

沙川貴大 『非平衡統計力学』
ゆらぎの熱力学から情報熱力学まで

本稿はゆらぎの熱力学と情報熱力学の教科書

沙川貴大, 2022, 非平衡統計力学——ゆらぎの熱力学から情報熱力学まで——,
共立出版株式会社, 東京

の, テキストとしても読み得る自己完結的なまとめノートであり, ある程度, 要点と途中計算の分離した見通しの良い構成を心掛けた. ただし本稿は教科書の内容をほぼ網羅しているものの, 内容を多少, 取捨選択してある. さらに本稿には筆者の誤りや勘違いが潜んでいるかもしれないことをあらかじめ断っておく. 言うまでもなく, 原著を当てるに越したことはない.

なお本稿の他にも理論物理の各種ノートを以下のページで公開している.

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

目次

第 1 章	イントロダクション	3
第 2 章	非平衡系の熱力学第二法則	8
第 3 章	ゆらぎの熱力学	19
第 4 章	情報熱力学	70
付録 A	情報理論入門	100
付録 B	ランジュバン系	121

■「まえがき」から抜粋

本書で扱う内容のいくつかには, 背後に美しい情報理論的・数学的構造がある. しかし本書ではそこまでは立ち入らず, できるだけ初等的な定式化を採用することにした. また, 本書では扱う対象を古典系に限定し, 量子系には触れていない.

■要約 教科書全体のハイライトの要約を試みる.

熱力学は非平衡状態にも適用できる一般的な枠組みへと拡張されつつあり, その際エントロピー S として「Shannon 情報量」が採用される (少なくとも平衡状態 (カノニカル分布) では Shannon 情報量は平衡系で定義されるエントロピーに一致する). Shannon エントロピー S は「自己情報量」のアンサンブル平均であり, 自己情報量は確率的にゆらぐ量としての系のエントロピー \hat{s} にあたる. そして熱浴も含めた孤立系全体の確率的なエントロピー生成 $\hat{\sigma}$ は, 負の値も取り得る. その確率を特徴付けるのが「ゆらぎの定理」である. ゆらぎの定理には様々な派生的な表現があり, それらの出発点を「詳細ゆらぎの定理」にとることができる. 詳細ゆらぎの定理が成り立つことは, Hamilton 系で (そして Markov ジャンプ過程と Langevin 系に対しても個別的に) 証明できる. しかしながら直観的に意味を捉えやすいのは派生形の「Crooks のゆらぎの定理」であり, 大まかにはエントロピー生成のある正の値 $\hat{\sigma} = a$ が得られる確率と比べて, 逆符号の値 $-a$ をとる確率が e^{-a}

倍も小さいことを意味する (エントロピー生成 a は k_B を単位として無次元化した値). また詳細ゆらぎの定理から, エントロピー生成のアンサンブル平均は第二法則 $\sigma \equiv \langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0$ を満たすことが導かれる.

さて, Shannon エントロピーを考えることは, 情報熱力学において「Maxwell のデーモン」のパラドックスを解決する足掛かりとなる. まずは仕事の観点から考えよう. $\sigma \geq 0$ に基づくと, デーモンが系の測定により得た情報 (相互情報量 I) を用いてフィードバックを行うとき, $k_B T I$ までの仕事を取り出すことができる (T は熱浴の温度). これは一見すると, 単一の熱浴と接する系からサイクルで仕事を取り出すことはできないという, Kelvin の原理 (第二法則) に反している. しかしデーモンに対しても「測定」と「初期化 (情報消去)」を合わせた過程で, $k_B T I$ 以上の仕事をしなければならず, パラドックスは解消される. (なお測定と消去の一方の仕事は個別的にゼロにできるため, 測定と消去に要する仕事にはトレード・オフの関係がある.) 次にエントロピーの観点から考えると, デーモンも熱力学系と見なしたとき, 系とデーモン (と熱浴) の全エントロピー生成は非負であり, はじめから第二法則は満たされている. しかし系だけの「エントロピー生成」に注目すると, それはフィードバックの過程で $-k_B T I$ まで負になり得るので, あたかも第二法則が破れているように見えていたにすぎない. 以上の仕事とエントロピーの観点は等価であることを式の上で見取ることができ, これらをもって Maxwell のデーモンのパラドックスは完全に理解されたと言える.

第1章 イントロダクション

note 第1章は教科書全体のダイジェストに当たる。初見で理解が困難な箇所はひとまず読み飛ばし、全体を通読した上で、最後に総まとめとして第1章に戻って来るのも一手だろう。

近年、熱ゆらぎの効果が顕著なマイクロ系にも適用できる一般的な枠組みとして、平衡から遠く離れた非線形・非平衡領域の熱力学の現代的な理論が確立しつつある。

- 理論
 - 「ゆらぎの熱力学」…… 「ゆらぎの定理」 → エントロピー生成の普遍的な性質
 - ↓
 - 情報熱力学 → 「Maxwell のデーモン」を現代的な観点から定式化
- 実験…… ミクロな熱力学系を熱ゆらぎのレベルで測定・制御できる技術が確立

1.1 ゆらぎの熱力学

マイクロ系の典型例として、水中にある単一の RNA 分子を考える。RNA 分子の両端にコロイド粒子を付け、それをレーザーピンセットで動かすと、RNA 分子を両方向に伸ばすことができる。平衡状態から出発して RNA 分子を伸ばすとき、系に対してする仕事を W 、RNA 分子の平衡自由エネルギー変化を ΔF_{eq} とする。 W と ΔF_{eq} の値は実験的に計測・推定できる [Jarzynski 等式 (3.25) の箇所を参照]。ここで RNA 分子とコロイド粒子は周囲の水分子からランダムな力を受けて確率的にふるまうため、レーザーピンセットを決定論的に動かしたとしても、 W は図1のように確率的に分布する [実験のたびに異なる W が得られる]。

ところでマクロ系に対する平衡熱力学の第二法則は、 $W \geq \Delta F_{\text{eq}}$ で表される [式 (2.24),(2.33) を参照]。

特にサイクルの場合 (すなわち最初と最後が同じ熱平衡状態の場合)、 $\Delta F_{\text{eq}} = 0$ なので、 $-W \leq 0$ が成り立つ。 $-W$ がシステムから取り出した仕事であることに注意すると、これは「単一の熱浴からサイクルで正の仕事を取り出すことはできない」あるいは「第二種永久機関は不可能である」というケルビン (Kelvin) の原理を表している (pp.3-4)。

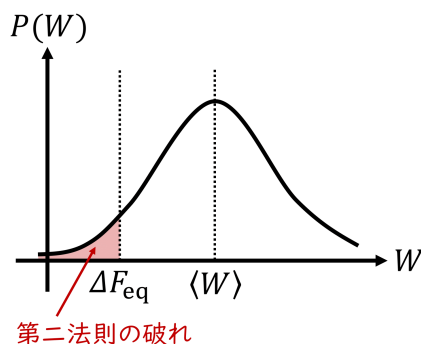


図1 RNA 分子を伸ばす仕事 W の確率分布

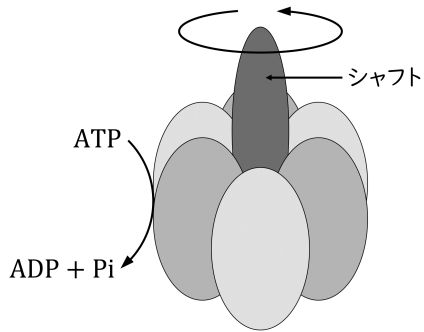


図2 生体分子モーター「F₁-ATPase」の模式図

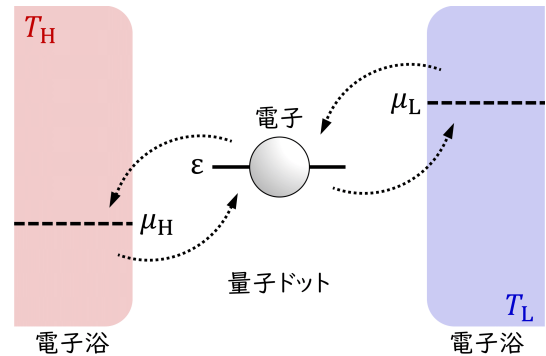


図3 量子ドットを用いたナノ熱電デバイス

これが第二法則の含意である。

すると図1の実験結果は、アンサンブル平均 $\langle W \rangle$ に対して第二法則 $\langle W \rangle \geq \Delta F_{\text{eq}}$ が成り立つものの、ゆらぎの効果により小さな確率で $W < \Delta F_{\text{eq}}$ となり、第二法則が確率的に破れることを意味している。

ここで $\sigma \equiv (W - \Delta F_{\text{eq}})/k_B T$ という量を導入すると、これは〔無次元化した〕エントロピー生成と呼べる〔式(2.24)を参照〕。ゆらぎの定理の1つの表現によれば

$$\frac{P(-\sigma)}{P(\sigma)} = e^{-\sigma}$$

であり(正確な定式化や証明は第3章〔式(3.7),(3.11)〕), これは第二法則の破れ $\sigma < 0$ の確率が $\sigma \geq 0$ となる確率に比べて、指数関数的に小さいことを含意している。ゆらぎの定理は普遍的な関係式であり、量子系も含めたすべての熱力学系で成立すると言ってよい。

$$\text{ゆらぎの定理} \rightarrow \begin{cases} \text{アンサンブル平均 } \langle \sigma \rangle \geq 0 \\ \text{[小さなゆらぎに対する] 線形応答理論の主要な関係式} \end{cases}$$

より複雑な、ミクロな熱力学系の例:

- F₁-ATPase (分子モーター)
 - ATP を加水分解して得られるエネルギーで中央のシャフトが回転する(図2参照)。
外力をかけてシャフトを逆回転させると、ATP を合成できる(F₁-ATPase は可逆)。
[3.2.2 節のコラムも参照.]
- 量子ドットを用いたナノ熱電デバイス(図3, 3.2.3 節, 3.4.4 節参照)
 - 電子浴 $\nu = H, L$ の温度と化学ポテンシャルは T_ν, μ_ν ($T_H > T_L$), 量子ドットのエネルギー準位は ϵ であり, ドットには電子が1個まで入る。温度差が大きければ化学ポテンシャルの差に逆らって電子を輸送し, 熱流を電流に変換することができる(熱電効果)。

