_N = r) \simeq \exp[-NI(r)]$ より, 規格化されたキュムラント母関数は

$$\lambda(s) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln \int dr e^{N[sr - I(r)]} \simeq \sup_r [sr - I(r)] \tag{549}$$

で与えられることがわかる．ここで，今 $N \to \infty$ での鞍点法による近似を用いて，r での主要項 $\int dr e^{N[sr-I(r)]} \simeq e^{N[\sup_r[sr-I(r)]]}$ を取り出している．

さてこの形

$$\lambda(s) = \sup_r[sr - I(r)] \tag{550}$$

はご存知のように, Legendre 変換の形をしている．すなわち規格化されたキュムラント母関数 λ と Cramér 関数 $I(r)$ の間に Legendre 変換で結びつきがあることを主張している．物理の人にとって Legendre 変換と言ったらやはり熱力学を思い出す．完全な熱力学関数の間でルジャンドル変換で結びついていることが, 熱力学における重要な教えである．この熱力学における重要な教えは, 統計力学においては大偏差理論の性質からも理解することが可能である．μ_N の代わりにエネルギーに関係する適切な量をとって大偏差理論を考えることで, 平衡熱力学における Legendre 変換相当を導出することができる．

また大偏差理論は, 確率的な熱力学の文脈でも理解されている．積分型のゆらぎの定理の主張を, 確率的なエントロピー生成率に関するキュムラント母関数のある種の対称性に関する式だとみなすと, ルジャンドル変換を経由して, Cramér 関数のある種の対称性として理解することが可能である．

このように大偏差理論は, 今回授業で扱った内容を別側面からアプローチする方法を与える．興味があったらレビュー [Touchette, H. (2009). The large deviation approach to statistical mechanics. Physics Reports, 478(1-3), 1-69.] を読んでほしい．

7.2 Fisher 情報行列・情報幾何

情報理論の導入で, Kullback-Leibler ダイバージェンス $D_{\mathrm{KL}}(p||p+dp)$ の二次の展開から, p に対応するパラメータ $\boldsymbol{\theta}$ と $p+dp$ に対応するパラメータ $\boldsymbol{\theta}+d\boldsymbol{\theta}$ としたときの, $d\boldsymbol{\theta}$ に関する二次の展開から FIsher 情報行列 g_{ij} が導入できることを議論した．すなわち

$$2D_{\mathrm{KL}}(p||p+dp) = \sum_{i,j} g_{ij} d\theta_i d\theta_j + O(d\boldsymbol{\theta}^3) \tag{551}$$

$$g_{ij} = \left\langle (\partial_{\theta_i} \ln p)(\partial_{\theta_j} \ln p)] \right\rangle \tag{552}$$

であり, またこの展開を使って微分幾何

$$ds^2 = \sum_{i,j} g_{ij} d\theta_i d\theta_j \tag{553}$$

を考える分野を情報幾何という．

この Fisher 情報行列が熱力学の文脈で面白い性質を持っていることを, 特に分布がカノニカル分布のときに限ってみていこう．ここでの話は, [Crooks, G. E. (2007). Measuring thermodynamic length. Physical Review Letters, 99(10), 100602.], および最近の我々の理解・研究に基づいている．

まずカノニカル分布 $p^{\mathrm{can}}(x)$ は

$$p^{\mathrm{can}}(x) = \exp\left[-\beta(E_X(x) - F)\right] \tag{554}$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \tag{555}$$

$$Z = \sum_x \exp[-\beta E_X(x)] \tag{556}$$

のようにあたえられる．よって, すべての変数は指数関数の肩に乗っている．特にパラメータ $\boldsymbol{\theta}$ として,

$$-\beta E_X(x) = \sum_i \theta_i X_i(x) \tag{557}$$

のようにエネルギー E_X に線形なものを採用する．そのとき, $\beta F = -\psi(\boldsymbol{\theta})$ として

$$p^{\mathrm{can}}(x) = \exp\left[\sum_i \theta_i X_i(x) - \psi(\boldsymbol{\theta})\right] \tag{558}$$