1.2 情報熱力学

ゆらぎの熱力学の考え方をを用いて、情報量を熱力学量(熱や仕事)と対等に扱う熱力学の枠組みが確立してきている。とりわけ、非平衡状態へと一般化された熱力学第二法則を満たすエントロピーの役割を演じるのが、情報エントロピー(Shannon (シャノン)エントロピー, 付録A)であることが確立してきた。また Maxwell

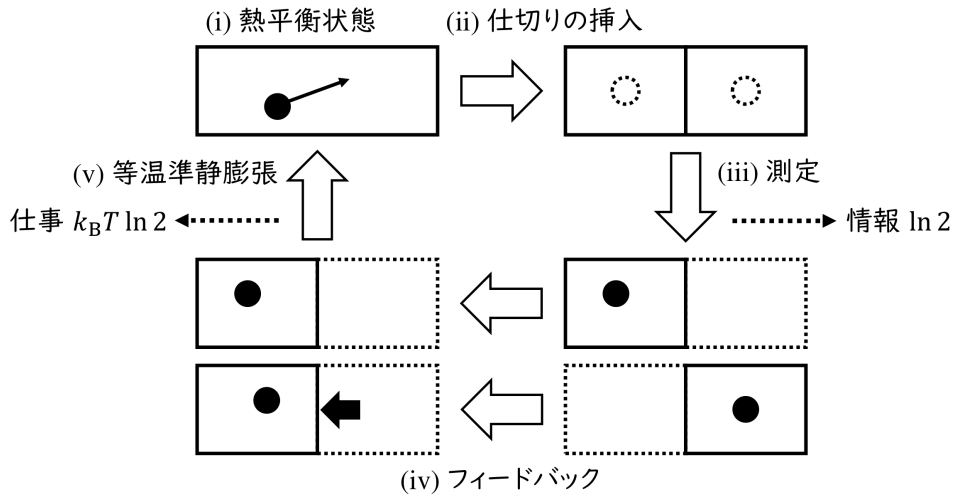


図4 Szilard エンジンの模式図. 測定で $\ln 2$ の情報を得てフィードバックを行うことで, $k_B T \ln 2$ の仕事を取り出すことができる.

のデーモンはもはや思考実験上の存在ではなく, 今日では多くの系でデーモンの実験が実現している. そしてデーモンが測定で取得した情報エントロピーと, 熱力学エントロピーの両方を考慮してはじめて, デーモンと第二法則の整合性が理解できる. 第4章では古典系に焦点をしばって情報熱力学の基本的な考え方を解説する.

1.3 シラード・エンジンと情報熱機関

ここで Maxwell のデーモンの単純で定量的なモデルとして, Szilard (シラード) エンジンを取り上げる. Szilard エンジンは図4のような温度 T の熱浴と接する体積 V の箱に入った, 古典的な単一粒子 (質点) に対するサイクルで定義される.

- (ii) の仕切りの挿入では, 箱を体積 $V/2$ の2つの箱に分けている.
 - 仕切りが十分薄ければ, 仕切りによる粒子に対する仕事は無視できる.
- (iii) の測定では粒子が左右どちらの箱に入っているかをデーモンが測定する.
 - 測定に誤差はないとする.
 - 古典的には測定による粒子への物理的な影響は無視できる.
 - 理想的には, 測定による系に対する仕事もない.
- (iv) の過程では粒子が左側の箱に入っていれば何もしない, 粒子が右側の箱に入っている場合には, 箱を準静的に左側に平行移動する. これは測定結果に応じたフィードバックと言える.
 - 箱の移動の際, 箱の左右の圧力は常につり合っているため, 仕事は必要ない. また自由エネルギーも変化しない [粒子入りの箱の状態が不変だから].
 - フィードバックの後, 粒子入りの箱は確率 1 で左側にある.
 - 箱を左側に寄せる過程を飛ばしたとしても, 系を初期状態に戻すには, 粒子の左右に応じて仕切りを右または左に移動させるというフィードバックを要する (p.10 脚注 12).

さて、理想気体の状態方程式 $pV = k_B T$ [粒子数 $N = 1$ に注意した] より、(v) の等温準静膨張では外部への正の仕事

$$W_{\text{ext}} = \int_{V/2}^V p dV' = k_B T \int_{V/2}^V \frac{dV'}{V'} = k_B T \ln 2$$

が取り出され、初期状態に戻る。このため一見するとこのサイクルは、Kelvin の原理 [1.1 節で復習] に反しているように見える。

ところで [(iii) の測定前と (iv) のフィードバック後とで Shannon 情報量は $\ln 2$ から 0 に減少している (式 (A.5) の箇所を参照)。よって非平衡状態へと拡張されたエントロピーを Shannon 情報量で定義すると (2.2 節)], 測定前からフィードバック後までに気体のエントロピーは $\ln 2$ だけ減少していることに注目する。この過程でデーモンは仕事をしておらず、気体は熱を放出していないので、従来の熱力学とは異なる機構で系のエントロピーが減少したことになる。[「通常の熱力学においては、熱を捨てることによるのみシステムのエントロピーを減らすことができる」 (p.25, 1.9–10).] そして $\ln 2$ のエントロピーの減少は $k_B T \ln 2$ の自由エネルギーの増加を意味し [非平衡状態でも $F = E - \beta^{-1} S$ と定義される (式 (2.30))], それが最終的に (v) で仕事として取り出されていることになる。なお気体が失った情報量 (情報エントロピー) $\ln 2$ は測定でデーモンが得た [相互] 情報量に他ならない [4.1.1 節]。

一般に情報熱機関に対するサイクルから取り出せる仕事 W_{ext} には、測定で得た相互情報量を I として、上限に関する制約

$$W_{\text{ext}} \leq k_B T I$$

があり [式 (4.11) で $\Delta F_{\text{eq}} = 0$ とおく], Szilard エンジンでは等号 $W_{\text{ext}} = k_B T I (= k_B T \ln 2)$ が達成されている。

情報熱力学と第二法則の整合性を理解するには、デーモン (測定で得た情報を蓄える「メモリ」) 自身も (熱浴と接した) 熱力学系と考える必要がある。メモリの情報処理のサイクル (測定と初期化) には仕事

$$W_{\text{demon}} \geq k_B T I$$

が必要である [式 (4.25)]。よってデーモンと熱機関の全体から取り出せる仕事は

$$W_{\text{ext}} - W_{\text{demon}} \leq 0$$

を満たし [式 (4.26)], 第二法則 [Kelvin の原理 (1.1 節)] と整合する。このことは、模式的には以下のよう
にまとめられる [W_{ext} の上限と W_{demon} の下限を示した]。

$$\text{仕事 } k_B T I \quad \leftarrow \quad [\text{システム (熱機関)}] \quad \xrightarrow[\text{情報 } I]{} \quad [\text{メモリ (デーモン)}] \quad \leftarrow \quad \text{仕事 } k_B T I$$

このように情報熱機関は全体としては第二法則と整合するものの、デーモンと熱機関の間でエネルギー (仕事) のやり取りがなくとも、純粋に情報をやり取りするだけで熱機関から仕事を取り出せるという点で、伝統的な熱機関とは異なっている。

■(コラム) マクスウェルのデーモンの歴史 Shannon による情報理論の創始に 20 年近く先立って、Szilard は 1929 年の論文で Maxwell のデーモンを初めて定量的に情報と関係付けて論じた。その後も、どのような物理的メカニズム・プロセスでデーモン自身への仕事が必要なのか、という論争が行われてきた。

- Brillouin は光で粒子の位置を測定する場合を考え、測定にエネルギーが必要であると考えた。

- しかし Bennett (ベネット) は、測定に要する仕事をゼロにできる、
磁性体を用いたメモリのモデルを構成した。
- メモリから 1 ビットの情報を消去するには $k_B T \ln 2$ の仕事が必要である (Landauer (ランダウア) 原理 [4.4.1 節])。これに基づき Bennett は、メモリの初期化 (情報消去) で仕事が必要だと論じた。
 - しかし 沙川 (著者) と上田は、
非対称メモリを用いれば仕事なしで情報消去が可能になることを指摘した [4.4.3 節]。
- 測定と消去の仕事にはトレードオフがあり、それらの合計に対して

$$W_{\text{demon}} \geq k_B T I \quad [\text{式 (4.25), (4.55)}]$$

が成り立つことを、沙川と上田はゆらぎの熱力学などに基づいて示した。

[ただし式 (4.25), (4.55) の導出ではゆらぎの熱力学をあからさまには用いていない。

しかし基になる第二法則 (2.25): $\langle \sigma \rangle \geq 0$ はゆらぎの定理から導かれる (式 (3.18)).]

- 仕事の下限 $k_B T I$ は測定で得た相互情報量 I に由来しているのに対し、
Landauer 原理は Shannon 情報量の消去に要する仕事に対する制約である。

1.3 節について

■ エントロピーの減少 $\ln 2$ について 平衡統計力学による理想気体のエントロピーの表式 (Sackur-Tetrode の式) [1, p.140] [2, p.140]

$$S_{\text{eq}} = \frac{5}{2} N + N \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\}$$

(k_B を単位として無次元化した、ここでは粒子数 $N = 1$) に基づけば、エントロピー変化 $\Delta S_{\text{eq}} = -\ln 2$ は仕切りの挿入 (ii) に伴う体積変化 $V \rightarrow V/2$ の際に起こることになる。しかし気体の体積が $V/2$ であるというとき、暗に粒子がどちらの箱に入っているかが確定していると仮定していることになると考えられる。実際には仕切りを入れた直後の左右の確率はまだ $1/2$ ずつであり、それは仕切りを入れる前、そして測定直後と変わらない。このため Shannon エントロピーの観点からは、エントロピーの減少は (ii) の仕切りの挿入 (や (iii) のデーモンによる測定) ではなく、(iv) のフィードバックの過程で起きる。

第2章 非平衡系の熱力学第二法則

序文を引用する：

本章では、非平衡系に熱力学第二法則がどう拡張されるかを議論する。特に、情報エントロピー（シャノン・エントロピー）が非平衡系における熱力学エントロピーの役割を果たすことを見る。シャノン・エントロピーになじみのない読者は、まず付録 A.1 をご覧いただきたい。

2.1 ゆらぐ熱力学系の定式化

本稿の議論の舞台設定として、ゆらぎの熱力学を定式化する。単一の巨大な熱浴（温度 T ）に接した熱力学系（ミクロ系に限定しない）を考え、システム X と呼ぼう。システムの状態は相空間の点 x で表される（ x は一般には多変数であるが、ベクトルの記法は用いない）。我々は古典系を考えるので、 x は古典的な変数であり、議論を確定させるため主に x が離散的な値をとる場合を論じることにする。さて、熱浴の影響でシステム X の状態 x は確率的にゆらいでいる。そこで変数の値 x の出現確率 $P(x)$ を導入する（ $P(x)$ もしばしば「状態」と呼ばれる）。

状態 x でのエネルギーを E_x 、分配関数を Z とすると、 $\beta = 1/k_B T$ として（ k_B は Boltzmann 定数）平衡状態での状態 x の出現確率 $P(x)$ は、カノニカル分布

$$P_{\text{can}}(x) = \frac{e^{-\beta E_x}}{Z} \quad (2.2)$$

で与えられる。Helmholtz の自由エネルギー

$$F_{\text{eq}} = -k_B T \ln Z \quad (2.4)$$

[平衡状態で定義されることを添字 eq で明示] を用いると、これは

$$P_{\text{can}}(x) = e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)} \quad (2.5)$$

と書き換えられる。[実際、上式 (2.5) に式 (2.4) を代入すると式 (2.2) に戻る.]

2.1 節について

■2 準位系の確率分布 (2.6) の確認 2 状態のエネルギー差を $\Delta E = E_1 - E_0$ とおくと、カノニカル分布は

$$P(0) = \frac{e^{-\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta E}}, \quad P(1) = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}. \quad (2.6)$$

(いずれも第 2 の等号では分母・分子を $e^{-\beta E_0}$ で割った。) 確率の比は $P(1)/P(0) = e^{-\beta \Delta E}$ となっている。

なお、カノニカル分布はその定義式により、エネルギーの基準のとり方に依らない。そこでエネルギーの基準を $E_0 = 0$ と選ぶと、直ちに上式 (2.6) の最右辺を書き下せる。

■「オーバーダンパな (overdamped) 状況」(p.17, l.6) について 付録 B.1.1 の式 (B.6) の箇所に説明がある。

2.2 熱力学エントロピーと情報エントロピー

平衡 (状態における) エントロピー S_{eq} は

$$\begin{aligned} \text{平衡熱力学の現象論の範囲では } \Delta S_{\text{eq}} &\equiv \int \beta d'Q, & (d'Q \text{ は準静過程における吸熱}) \\ \text{平衡統計力学では } S_{\text{eq}} &\equiv \ln N & (N \text{ はミクロカノニカル集団の状態数}) \end{aligned}$$

によって定義される。[通常, エントロピーは上式の k_B 倍で定義され, k_B がエントロピーの次元を担うが,] 後述の記法と次元を合わせるため k_B を省いた。これを非平衡状態に拡張することを考える。

現代のゆらぎの熱力学では非平衡エントロピーとして, 情報エントロピーを採用するのが一般的である。具体的には標準的な情報エントロピーとして, Shannon 情報量 (Shannon エントロピー)

$$S \equiv - \sum_x P(x) \ln P(x) \quad (2.7)$$

を考える (付録 A)。その 1 つの動機は, 平衡統計力学で学んだように, カノニカル分布に対して平衡エントロピーが式 (2.7) の形をとることにある。

確認 実際, カノニカル分布 (2.5) に対して Shannon エントロピー (2.7) は

$$S = - \sum_x P(x) \beta (F_{\text{eq}} - E_x) = \beta (E - F_{\text{eq}})$$

となる [規格化条件 $\sum_x P(x) = 1$ と内部エネルギーの定義 $E = \sum_x P(x) E_x$ を用いた]。これを熱力学的関係式 $F_{\text{eq}} = E - T(k_B S_{\text{eq}})$ と比較すると, $S = S_{\text{eq}}$ と同定される。

ただし式 (2.7) において $P(x)$ は任意の確率分布なので, Shannon エントロピーは非平衡状態に対しても定義できることに注意する。非平衡エントロピーを上式 (2.7) で与える措置は, 非平衡状態へと一般化された熱力学第二法則が成り立つことから正当化される (2.4 節)。

Shannon エントロピーが最大となる分布 $P(x)$ は,

- 与えられた平均エネルギー E [と規格化条件 $\sum_x P(x) = 1$] の下で, カノニカル分布である。
[x はカノニカル集団].
– Lagrange の未定乗数法で証明できる [本稿次節].
– 付録 A.3.1 [の末尾] で KL 情報量を用いた証明を行う。
- 平均エネルギーの拘束条件を外すと, [規格化条件 $\sum_x P(x) = 1$ の下で] 一様分布

$$P(x) = \frac{1}{N} \quad (x \text{ によらない})$$

である。

- [同様に Lagrange の未定乗数法で証明できる (付録 A.1).
KL 情報量を用いた証明は付録 A.3.1(式 (A.33) の箇所).]
- このとき

$$S = - \sum_x \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \ln N \quad (\text{Boltzmann エントロピー})$$

となる [x はミクロカノニカル集団].

■(コラム) 熱平衡状態とは何か 特筆：熱浴と接触していない孤立した熱力学系では，熱平衡状態は古典相空間の1点だけ，あるいは量子系の単一のエネルギー固有状態に対応する可能性がある．このとき情報エントロピーはゼロであって [ある x でのみ $P(x) = 1$ だから (A.1 節)]，熱力学エントロピーに一致しない．

2.2 節について

■カノニカル分布が Shannon エントロピーを最大にすることの，未定乗数による証明 [3, pp.249–250] 拘束条件 $\sum_x P(x) = 1, E = \sum_x P(x)E_x$ を考慮し，未定乗数 α, β を導入して

$$f(P(x), \alpha, \beta) = -\sum_x P(x) \ln P(x) - \alpha \left(\sum_x P(x) - 1 \right) - \beta \left(\sum_x P(x)E_x - E \right)$$

を考える．するとエントロピーの最大条件 (平衡条件) は，変分 $\delta P(x)$ (すべて独立と見なせる) に対して

$$0 = \delta f = -\sum_x (\ln P(x) + 1 + \alpha + \beta E_x) \delta P(x), \quad P(x) = e^{-(1+\alpha+\beta E_x)} = C e^{-\beta E_x} \quad (C \text{ は } x \text{ によらない定数})$$

となる．未定乗数 β を逆温度と見なせば，得られた分布はカノニカル分布に他ならない (規格化条件より $C = 1/Z$).

2.3 非平衡ダイナミクス

熱浴の影響でシステムの状態 x は確率的に時間発展するだけでなく，非平衡状態では一般に確率 $P(x)$ も時間変化する．そこで $x \rightarrow x(t), P(x) \rightarrow P(x, t)$ のように，ここまで省略してきた時間依存性を明示する*1．ここでは具体的な時間発展方程式を指定することなく，熱力学系の非平衡な時間発展を考える．

p.20 脚注 5: Markov過程 $\left\{ \begin{array}{l} \text{状態が離散的} \rightarrow \text{Markovジャンプ過程 (マスター方程式, 3.4 節)} \\ \text{状態が連続的} \rightarrow \text{Langevin 方程式 (付録 B)} \end{array} \right.$

規格化条件より

$$\sum_x P(x, t) = 1 \quad \rightarrow \quad \sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{all } t)$$

となることに注意すると，Shannon エントロピー

$$S(t) \equiv -\sum_x P(x, t) \ln P(x, t)$$

の時間変化率は

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \ln P(x, t) \quad (2.12)$$

と計算される．これは正にも負にもなり得る．

次に熱力学系の非平衡な時間発展に対して，熱や仕事を定義する．外部座標 λ (外場やポテンシャルの形に対応，一般には多変数) が時間変化するとき，各エネルギー準位は λ を通して時間に依存する: $E_x = E_x(\lambda(t))$. これを簡単に $E_x(t)$ と書くと，時刻 t における平均エネルギーは

$$E(t) = \sum_x P(x, t) E_x(t)$$

*1 教科書では 2.1 節冒頭 (p.15) でこの点を断っている

であり、その時間変化率は

$$\frac{dE(t)}{dt} = \sum_x \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} E_x(t) + \sum_x P(x,t) \frac{\partial E_x(t)}{\partial t} \quad (2.19)$$

と表される。右辺第1項は仮にエネルギー準位の変化 $E_x(t)$ の変化がないとしたときのエネルギー変化であり、単位時間当たりの吸熱 \dot{Q} に同定できる。実際、熱とは熱浴の影響による分布 $P(x,t)$ の変化に伴うエネルギー変化である。他方、第2項は外部座標の操作によるエネルギー準位の変化 $\frac{\partial E_x(t)}{\partial t} = \frac{\partial E_x(\lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}$ の寄与を表すので、単位時間にシステムのされた仕事 \dot{W} と解釈できる。このとき上式 (2.19) は熱力学第一法則

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}(t) + \dot{W}(t) \quad (2.22)$$

を表す。

2.3 節について

■仕事の定義 (2.21): $\dot{W}(t) = \sum_x P(x,t) \frac{\partial E_x(t)}{\partial t}$ について 外部座標として気体の体積 V を考えると、体積が準静的に変化するとき、分布 $P(x,t)$ は平衡分布 (カノニカル分布) で与えられる。そこで一般公式 (2.21) に従って単位時間当たりに系のされる仕事を計算すると、

$$\dot{W} = \sum_x \frac{e^{-\beta E_x}}{Z} \left(\frac{\partial E_x}{\partial V} \dot{V} \right) = -\dot{V} \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_x e^{-\beta E_x} = -\dot{V} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z / \partial V}{Z} = -\dot{V} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \dot{V} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \dot{V}$$

と表される。よって少なくともこの場合には、公式 (2.21) は正しい仕事を与えることが納得できる。

2.4 エントロピー生成と熱力学第二法則

2.4.1 平衡熱力学の第二法則

熱浴 (逆温度 β) に接したシステムの平衡状態間の変化における、[システムの] 熱力学エントロピーの変化を ΔS_{eq} 、システムが吸収した熱量を Q とする。このとき [熱浴のエントロピー変化は $-\beta Q$ であり、熱浴を含めた全体系は孤立系だから、全体系のエントロピー変化について]

$$\Delta S_{\text{eq}} - \beta Q \geq 0 \quad (2.23)$$

が成立する (平衡熱力学の第二法則)。準静的過程では [システムの熱浴との温度差が無小で、熱浴の逆温度を用いて $\Delta S_{\text{eq}} = +\beta Q$ と書けるので] 上式 (2.23) における等号が成立する。系のエントロピー変化 ΔS_{eq} 自体は負になっても良い。実際、システムから熱浴に熱を捨てるとき ($Q < 0$)、[準静過程で $\Delta S_{\text{eq}} = \beta Q < 0$ より] システムのエントロピーは減少する。