と書くことができる．この形は指数型分布族と呼ばれる．今統計力学でよくやる計算である自由エネルギーの偏微分から

$$\partial_{\theta_i}\psi(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial_{\theta_i}\exp\left[\sum_i \theta_i X_i(x)\right]}{Z} \tag{559}$$

$$= \sum_x X_i(x) p^{\mathrm{can}}(x) \tag{560}$$

$$= \langle X_i \rangle \tag{561}$$

より, カノニカル分布における Fisher 情報行列は

$$g_{ij} = \left\langle (\partial_{\theta_i} \ln p)(\partial_{\theta_j} \ln p)] \right\rangle \tag{562}$$

$$= \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \tag{563}$$

のように X に関する共分散になっていることがわかる．また, 部分積分をして書き直した式

$$\left\langle [(\partial_{\theta_i} \ln p)(\partial_{\theta_j} \ln p)] \right\rangle = \sum_x [\partial_{\theta_i} \ln p(x)][\partial_{\theta_j} p(x)] \tag{564}$$

$$= -\sum_x p(x) \partial_{\theta_j} \partial_{\theta_i} \ln p(x) \tag{565}$$

$$= \left\langle [-\partial_{\theta_i} \partial_{\theta_j} \ln p] \right\rangle \tag{566}$$

を用いると, カノニカル分布における Fisher 情報行列の別表現 g_{ij}

$$g_{ij} = \partial_{\theta_i} \partial_{\theta_j} \psi(\boldsymbol{\theta}) = \partial_{\theta_j} \langle X_i \rangle \tag{567}$$

になる．よって, 自由エネルギー ψ の Hesse 行列だと思うこともできるし, もしくは i 番目の量 $\langle X_i \rangle$ の j 番目による応答だと思うこともできる．またここから応答と揺らぎが結びつく．これは揺動散逸定理のひとつの形式に相当する．

$$\partial_{\theta_j} \langle X_i \rangle = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \,. \tag{568}$$

次にパラメータの時間依存性 t を陽に考えて, $d\theta_i = (d\theta_i/dt)dt$ とすることで,

$$\frac{ds^2}{dt^2} = \sum_{i,j} g_{ij} \frac{d\theta_i}{dt} \frac{d\theta_j}{dt} \tag{569}$$

という量を考えることができる．この量は同様の計算により

$$\frac{ds^2}{dt^2} = \beta^2 \left\langle (\partial_t E_X - \langle \partial_t E_X \rangle)^2 \right\rangle \tag{570}$$

となる．よって $\partial_t E_X$ を確率的な仕事だと思うと仕事の分散に相当する量になっている．ここまでで, カノニカル分布を仮定すれば様々な熱力学量が Fisher 情報量から出てくることがわかるだろう．

また, この量を使ってある時間 $t = 0$ から $t = \tau$ までの長さを考えることができ,

$$\mathcal{L} = \int |ds| = \int_0^\tau dt \sqrt{\frac{ds^2}{dt^2}} \tag{571}$$

という長さを考えることができる．これを熱力学的な長さという．熱力学的な長さに関しては, 測地線 $\mathcal{D}$ から下限 $\mathcal{L} \geq \mathcal{D}$ などの不等式を得ることができる．また, ds^2/dt^2 そのものについても Cauchy–Schwarz 不等式を使って任意の観測量 $R(x)$ に対して

$$\left(\frac{d\langle R \rangle}{dt}\right)^2 = \left(\sum_x p(x;t) R(x) (\partial_t \ln p(x;t))\right)^2 \tag{572}$$

$$= \left(\sum_x p(x;t)[R(x) - \langle R \rangle](\partial_t \ln p(x;t))\right)^2 \tag{573}$$

$$\leq \left(\sum_x p(x;t)[R(x) - \langle R \rangle]^2\right) \left(\sum_x p(x;t)(\partial_t \ln p(x;t))^2\right) \tag{574}$$

$$= \langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle \frac{ds^2}{dt^2} \tag{575}$$

という $R(x)$ の分散と応答 $d\langle R\rangle/dt$ に関する不等式が出せる (ここで $\sum_x \langle R\rangle \partial_t p(x;t) = \langle R\rangle \partial_t 1 = 0$ を使っている.). この不等式は Cramér-Rao の不等式と呼ばれている. このように, さまざまな不等式の関係式をつくることができるので面白い.

また, ここまでの話は分布のカノニカル性を使っていた. しかしながら, 授業でやったように非平衡系での確率的な熱力学は, 分布のカノニカル性を仮定せずに議論をしていた. そのため, エントロピー生成などの文脈で, この熱力学的な長さや Fisher 情報量を理解したいというのは当たり前の発想ではないだろうか, という論文を私は 2018 年に出版した. これを用いると各種の熱力学的な量の間のトレードオフ関係式を導出することができる. これは, 熱力学的な不確定性という名前で, 揺動散逸定理の一般化として, また熱力学第二法則の一般化として現在盛んに研究が行われており, この熱力学的な不確定性の研究に情報幾何の文脈で貢献している最中である.

また, この Fisher 情報量を用いた熱力学はエントロピー生成を用いた熱力学とパラレルに構成することができ, 少しずつエントロピー生成と Fisher 情報量の間の密接な対応関係がみえてきている. とりあえず当面は確率的な熱力学のすべての結果を情報幾何の視点を入れて再構築し直していきたいと思っているので, 関連研究に興味がある方は是非研究室を訪問してくれると嬉しい.

7.3 非線形科学の各トピック

非線形な微分方程式について今回は分岐理論を中心に紹介したが, 面白い現象はまだたくさんある. これをトピックごとに紹介していこう. 特に後半取り上げるカオスについては色々な話題がある. 以下では拡散反応方程式, ソリトン, カオスを取り上げるが, 各トピックを表面的に紹介するだけなので, 興味があったら各自調べてみてほしい. 特にカオスについては, Edward Ott の”Chaos in Dynamical Systems”が標準的な教科書としてよく読まれているように思う.

さて。以前, 二成分の非線形微分方程式においてホップ分岐などで, リミットサイクルが発生することをみた. このように二成分の非線形微分方程式では自発的に振動する二つの状態 u, v がつくれる. ここに u と v のそれぞれの空間自由度をいれて拡散現象を考えることで, 自発的な振動を空間方向に伝搬させることができる. そのような現象は次の反応拡散方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f_u(u,v) + D_u \nabla^2 u \tag{576}$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = f_v(u,v) + D_v \nabla^2 v \tag{577}$$

を用いて記述される. ここで f_u, f_v は非線形な反応項であり, D_u, D_v は拡散係数である. この拡散方程式によって空間的に振動した構造を持つことを, よくパターン形成とよぶ. このパターン形成の発想はアラン・チューリングによって考えられたため, 特にこの二成分の反応拡散方程式でできるパターンをチューリング・パターンとよぶことがある.

また一成分の反応拡散方程式でも十分面白い現象がみられる. 例えば一成分の

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u(1-u) + D_u \nabla^2 u \tag{578}$$
$$\tag{579}$$

の形の反応拡散方程式は, Fisher-KPP 方程式と呼ばれ, 速度 V_u で進む $u(x,t) = u'(x + V_u t)$ の形の進行波解が得られることが知られている.

また, 反応拡散方程式以外の形の非線形偏微分方程式も面白い性質をもっている. 例えば,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 6u\partial_x u - (\partial_x)^3 u \tag{580}$$
$$\tag{581}$$

の形の非線形偏微分方程式は KdV 方程式とよばれ, パルス的な形の波 (ソリトン) を解として持っている. この KdV 方程式は可積分系であるため, 数理的な興味からもよく研究がなされている.