この過程でシステムにされた仕事を W とすると、第一法則 $\Delta E = Q + W$ と [F_{eq} の定義式] $S_{\text{eq}} = \beta(E - F_{\text{eq}})$ [係数 β は熱浴の逆温度より一定] を用いて上式 (2.23) は、

$$0 \leq \Delta S_{\text{eq}} - \beta Q = \beta(\Delta E - \Delta F_{\text{eq}} - Q) = \beta(W - \Delta F_{\text{eq}}), \quad \therefore W \geq \Delta F_{\text{eq}} \quad (2.24)$$

と書き換えられる。

2.4.2 非平衡系の熱力学第二法則

非平衡過程においても, ΔS を Shannon エントロピーの変化, Q を 2.3 節で導入したシステムの吸熱として, 式 (2.23) と同じ形の不等式

$$\Delta S - \beta Q \geq 0 \quad (2.25)$$

が成り立つ (非平衡系の熱力学第二法則). これは情報理論的な量 ΔS とエネルギー的な量 Q を関係付けており, 例えば $\Delta S < 0$ ならば $Q < 0$ となることが読み取れる. すなわちシステムの Shannon エントロピーを減少させるには, 熱を放出する必要がある (Landauer 原理, 詳しくは 4.4 節) [熱力学エントロピーの場合 (2.4.1 節) と同じ]. 式 (2.25) の左辺

$$\sigma \equiv \Delta S - \beta Q \quad (2.26)$$

は熱浴を含む全体系のエントロピー変化となっているので [平衡熱力学の式 (2.23) の箇所と同じ理由による], Prigogine にならって, それをエントロピー生成と呼ぶ.

- 式 (2.25): $\sigma \geq 0$ は Markov 過程で成立する.
 - Markov 過程の場合は,

$$\dot{\sigma} \equiv \frac{dS}{dt} - \beta \dot{Q} \geq 0 \quad (2.28)$$

も成立する.

- 式 (2.28) を含め, Markov ジャンプ系での証明は 3.4 節, Langevin 系での証明は付録 B.2.
- 式 (2.25): $\sigma \geq 0$ は全体系を Hamilton 系として扱う場合でも成立する (3.1 節 [式 (3.18)]).
 - これはシステムが非 Markov 過程に従う場合も含んでいる.
 - 非 Markov 過程では瞬間的には $\dot{\sigma} < 0$ となり得る.
- 式 (2.25): $\sigma \geq 0$ は等号も実現できる (2.5 節).
- ★ 確率的にゆらぐ量としてのエントロピー生成 $\dot{\sigma}$ は負の値もとり, その確率はゆらぎの定理によって特徴付けられる. 他方, 上式 (2.26) のエントロピー生成 σ はアンサンブル平均 $\langle \dot{\sigma} \rangle$ であり (教科書第 3 章の第 1 文), これは非負となることがゆらぎの定理から導かれる (式 (3.18)).

次に第二法則を仕事と自由エネルギーで表そう. Shannon エントロピー S を用いて非平衡自由エネルギー

$$F = E - \beta^{-1} S \quad (2.30)$$

を定義する. (カノニカル分布では $S = S_{\text{eq}}$ なので $F = F_{\text{eq}}$ となる.) また非平衡系に対して定義した Q, W (2.3 節) に対して, 第一法則 (式 (2.22) の時間積分) $\Delta E = Q + W$ が成り立つので, エントロピー生成 (2.26) は

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv \Delta S - \beta Q = \Delta S - \beta(\Delta E - W) = \beta\{W - (\Delta E - \beta^{-1})\Delta S\} \\ &= \beta(W - \Delta F) \end{aligned}$$

と書き換えられる. よって第二法則 $\sigma \geq 0$ は平衡熱力学の式 (2.24) と同じ形

$$W \geq \Delta F \quad (2.29)$$

に表される.

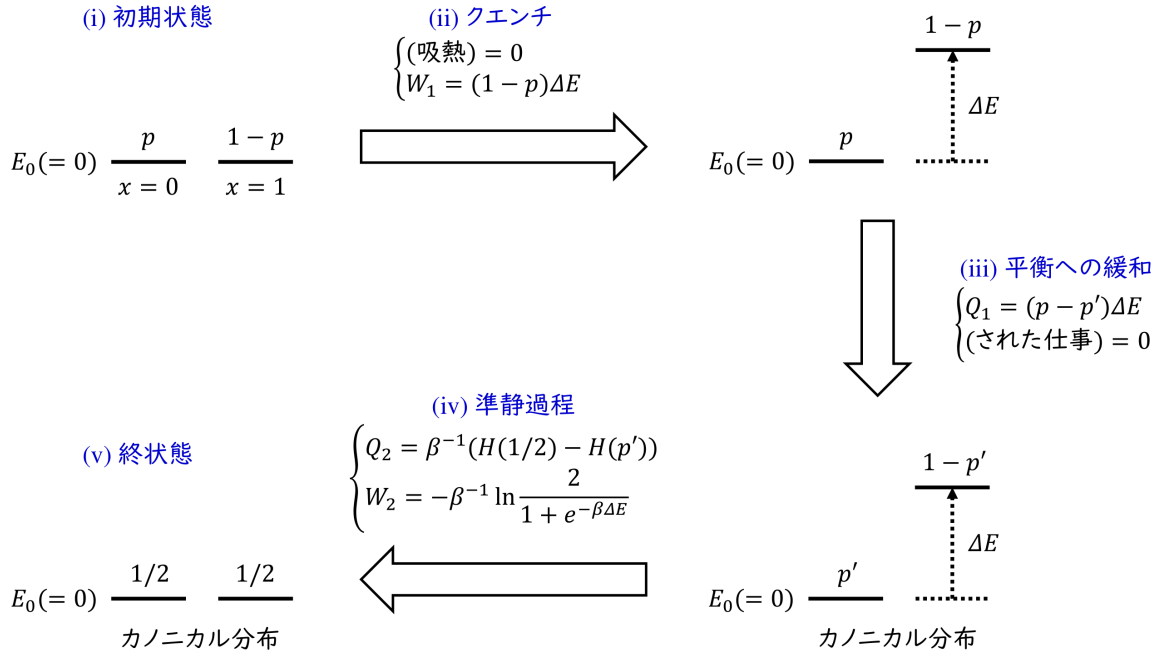


図5 2準位系の熱機関の模式図

なお一般の非平衡状態に対して

$$F \geq F_{\text{eq}} \quad (2.32)$$

が成り立つ (等号成立は平衡状態のとき, 証明は付録 A.3 [式 (A.35) の箇所を参照]). ここで初期状態 (平衡状態, $F = F_{\text{eq}}$) から終状態 (一般に非平衡, $F = F'$) への自由エネルギー変化

$$\Delta F \equiv F' - F_{\text{eq}}$$

を考える. また終時刻のエネルギー準位に対して計算した Z を用いて $F'_{\text{eq}} = -k_B T \ln Z$ を定義する [終時刻のエネルギー準位のまま, 平衡状態に緩和するまで待つことを想定すればよい (3.1.3 節)]. ここで

$$\Delta F_{\text{eq}} \equiv F'_{\text{eq}} - F_{\text{eq}}$$

とすると, 式 (2.32) より [$F' \geq F'_{\text{eq}}$ なので (それが式 (2.32) の意味である)] $\Delta F \geq \Delta F_{\text{eq}}$ となる. これを第二法則 (2.29) と合わせると,

$$W \geq \Delta F_{\text{eq}} \quad (2.33)$$

が得られる. [これは第二法則 (2.29) と類似の関係であり, 平衡熱力学の第二法則 (2.24) と整合している.] 上式 (2.33) は後述の Jarzynski (ジャルジンスキー) 等式 (3.25) から導かれる [式 (3.25) の直後を見よ].

2.4.3 具体例: 2準位系

熱力学第二法則 (2.25) の一般的な証明に先立ち, 第二法則が成り立つことを直接確認できるようなトイモデルを紹介する. 具体的には温度 T の熱浴と接した, $x = 0, 1$ の 2 状態を持つ系に対して, 図 5 に示すような非平衡状態を含む過程を考える.

- note
- 初期状態 (i) は、確率 $p \neq 1/2$ ならば非平衡分布である。
このことは対偶「カノニカル分布ならば $p = 1/2$ 」から分かる。
 - (ii) の「クエンチ」とは、エネルギー準位を瞬間的に変化させることであり、教科書の初出は p.23 (2.3 節). クエンチでは確率分布は変わらない (熱の定義より「瞬間的な熱の吸収はゼロとみなせる」(p.23) ことに対応).
 - カノニカル分布における状態 $x = 0$ の確率

$$p' \equiv \frac{1}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \quad (2.3.4 \text{ 節 } 10 \text{ 行目})$$

は式 (2.6) による.

さて、2.3 節の熱と仕事の定義に基づくと、熱は確率分布の変化に、仕事はエネルギー準位の変化に対応するので、各過程で系が吸収した熱とされた仕事は図 5 のようにまとめられる. ただし、ここに

$$H(p) \equiv -p \ln p - (1-p) \ln(1-p) (= H(1-p)) \quad (2.35)$$

は 2 状態の Shannon エントロピーである. 特に

$$Q_1 = (p - p')\Delta E,$$

$$Q_2 = \dots = \beta^{-1}(H(1/2) - H(p')) = \beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta\Delta E}} - \frac{e^{-\beta\Delta E}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \Delta E \quad (2.34)$$

$$W_2 = \dots = [-\beta^{-1} \ln 2] - [-\beta^{-1} \ln(1 + e^{-\beta\Delta E})] = -\beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \quad (2.36)$$

については、本稿次節で教科書の計算を補足しつつまとめる. 式 (2.34) において Shannon エントロピー変化 $H(1/2) - H(p)$ は βQ_2 に一致しており、これは平衡熱力学の正しい関係を与えている. また式 (2.36) は自由エネルギー $[F = -\beta^{-1} \ln Z]$ の変化が、仕事 W_2 に一致することを意味している. これも期待される結果である [準静過程では式 (2.24) の等号が成立].

するとプロセス全体での熱と Shannon エントロピー変化はそれぞれ

$$Q = Q_1 + Q_2 = (p - p')\Delta E + \beta^{-1}(H(1/2) - H(p))$$

$$\Delta S = \{H(1/2) - H(p)\} + \{H(p') - H(p)\} = H(1/2) - H(p) \quad (\text{始} \cdot \text{終状態の差})$$

となるので、エントロピー生成は

$$\begin{aligned} \sigma &= \Delta S - \beta Q \\ &= H(p') - H(p) - (p - p')\beta\Delta E \\ &= p \ln \frac{p}{p'} + (1-p) \ln \frac{1-p}{1-p'} \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

と計算される [第 3 の等号を本稿次節で確認]. ただし最後の不等号は、下から 2 行目が確率分布 $(p, 1-p)$ と $(p', 1-p')$ の間の KL 情報量であり、一般に KL 情報量は非負であることによる (付録 A.3 [式 (A.31), (A.32)] を参照). こうして少なくとも我々の具体例では、第二法則が成り立っていることを直接、確認できる. なお等号 $\sigma = 0$ が成り立つのは $p = p'$ のとき、すなわち初期分布 $(p, 1-p)$ がクエンチ後のカノニカル分布になるように ΔE を選んだ場合である (2.5 節の一般論に整合).

プロセス全体での (系がされた) 仕事は

$$W = W_1 + W_2 = (1-p)\Delta E - \beta^{-1} \ln \frac{2}{1+e^{-\beta\Delta E}} = -Q \quad (2.39)$$

であり [第3の等号を本稿次節で確認], 第一法則 $0 = \Delta \langle E \rangle = Q + W$ が満たされている [準位の変化 ΔE と区別するため, 平均エネルギー変化を $\Delta \langle E \rangle$ と書いた (始・終状態で $\langle E \rangle = E_0$)]. 非平衡自由エネルギーの変化は

$$\Delta F = \Delta \langle E \rangle - \beta^{-1} \Delta S = -\beta^{-1} \Delta S.$$

2.4.3 節について

■ Q_1 の式 (p.28 下から4行目) について 熱は平均エネルギー変化への確率分布の変化の寄与として定義されるので (2.3 節), E_0 を明示すれば

$$Q_1 = (p' - p)E_0 + \underbrace{\{(1-p') - (1-p)\}}_{p-p'}(E_0 + \Delta E) = (p - p')\Delta E$$

となる. このように $E_0 = 0$ と置かずとも E_0 の項は相殺し, 結果はエネルギーを測る基準によらない.

■ Q_2 の式 (2.34) について 準静過程 (iv) は無限に長い時間を要するので, その終状態 (v) は理論的に時刻 $t = \infty$ に設定される. 他方, 過程 (iv) の始状態を時刻 $t = 0$ に選ぶ. このとき途中の任意の時刻 t における2準位のエネルギー差を $E(t)$ とおくと, これは $E(0) = \Delta E$ から $E(\infty) = 0$ へと変化する. また2状態 $x = 0, 1$ の確率は式 (2.6) より, それぞれ順に

$$P(0) = \frac{1}{1+e^{-\beta E}} \equiv 1 - \tilde{p}, \quad P(1) = \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} \equiv \tilde{p}$$

とおける. すると過程 (iv) での吸熱は, 2.3 節の定義に基づき

$$Q_2 = \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{d}{dt}(1 - \tilde{p}) \right) E_0 + \frac{d\tilde{p}}{dt}(E_0 + E) \right\} dt$$

と表される (E_0 を明示した). ここでも期待されるように, E_0 の項が相殺することが見て取れる. ここから簡単のために, エネルギーの基準を $E_0 = 0$ に選ぶことが正当化される. いずれにせよ

$$Q_2 = \int_0^\infty \frac{d\tilde{p}}{dt} E dt = \int_0^\infty \left(\frac{d}{dt} \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} \right) E dt \quad (2.34-1)$$

$$= \int_{\Delta E}^0 \left(\frac{d}{dE} \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} \right) E dE \quad \left(\because \frac{d}{dt} = \frac{dE}{dt} \frac{d}{dE} \right) \quad (2.34-2)$$

となる. これを \tilde{p} に関する積分に書き換えよう. \tilde{p} の定義式を E について逆に解くと,

$$\tilde{p} \equiv \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} = 1 - \frac{1}{1+e^{-\beta E}}, \quad \therefore e^{-\beta E} = \frac{1}{1-\tilde{p}} - 1 = \frac{\tilde{p}}{1-\tilde{p}}, \quad \therefore E = \beta^{-1} \ln \frac{1-\tilde{p}}{\tilde{p}}$$

となるので,

$$(上式 (2.34-2)) = \int_{\Delta E}^0 \left(\frac{d\tilde{p}}{dE} \frac{dE}{d\tilde{p}} \right) \beta^{-1} \ln \frac{1-\tilde{p}}{\tilde{p}} dE = \int_{1-p'}^{1/2} \beta^{-1} \ln \frac{1-\tilde{p}}{\tilde{p}} d\tilde{p} \quad (2.34-3)$$

$$\begin{aligned} &= \beta^{-1} \int_{1-p'}^{1/2} \{\ln(1-\tilde{p}) - \ln \tilde{p}\} \tilde{p} \\ &= -\beta^{-1} \left(\int_{p'}^{1/2} \ln \tilde{q} d\tilde{q} + \int_{1-p'}^{1/2} \ln \tilde{p} d\tilde{p} \right) \quad (\tilde{q} = 1-\tilde{p}) \\ &= \beta^{-1} \left([\tilde{q} \ln \tilde{q} - \tilde{q}]_{p'}^{1/2} + [\tilde{p} \ln \tilde{p} - \tilde{p}]_{1-p'}^{1/2} \right) = \beta^{-1} \{H(1/2) - H(p')\} \end{aligned} \quad (2.34-4)$$

を得る. 式 (2.34) の最右辺を得るには, E に関する積分 (2.34-2) にまで戻って, 部分積分を行えば良い:

$$\begin{aligned} (上式 (2.34-2)) &= \left[\frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} E \right]_{\Delta E}^0 - \int_{\Delta E}^0 \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} dE \\ &= \beta^{-1} \int_{1+e^{-\beta \Delta E}}^2 \frac{du}{u} - \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1+e^{-\beta \Delta E}} \Delta E \quad (u = 1+e^{-\beta E}) \\ &= \beta^{-1} \ln \frac{2}{1+e^{-\beta \Delta E}} - \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1+e^{-\beta \Delta E}} \Delta E. \end{aligned} \quad (2.34-5)$$

■ W_2 の式 (2.36) について Q_2 の計算 (2.34) と似た手順で,

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_0^\infty \left\{ (1-\tilde{p}) \frac{dE_0}{dt} + \tilde{p} \frac{d}{dt} (E_0 + E) \right\} dt \quad (E_0 \text{ を明示した}) \\ &= \int_0^\infty \tilde{p} \frac{dE}{dt} dt \quad (E_0 \text{ によらない}) \\ &= \int_{\Delta E}^0 \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} dE = [-\beta^{-1} \ln u]_{1+e^{-\beta \Delta E}}^2 \quad (\text{式 (2.34-2) と同じ積分}) \end{aligned}$$

による.

■ エントロピー生成 (2.38) 第 3 の等号の確認

$$p' = \frac{1}{1+e^{-\beta \Delta E}}, \quad \therefore \beta \Delta E = \ln \frac{p'}{1-p'}$$

を用いて $\beta \Delta E$ を消去すると,

$$\begin{aligned} &H(p') - H(p) - (p-p')\beta \Delta E \\ &= \cancel{p' \ln p'} - \cancel{(1-p')} \ln(1-p') \quad \leftarrow H(p') \\ &\quad + p \ln p + (1-p) \ln(1-p) \quad \leftarrow -H(p) \\ &\quad - \cancel{(p-p')} \ln p' + \cancel{(p-p')} \ln(1-p') \quad \leftarrow -(p-p')\beta \Delta E \\ &= p \ln \frac{p}{p'} + (1-p) \ln \frac{1-p}{1-p'} \end{aligned}$$

と書き換えられる.

■仕事 (2.39) 第 3 の等号の確認 Q_2 の式 (2.34) 最右辺の表式を採用すると,

$$Q = \underbrace{(p - p')\Delta E}_{Q_1} + \underbrace{\beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta\Delta E}} - \frac{\overbrace{e^{-\beta\Delta E}}^{1-p'}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \Delta E}_{Q_2}$$

$$= - \left\{ (1 - p)\beta\Delta E - \beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \right\}$$

となることによる.

2.4.4 複数の熱浴の場合

ν でラベルされた複数の熱浴 (温度 T_ν , 逆温度 $\beta_\nu \equiv 1/k_B T_\nu$) がある場合, その各々からのシステムの吸熱を Q_ν として, 第一法則と第二法則はそれぞれ

$$W + \sum_\nu Q_\nu = \Delta E, \quad \sigma \equiv \Delta S - \sum_\nu \beta_\nu Q_\nu \geq 0 \quad (2.40-41)$$

と一般化される ($W, \Delta E$ はシステムのされる仕事とエネルギー変化).

特に 2 つの熱浴 $\nu = H, L$ ($T_H > T_L$) の間で働くサイクルを考えると, システムのした仕事を $W_{\text{ext}} = -W$ として第二法則は

$$\frac{W_{\text{ext}}}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.42)$$

を与える [本稿次節で導出]. これは熱機関の効率 (左辺) の上限が, Carnot 効率 (右辺) で与えられることを示している.

2.4.4 節について

■熱効率に対する不等式 (2.42) について もとの式 (2.40-41) において $\Delta S, Q_\nu, W$ が非平衡状態でも定義できる量へ拡張されている点を除けば, 導出は平衡熱力学の場合と変わらない. すなわちサイクルでは $\Delta E = 0, \Delta S = 0$ より, 第一法則と第二法則はそれぞれ $0 = \Delta E = Q_H + Q_L - W_{\text{ext}}$ および

$$0 \leq \Delta S - \frac{Q_H}{k_B T_H} - \frac{Q_L}{k_B T_L}, \quad \therefore \frac{Q_L}{Q_H} \leq -\frac{T_L}{T_H}$$

となる. これらを組合せると式 (2.42):

$$\frac{W_{\text{ext}}}{Q_H} = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

が得られる.

2.5 熱力学的可逆性

平衡熱力学において, 熱力学的可逆性は次のように定義される.

ある平衡状態から別の平衡状態への遷移が熱力学的に可逆であるとは, 外界に何ら影響を残すことなく, その終状態を初期状態に戻せることを言う.