また三次元以上の非線形微分方程式においては二次元以下ではみられなかった面白い振る舞いが存在する. 例えば次のような比較的単純な三次元の非線形微分方程式 (Lorenz 方程式)

$$\frac{dx}{dt} = \sigma(y - x) \tag{582}$$
$$\frac{dy}{dt} = x(\rho - z) - y \tag{583}$$
$$\frac{dz}{dt} = xy - \beta z \tag{584}$$

において, ほとんど全ての初期条件において非周期的でない振動が発生する (たとえば $\rho = 28$, $\sigma = 10$, $\beta = 8/3$ のときにそのような現象が起きる). この振動現象では初期値鋭敏性をもち, 有界領域の振動であるのにもかかわらず, 初期値の微小な差が時間発展とともに指数関数的に増大するという性質を持っている. このような力学系における性質「非周期振動, 初期値鋭敏性」はカオスという言葉でまとめられている.

特に「初期値鋭敏性」を議論する差には次のような指標を考えることがある. 初期値での微小なズレを $\boldsymbol{\delta y}(0)$, 十分時間が経った後のズレを $\boldsymbol{\delta y}(t)$ としたときに, 十分小さい $\boldsymbol{\delta y}(0)$ と十分大きい t に対して

$$||\boldsymbol{\delta y}(t)|| \simeq \exp(\lambda t)||\boldsymbol{\delta y}(0)|| \tag{585}$$

となる λ を最大リャプノフ指数と呼ぶ. (ここで $||\cdots||$ はユークリッドノルムで定義している). カオスにおける「初期値鋭敏性」を持っているかどうかを判断する一つの方法は, この λ が正であるかどうかをみるというものである. また, 一般に k 次元の力学系であれば, 各独立な摂動方向ごとに k 個の独立なリャプノフ指数を導入することができ, これはリャプノフスペクトルと呼ばれる.

またカオスが発生している状況で, 近傍の軌道がそこに収束していく有界な集合を考えよう. この集合はストレンジアトラクターと呼ばれる. このストレンジアトラクターは全体と部分が自己相似的な構造すなわちフラクタル構造をもっていることがしばしばある. これは, 正のリャプノフ指数をもっているのにもかかわらず, 有界性があることからくる帰結である. 直感的な説明としては次のようなものが挙げられる. 相空間上の初期値の集合 $\mathcal{M}_0$ を考え, その集合が τ だけ時間発展した後の相空間上の集合 $\mathcal{M}_\tau$ を考えてみよう. このとき $\mathcal{M}_\tau$ は $\mathcal{M}_0$ に比べ, ある方向に最大リャプノフ指数で $\exp(\lambda\tau)$ 程度, 引き伸ばされる. 一方でそれ以外の方向では収縮することが期待できるだろう. この $\mathcal{M}_\tau$ が十分 τ が大きくてもある有界領域に閉じ込められているためには, 引き伸ばしたものが, 折りたたまれて有界領域内に入っていなければいけない. このように τ の時間発展ごとに引き伸ばされては折りたたまれることで, 十分時間が経った後の集合では, ある種の繰り返し構造が発生する. よって, フラクタル構造をもちうるというわけである. このような直感的な説明の一例としてパイコネ変換 (baker's map) や馬蹄写像がよく参照される. また, このような考えから, リャプノフ指数を用いてストレンジアトラクターのフラクタル次元を定義する方法があり, カプラン・ヨーク次元として知られている.

離散写像の場合は 3 次元以上でなくてもカオスが出現するため, カオスの研究では解析が簡単な離散写像を考えることが多い. また Lorenz 方程式のような連続的な微分方程式においても, ある相空間の断面 (例えば $z = \mathrm{const.}$) との交点を考えることで, 離散写像に落として解析をすることがある. この手法はポアンカレ写像と呼ばれる.

特にカオスが出現する最も簡単な離散写像としては, ロジスティック写像がよく調べられている

$$x_{n+1} = rx_n(1 - x_n), \tag{586}$$

(ただし, $0 \le x_n \le 1$, $0 \le r \le 4$ のみで定義される). このロジスティック写像においては, パラメータ r が $r > r_c = 3.5699456...$ でカオスが出現する. またカオスに至るまでに $r > 3$ で 2 周期の軌道が発生し, $r > 1 + \sqrt{6}$ で 4 周期になり, そのあと r が大きくなるにつれて 8 周期, 16 周期となるような, 周期倍分岐とよばれる分岐現象が観測される. この周期倍分岐はカオスに至る典型的なシナリオとしてしられており, 周期の倍化の間隔は等比級数的に減少し, 有限の r_c の値で無限周期になることでカオスが発生する. また無限周期になる r_c での軌道はフラクタル構造を持っているため, スケール変換に対して不変な構造を考えるくりこみの手法が r_c 付近での振る舞いの解析に有効である.