これに対し非平衡状態は確率分布で特徴付けられることに対応して、非平衡の場合の熱力学的可逆性は確率分布のレベルで定義される：

ある（一般には非平衡の）分布から別の分布への遷移が熱力学的に可逆であるとは、外界に何ら影響を残すことなく、その終分布を初期分布に戻せることを言う。

このとき非平衡において熱力学的可逆性を実現するプロトコルは、単なる「ゆっくり」した操作（平衡熱力学での準静過程に対応）だけでなく、以下で見ると一般にクエンチを含む。簡単のため、温度 T の熱浴が 1 つだけある場合を考えよう ($\beta \equiv 1/k_B T$)。今、

- 初期分布 $P(x)$ ，初期エネルギー準位 E_x
- 終分布 $P'(x)$ ，終エネルギー準位 E'_x

が与えられたとすると、これらを繋ぐ可逆なプロトコルは以下のように構成できる。すなわちクエンチでは確率分布では不変であり、そこで初期状態からのクエンチにより、初期分布がカノニカル分布 $P(x) \propto e^{-\beta \tilde{E}_x}$ となるようなエネルギー準位 \tilde{E}_x を定義できる。同様に $P'(x) \propto e^{-\beta \tilde{E}'_x}$ となるエネルギー準位 \tilde{E}'_x を定義すると、

$$E_x, P(x) \xrightarrow{\text{(i) クエンチ}} \tilde{E}_x, P(x) \propto e^{-\beta \tilde{E}_x} \xrightarrow{\text{(ii) 準静過程}} \tilde{E}'_x, P'(x) \propto e^{-\beta \tilde{E}'_x} \xrightarrow{\text{(iii) クエンチ}} E'_x, P'(x)$$

は可逆である。実際、クエンチによってエネルギー準位の方を変化させると、分布が常にカノニカル分布になるようにしたため、平衡分布への不可逆な緩和が起きることはない。[そして手順を逆にたどれば、システムの分布がもとに戻り、熱浴にも熱が戻されるので、非平衡での可逆の定義を満たしている。]

またこのプロセスでエントロピー生成 (2.26): $\sigma = \Delta S - \beta Q$ がゼロであることも、次のように納得できる。まずクエンチの過程 (i), (iii) では確率分布は不変なので、これに伴う熱の移動と Shannon エントロピーの変化はともにゼロである。また準静過程 (ii) では ΔS は平衡熱力学より $\Delta S_{\text{eq}} = \beta Q$ に等しい。よってプロトコル全体を通して $\sigma = 0$ である。

note：可逆過程で $\sigma = 0$ であること（非平衡状態も含めて）第二法則 $\sigma \geq 0$ を要求する。可逆過程で $\sigma > 0$ を仮定すると、全体系のエントロピーは状態量なので、逆の仮定で $\sigma < 0$ となる。これは第二法則 $\sigma \geq 0$ に矛盾するから、可逆過程では $\sigma = 0$ 。

■(コラム) 熱力学と統計力学の関係 特筆：

この意味で、現代の非平衡系の研究においては、熱力学と統計力学は一体のものとして捉えるべきである。(中略)したがって本書でも、熱力学と統計力学の言葉の特段に使い分けることはしない。

[ゆらぎの熱力学・非平衡統計力学は、平衡熱力学・平衡統計力学を特別な場合として含み、そのいずれとも異なるような“何か”であるから、熱力学とも統計力学とも言い切れない。]

第3章 ゆらぎの熱力学

序文から抜粋：

なお、第4章の情報熱力学の議論には、本章の内容は基本的に必要ない(脚注1：ただし4.5節では3.4節の内容を用いる)。情報熱力学に主な興味がある読者は本章を飛ばし、第4章に進みたい。

なお本章においては、3.1節と3.3節を飛ばして、3.2節と3.4節から必要箇所を読んだ後に、3.5節(非平衡定常熱力学)または3.6節(熱力学不確定性関係)へと進むことも可能である。

3.1 ゆらぎの定理

序文を引用する：

本節ではまず、ゆらぐ熱やエントロピー生成を定式化し、ゆらぎの定理のもっとも基本的な形である「詳細ゆらぎの定理」のステートメントを述べる。そこからいろいろな形のゆらぎの定理を導く。また、システムと熱浴の全系をハミルトン系として扱うという設定のもとで、ゆらぎの定理を証明する。

3.1.1 ゆらぐ熱力学量

ν でラベルされた複数の熱浴(逆温度 β_ν 、化学ポテンシャルは考えない)に接したシステムを考える。ゆらぎの定理の定式化では、時刻 $t=0$ から τ までにシステムの状態 $x(t)$ が通ってきた経路

$$\mathbf{x}_\tau \equiv \{x(t)\}_{t=0}^\tau$$

が重要である[ベクトル表記は時系列 $x(t_1), x(t_2), \dots$ の並びに対応か]。また操作パラメーター λ の時間依存性(操作プロトコル)に対しても、同様の記法

$$\boldsymbol{\lambda}_\tau \equiv \{\lambda(t)\}_{t=0}^\tau$$

を適用する(決定論的な操作を考える限り、 $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ は確率変数ではない)。ここでエネルギー準位は λ を通して時間に依存することも思い出しておこう($E_x = E_x(\lambda(t))$)。さらに操作プロトコル $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ の下でシステムの経路 \mathbf{x}_τ が実現する確率密度(経路確率)を $P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ と書く。[その意味は本稿次節ですぐ後の式(3.3)と合わせて考察する。また縦棒による条件つき確率の記法が踏襲されている(p.41脚注8)。]次に経路 \mathbf{x}_τ と操作プロトコル $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ に依存する物理量 $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ を考えると、[(決定論的な操作プロトコル $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ の下でさえ)経路 \mathbf{x}_τ が確率的に振舞うので、] $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ は確率的な量となる(以降ハットは確率的な量を表す)。そこで経路確率 $P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ を用い、物理量 $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ のアンサンブル平均を経路積分

$$\langle \hat{A} \rangle = \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \hat{A}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \quad (3.3)$$

で定義する(左辺の $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ 依存性は省略、時間 τ を N 等分したときの離散時間 $t_k = k\frac{\tau}{N}$ に対し $D\mathbf{x}_\tau \sim \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^N dx(t_k)$)。[ここでは暗に連続変数 x が想定されていると考えられる(さもなくば経路積分が意味を成さない)。離散変数 x の取扱いはMarkovジャンプ過程(3.4節)に見られる。]

さて、熱 $\hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ や仕事 $\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ は経路 \mathbf{x}_τ と操作プロトコル $\boldsymbol{\lambda}_\tau$ に依存し、例えば仕事は操作パラメータを通じたエネルギー変化

$$\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \equiv \int_0^\tau \frac{\partial E_{x(t)}(\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda(t)} \frac{d\lambda(t)}{dt} dt \quad (3.2)$$

として表される (熱の表式は Markov ジャンプ過程に対して 3.4.3 節, Langevin 系に対して付録 B.2). [繰り返しになるが, このように右辺は与えられた $\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau$ に対して一意的に定まるのに対し, \mathbf{x}_τ (や $\boldsymbol{\lambda}_\tau$) が確率的であるため, $\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ は確率的となる.] これらを式 (3.3) に従って平均した量 $Q_\nu = \langle \hat{Q}_\nu \rangle, W = \langle \hat{W} \rangle$ が, 2.3 節で定義した熱と仕事に当たる [本稿次節で補足]. また [経路 \mathbf{x}_τ を指定すれば始・終状態の系がとるエネルギーが定まり], 経路レベルで熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

$$E_{x(\tau)}(\lambda(\tau)) - E_{x(0)}(\lambda(0)) = \sum_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] + \hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \quad (3.1)$$

が成り立つ [第一法則 (2.22) はこれを経路ごとの確率分布で平均した関係に当たる].

ここで時刻 t における確率的な Shannon エントロピーを [自己情報量 (A.2)]

$$\hat{s}(x, t) \equiv -\ln P(x, t) \quad (3.4)$$

で定義すると, そのアンサンブル平均

$$\langle \hat{s} \rangle = -\sum_x P(x, t) \ln P(x, t)$$

は Shannon エントロピーとなる. [経路確率と終分布による平均は等しい (本稿次節の式 (1)). ここでは離散的な x に対する表記が用いられている (連続変数 x に対しては式 (A.7) を用いる).] よって時間 $0 \leq t \leq \tau$ での確率的なエントロピー生成を

$$\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \equiv \hat{s}(x(\tau), \tau) - \hat{s}(x(0), 0) - \sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \quad (3.5)$$

で定義すると, このアンサンブル平均はエントロピー生成 (2.40) に一致する: $\langle \hat{\sigma} \rangle = \sigma$ [本稿次節で考察].

3.1.1 節について

■経路確率とアンサンブル平均 (3.3) について 経路積分 (3.3) には図 6 のようなあらゆる経路が寄与する [3, p.157].