また, このロジスティック写像は x_n として $0 \le x_n \le 1$ の範囲を持つので, $0 \le x_n < 1/2$ と $1/2 \le x_n \le 1$ のどちらをとっているかで $\{0, 1\}$ の 2 値の符号化を導入することが可能である. すると符号化した世界では, カオスの場合は非周期軌道より 01110101010100011001 のようなランダムな $0, 1$ の符号列が得られることが期待される. このような符号列のランダム性からカオスを捉えることも可能である. またこのような符号列のランダム性を捉える指標として, 力学系に対するエントロピーレートを導入する方法があり, そのひとつは Kolmogorov-Sinai エントロピーと呼ばれている. また, リャプノフ指数と Kolmogorov-Sinai エントロピーの間には, Pesin の定理などと呼ばれる面白い関係式も知られている.

7.4 生物物理としての非平衡科学

ここまで議論してきた内容は, 化学反応やブラウン運動などの一部の例を除いては, 具体的な対象物が不在であり, ほとんどが確率過程や力学系の数学的なテクニックの話であった. このようなテクニックは一般性が高いので, 量子性が効かないスケールでの現象一般に適用可能であり, また量子性が効く場合でも同様のテクニックや量子効果を含めた一般化が流用可能である.

そのなかでも, 生物現象は古典の非平衡科学のテクニックを使うには最適な舞台だと私は考えている. なぜなら平衡でない熱力学的な現象を自然界に求めた時に, 多様な面白い現象を提供してくれるのが生物であるからである. 生物現象は一分子レベルから個体集団レベルまで広いスケールで行われており, 情報処理や熱力学的な制御がきわめて巧妙に行われていると信じられている. 本当に巧妙に行われているかどうかは自明ではないが, 少なくとも人間が化学物質だけをつかって一から新種の生物を作り上げることができていないため, 我々が再現できない程度の巧妙さがあり, 我々はその全てを理解しきれていないといっても言い過ぎではないだろう.

この生物現象を非平衡科学で扱うときには, ある化学反応物質の力学系や反応拡散系を考えるか, もしくは確率過程を用いて化学反応やブラウン運動の動きをモデル化することが多い. また授業では扱わなかったが流体力学や連続体力学などを用いてモデル化することもある. このような非平衡科学のモデル化は, 生物現象の定性的な説明としてはわりとうまくいっているように思えるし, 様々な成功例はある. たとえば, kinetic proofreading や Monod-Wyman-Changeux モデル, Berg-Purcell limit などの化学反応で実現される生体機能に関する理論や, 分子モーターの熱効率や輸送の理論, Toner-Tu モデルや Vicsek モデルのような生物集団の挙動などの理論, が挙げられるだろう. また, 個体数の増大の力学系や確率過程を考える population dynamics や, シグナル伝達ネットワークなどに見られるネットワーク科学, 遺伝子ネットワークにおける制御理論や, 進化や適応などの最適化問題, 神経科学における学習理論などの, 今回授業で扱わなかった様々なトピックも, 生物現象には顔を出す. これらの現象を非平衡科学の題材として捉え, 拡張を考えるのも非常に面白い.

物理学は自然界の現象をきちんと観察することで, それを捉える手法として発展してきた. もちろん, 現在色々な自然現象が「物理学化」しているし, 数々の成功を収めてきた. その上で, 生物現象の「物理学化」は未だにやれることがたくさん残っているように思う. 今まで習ったような非平衡科学の手法は生物の理解にとって有用である. しかし, 既存の手法の単純な適用だけで遊んでいるのではなくて, より新しい手法を開発することこそが生物物理としての非平衡科学への真の貢献になるのではないだろうか. 次の時代の非平衡科学を作るみなさん, 頑張っていきましょう.