一般の物理量 $A_x(\tau, \lambda(\tau)) = \hat{A}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ の経路積分 (3.3) による平均と, 第 2 章における確率密度 $P(x, \tau)$ による平均の関係を調べよう. 煩わしい操作パラメータ λ を省略して書けば, 離散時間 $t_k = k \frac{\tau}{N}$ に対し 3.1.2 節で導入される条件付きの経路確率 $P[\mathbf{x}_\tau | x(0)]$ は, 式 (B.24) の箇所にあるように, 遷移確率 $P(x_k | x_{k-1}; t_{k-1})$ を用いて

$$P[\mathbf{x}_\tau | x(0)] = \prod_{k=1}^N P(x_k | x_{k-1}; t_{k-1})$$

と表される (Markov 過程を仮定). これに初期分布 $P(x(0), 0)$ を掛けると, 経路確率 $P[\mathbf{x}_\tau]$ になる (教科書

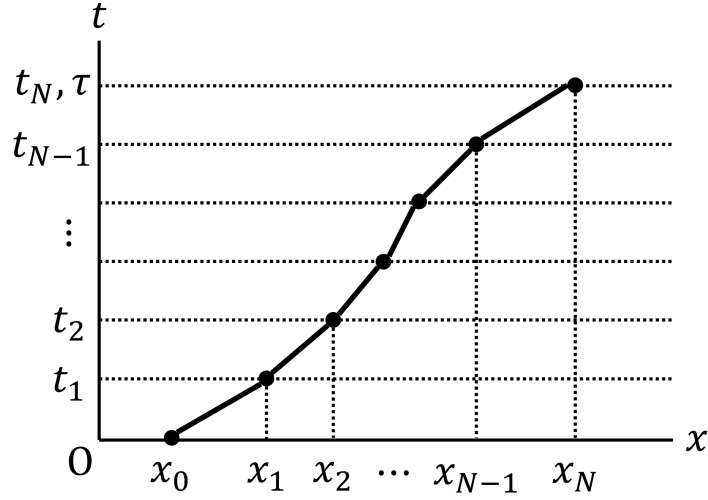


図6 各時刻 $t_k = k\Delta t$ ($k = 0, \dots, N$) における系の状態 x_k を指定して得られる経路

p.43, 1.3-4). このとき経路積分 (3.3) は

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &\equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau] \hat{A}[\mathbf{x}_\tau] = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \left(\prod_{k=0}^N dx_k \right) \left(\prod_{k=1}^N P(x_k | x_{k-1}; t_{k-1}) \right) P(x(0), 0) \hat{A}[\mathbf{x}_\tau] \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_0 \left(\prod_{k=1}^N \int dx_k P(x_k | x_{k-1}; t_{k-1}) \right) P(x(0), 0) \hat{A}[\mathbf{x}_\tau] \end{aligned}$$

となる。ただしあらゆる確率分布は適切に規格化されているとして、全ての式を比例関係「 \sim 」ではなく厳密な等号で結んだ。ここで速記術的に $P(x(t_k), t_k) \rightarrow P(k)$, $P(x_k | x_{k-1}; t_k) \rightarrow P(k|k-1)$ とおけば、

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_0 \cdots dx_N P(N|N-1) \cdots P(1|0) P(0) \hat{A}[\mathbf{x}_\tau].$$

次に Chapman-Kolmogorov 方程式を利用して [4, p.75], 途中の時刻の値 $x_k = x(t_k)$ に関する積分を実行すると、その結果は始・終状態に関する積分になる：

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_0 dx_N P(N|0) P(0) \hat{A}[\mathbf{x}_\tau]. \quad (1)$$

このように経路積分 (3.3) では始・終分布の両方についても平均をとっていることになる。

特に終状態のみに関する物理量 $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau] = A_x(\tau)$ に対して、上式 (1) は最終的な時刻 τ における確率分布 $P(x, \tau)$ による平均

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_N \underbrace{\left(\int dx_0 P(N|0) P(0) \right)}_{P(N)} A_x(\tau) = \int dx P(x, \tau) A_x(\tau) \quad (2)$$

と変わらないことになる。また上式 (1) は見かけ上、初期分布と終分布に関して非対称である。しかし Bayes の定理 (4.2)(あるいは等価的に式 (A.12)):

$$P(N|0)P(0) = P(0|N)P(N)$$

を用いると、始状態のみに関する物理量 $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau] = A_x(0)$ に対して、上式 (1) は同様に、初期分布 $P(x_0, 0)$ による平均

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_0 \underbrace{\left(\int dx_N P(0|N) P(N) \right)}_{P(0)} A_x(0) = \int dx_0 P(x_0, 0) A_x(0) \quad (3)$$

に書き換えられる。

以上の2式 (2),(3) より、エントロピー生成 (3.5) の右辺第1項 $\hat{s}(x(\tau), \tau)$ と第2項 $\hat{s}(x(0), 0)$ の経路積分 (3.3) による平均はそれぞれ、Shannon エントロピー

$$S(\tau) \sim - \sum_x P(x, \tau) \ln P(x, \tau), \quad S(0) \sim - \sum_x P(x, 0) \ln P(x, 0)$$

であることになり、確かに式 (3.5) の「アンサンブル平均は、式 (2.40) で導入したエントロピー生成と一致する」(pp.40-41)。

しかし同じ論法を仕事 (3.2): $\hat{W}[\mathbf{x}_\tau] = E_x(\tau) - E_x(0)$ にも適用すれば、その平均は

$$\langle \hat{W} \rangle \stackrel{\text{仮}}{=} \int P(x, \tau) E_x(\tau) dx - \int P(x, 0) E_x(0) dx$$

と表されることになる。ところがこれは平均エネルギー変化であって、正しくは仕事は2.3節より

$$\begin{aligned} W &= \int_0^\tau dt \int dx P(x, t) \frac{\partial E_x}{\partial t} \\ &= \underbrace{\int dx \{P(x, \tau) E_x(\tau) - P(x, 0) E_x(0)\}}_{\text{平均エネルギー変化}} - \int_0^\tau dt \underbrace{\int dx \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} E_x}_{\dot{Q}} \quad (\text{部分積分した}) \end{aligned}$$

である。この不条理は仕事 (3.2) が途中の経路に依る量であるにも関わらず、操作プロトコル λ_τ を省略して

$$\hat{W}[\mathbf{x}_\tau] = E_x(\tau) - E_x(0)$$

と書き、あたかも始・終状態だけで決まる量であるかのように扱ったことに起因していると考えられる。公式 (2),(3) 自体も λ_τ 依存性をあからさまには考慮していない。

仕事 (3.2) の (時刻 $t = \tau$ における) 瞬間的な時間変化率

$$\hat{W}(\tau) = \dot{E}_x(\lambda(\tau))$$

に対して式 (2) を適用する分には問題なく、このとき

$$\langle \hat{W} \rangle = \int dx P(x, \tau) \hat{W}(\tau)$$

となる。これは2.3節の仕事の定義 $\dot{W} = \sum_x P(x, t) \frac{\partial E_x(t)}{\partial t}$ と整合している。

3.1.2 詳細ゆらぎの定理

準備として時間反転の概念を明確化する。 x が時間反転で符号を反転させる変数を含んでいる場合、その符号を反転させた変数を x^* と書く。例えば位置 r と運動量 p に対して連続変数 $x = (r, p)$ を考えると、 $x^* = (r, -p)$ である。これを用いて経路 $x(t)$ の時間反転を

$$x^\dagger(t) = x^*(\tau - t)$$

で定義する。

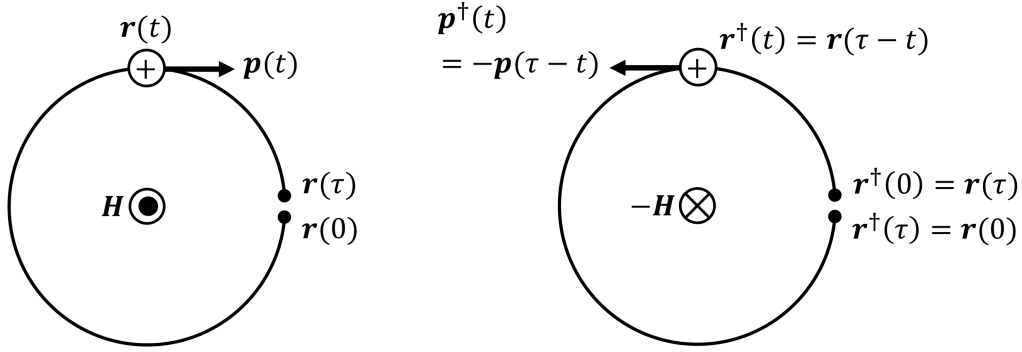


図7 一様不変な磁場 \mathbf{H} 中の荷電粒子の円運動 $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ とその時間反転 $x^\dagger(t)$. ここではベクトル量を太字で表した.

note これはもとの運動 $x(t)$ の“逆再生”となっていることが, 図7から見て取れる.

また操作パラメータ λ についても同様に, 操作プロトコルの時間反転

$$\lambda^\dagger(t) = \lambda(\tau - t)$$

を定義できる. 例えば磁場 $\lambda = H$ に対しては $H^* = -H$ である.

note 荷電粒子の運動方程式 $\dot{\mathbf{p}} = e(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H})$ は入れ替え $t \rightarrow -t, \mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$ の下で不変である (電場 \mathbf{E} はそのまま). よってある電磁場の下での荷電粒子の運動が運動方程式に従って実現可能ならば, 反転した磁場の下で時間を巻き戻した運動も可能である [5, p.55]. 再び図7の具体例も参照.

- 初期状態 $x(0)$ と操作プロトコル $\lambda_\tau \equiv \{\lambda(t)\}_{t=0}^\tau$ の下での経路 $\mathbf{x}_\tau \equiv \{x(t)\}_{t=0}^\tau$ を順過程と呼び, それが実現する (条件つき) 確率密度を $P[\mathbf{x}_\tau | x(0), \lambda_\tau]$ と書く.
- 初期状態 $x^\dagger(0)$ と操作プロトコル $\lambda_\tau^\dagger \equiv \{\lambda^\dagger(t)\}_{t=0}^\tau$ の下での経路 $\mathbf{x}_\tau^\dagger \equiv \{x^\dagger(t)\}_{t=0}^\tau$ を逆過程と呼び, それが実現する (条件つき) 確率密度を $P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | x^\dagger(0), \lambda_\tau^\dagger]$ と書く.

$dx = dx^*$ なので, 経路積分要素は $D\mathbf{x}_\tau = D\mathbf{x}_\tau^\dagger$ を満たす.

- x と λ の時間反転に対する, システムのエネルギー (ハミルトニアン) の不変性

$$E_x(\lambda) = E_{x^*}(\lambda^*)$$

を仮定する. このときエネルギーの変化は

$$E_{x(\tau)}(\lambda(\tau)) - E_{x(0)}(\lambda(0)) = -[E_{x^\dagger(\tau)}(\lambda^\dagger(\tau)) - E_{x^\dagger(0)}(\lambda^\dagger(0))]$$

となり [左辺第1,2項と右辺第2,1項が等しい], 時間反転で符号が変わる.

- 熱も経路の時間反転に対して符号を変えると仮定する: $\hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \lambda_\tau^\dagger] = -\hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \lambda_\tau]$.

すると

- 第一法則 (3.1) より, 仕事も符号を変える: $\hat{W}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \lambda_\tau^\dagger] = -\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \lambda_\tau]$.

- シャノン・エントロピー変化 $[\hat{s}(x(\tau), \tau) - \hat{s}(x(0), 0)]$ も [エネルギー変化と同様に] 符号を変えるので, エントロピー生成 (3.5) も符号を変える: $\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] = -\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$.

さて, 局所詳細つり合い (local detailed balance) は順過程と逆過程の (条件つき) 経路確率の比が

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = e^{\sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \quad (3.6)$$

のように, 熱で与えられることを主張する*2. 局所詳細つり合い (3.6) はいわゆる [平衡状態における] 詳細つり合いよりもはるかに一般的な関係式である [通常の詳細つり合い (3.90) との類似性に注意].

順過程と逆過程の確率分布は, 各々の初期分布を $P(x, 0), P_B(x, 0)$ として

$$P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] = P[\mathbf{x}_\tau | x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau] P(x(0), 0), \quad P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] = P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] P_B(x^\dagger(0), 0)$$

と書ける. ここで順過程が終了してから, ただちに $x(\tau)$ を $x^*(\tau)$ に反転させて逆過程を始める場合を想定するならば, P_B の関数形を $P_B(x, 0) = P(x^*, \tau)$ と選べば良い. 実際, このとき

$$P_B(x^\dagger(0), 0) = P_B(x^*(\tau), 0) = P(x(\tau), \tau)$$

となって, 逆過程の初期分布は順過程の終分布に一致する. この設定の下で式 (3.6) は詳細ゆらぎの定理

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \quad (3.7)$$

を与える [本稿次節で確認]*3. これは逆過程の起こる確率が順過程のそれに比べてエントロピー生成の指数関数だけ小さいことを意味しており, 不可逆性を定量化している.

3.1.2 節について

■ 「マルコフジャンプ過程の場合は, 熱浴ごとの詳細つり合いの直接の帰結と理解できる」 (p.42, l.10–11) について (局所詳細つり合い (3.6) と等価な) 詳細ゆらぎの定理 (3.7) は, Markov ジャンプ過程では式 (3.109) において示され, その第 2 の等号では熱浴ごとの詳細つり合い (3.98) を用いることになる.

■ 「全体として (の) 詳細つり合い」 (p.42, l.12) について 式 (3.114) 下 4 行の記述より, 式 (3.118) の和の中身がゼロとなる条件

$$R(x'|x;t)P_{SS}(x;t) = R(x|x';t)P_{SS}(x';t) \quad (4)$$

を指すと考えられる. 単一の熱浴 (逆温度 β) に対しては定常分布 P_{SS} をカノニカル分布 $P_{\text{can}}(x) \sim e^{-\beta E_x}$ に置き換えた式 (3.90–92) が通常の詳細つり合いを表すのに対し, 温度の異なる複数の熱浴と接したシステムではそもそもカノニカル分布を定義できず, また熱浴ごとの詳細つり合い (3.98):

$$R(x'|x;t)e^{-\beta_\nu E_x(t)} = R(x|x';t)e^{-\beta_\nu E_{x'}(t)}$$

の熱浴 ν にわたる和をとっても上式 (4) は得られないと考えられる. よって「異なる温度の熱浴が複数ある場合には, 「全体として詳細つり合いは破れていてもよい」 (p.42, l.11–12). さらに上式 (4) は, 式 (3.86) で定義した確率流 $J(x'|x;t) \neq 0$ を意味する.

*2 左辺の引数の確率変数は, x の遷移がどの熱浴 ν で生じたかの履歴を含んでいると見なさなければならない (後述の詳細ゆらぎの定理 (3.7) も同様).

*3 これを便宜的に $\hat{\sigma}$ の定義式のように見なすこともあるが, 両辺は異なる物理的な意味を持つ.

■詳細ゆらぎの定理 (3.7) の導出 局所詳細つり合い (3.6) と $P_B(x^\dagger(0), 0) = P(x(\tau), \tau)$ より,

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|\boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau|\boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau|x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \cdot \frac{P(x(\tau), \tau)}{P(x(0), 0)} = e^{\sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \frac{P(x(\tau), \tau)}{P(x(0), 0)}$$

である。ここで最右辺第 2 の因子の対数をとって、定義式 (3.4),(3.5) を考慮すると、

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(x(\tau), \tau)}{P(x(0), 0)} &= -\hat{s}(x(\tau), \tau) + \hat{s}(x(0), 0) = -\sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - \hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau], \\ \therefore \frac{P(x(\tau), \tau)}{P(x(0), 0)} &= e^{-\sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - \hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \end{aligned}$$

となる。これを上式に代入して式 (3.7) を得る。

3.1.3 いろいろなゆらぎの定理

やや羅列的になるが、詳細ゆらぎの定理から派生するいろいろな関係式を導く。

まず順過程と逆過程とで、エントロピー生成が特定の値 a をとる確率をそれぞれ

$$P(\hat{\sigma} = a) \equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau|\boldsymbol{\lambda}_\tau] \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - a), \quad P_B(\hat{\sigma} = a) \equiv \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|\boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] - a) \quad (3.8-9)$$

とする ($\delta(\dots)$ はデルタ関数) と [本稿次節で補足], 詳細ゆらぎの定理 (3.7) は **Crooks** (クルックス) のゆらぎの定理

$$\frac{P(\hat{\sigma} = a)}{P_B(\hat{\sigma} = -a)} = e^a \quad (3.11)$$

を与える。これはエントロピー生成が順過程で正となる得られる確率が、逆過程で負となる確率よりも指数関数的に大きいことを、式 (3.7) よりも直接的に示している。

上式 (3.11) の導出

$$\begin{aligned} P(\hat{\sigma} = a) &\equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau|\boldsymbol{\lambda}_\tau] \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - a) \quad (\text{式 (3.8)}) \\ &= \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|\boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] e^{\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - a) \quad (\because \text{式 (3.7)}) \\ &= \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|\boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]} \delta(-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] - a) \\ &\quad (\because D\mathbf{x}_\tau = D\mathbf{x}_\tau^\dagger, \hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = -\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] \text{ (3.1.2 節)}) \\ &= e^a P_B(\hat{\sigma} = -a). \quad [\text{式 (3.9) 同様, もっともらしい}] \end{aligned} \quad (3.10)$$

これは式 (3.11) に他ならない。

また積分型ゆらぎの定理 (integral fluctuation theorem)

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1 \quad (3.12)$$

も成立する。

上式 (3.12) の導出 Crooks のゆらぎの定理 (3.11) より

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \equiv \int da P(\hat{\sigma} = a) e^{-a} = \int da P_B(\hat{\sigma} = -a) = 1 : (3.12)$$

を得る [最後の等号は確率の規格化条件による]. あるいは詳細ゆらぎの定理 (3.7) に立ち戻って,

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] = 1 \quad (3.13)$$

とすることもできる (最後の等号が成り立たない場合 (絶対不可逆性) に関する教科書 p.44 の脚注を省略). [これら 2 通りの $\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle$ の定義の等価性を本稿次節で確認する.]

ここで一般に任意の物理量 $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau]$ に対して, 川崎表現と呼ばれる公式

$$\langle \hat{A} e^{-\hat{\sigma}} \rangle \equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \hat{A}[\mathbf{x}_\tau] e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] \hat{A}[\mathbf{x}_\tau] \equiv \langle \hat{A} \rangle^\dagger \quad (3.15-16)$$

が成り立つことに注目する [第 2 の等号は $D\mathbf{x}_\tau = D\mathbf{x}_\tau^\dagger$ と式 (3.7) による]. これは 3.3.2 節で久保公式の導出に用いる. 積分型ゆらぎの定理 (3.12) は $\hat{A} = 1$ の場合にあたる. また \hat{A} が終状態だけで決まる量 $\hat{A}(x(\tau))$ であり, しかも時間反転対称性 $\hat{A}(x) = \hat{A}(x^*)$ を満たす場合, 上式 (3.15-16) の右辺は

$$\langle \hat{A} \rangle^\dagger = \int dx^\dagger(0) P_B(x^\dagger(0), 0) \hat{A}(x^\dagger(0)) \quad (3.17)$$

と書ける [本稿次節で確認].

また平均 $\langle \sigma \rangle$ に対しては第二法則 $\langle \sigma \rangle \geq 0$ が成り立つ.

第二法則の導出 積分型ゆらぎの定理 (3.12): $\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1$ と凸不等式 (Jensen (イエンセン) 不等式) $\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \geq e^{-\langle \hat{\sigma} \rangle}$ [本稿次節で補足] を組合せれば得られる.

あるいは詳細ゆらぎの定理 (3.7) に立ち戻って,

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \equiv \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \geq 0 \quad (3.18)$$

としても良い. 最後の不等号は第 3 辺が KL 情報量に他ならず (A.3 節の式 (A.31) 参照), 非負であることによる. このことはまた, エントロピー生成 $\langle \hat{\sigma} \rangle$ が順過程と逆過程の経路確率間の「距離」と解釈できることを意味しており [A.3 節], やはり $\langle \hat{\sigma} \rangle$ は [式 (3.7) における $\hat{\sigma}$ と同様], 不可逆性の指標と言える. なお, 上式 (3.18) は河合-Parrondo (パロンド)-Broeck (ブロック) の式と呼ばれることがある.

エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ のキュムラント生成関数

$$\Phi(\chi) \equiv -\ln \langle e^{-\chi \hat{\sigma}} \rangle \quad (3.20)$$

(χ は実変数, 付録 A.5) を導入すると, 積分型ゆらぎの定理 (3.12) は $\Phi(1) = 0$ と書ける. また $\Phi(\chi)$ のキュムラント展開 (χ による展開 (A.50)) で $\chi = 1$ とおくと

$$0 = \Phi(1) = \langle \hat{\sigma} \rangle - \frac{1}{2} (\langle \hat{\sigma}^2 \rangle - \langle \hat{\sigma} \rangle^2) + \dots$$

となる [A.5 節]. これは $\Phi(1) = -\ln \langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle$ の $\hat{\sigma}$ による展開ともなっており, 展開を 2 次で打ち切ると

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \simeq \frac{1}{2} (\langle \hat{\sigma}^2 \rangle - \langle \hat{\sigma} \rangle^2) \quad (3.19)$$

が得られる ($\hat{\sigma}$ が Gauss 分布に従うとき, これは厳密に正しい [A.5 節]). これはエントロピー生成の期待値 (散逸) とその分散 (ゆらぎ) を関係付けているため, ある種の揺動散逸定理と見なされる. [右辺の分散が非負であることは, 先に示した第二法則 $\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0$ より左辺も非負であることと整合している.]

さらに逆過程のキュムラント生成関数

$$\Phi^\dagger(\chi) \equiv -\ln \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] e^{-\chi \hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}$$

を導入すると、ゆらぎの定理はキュムラント生成関数の対称性

$$\Phi(\chi) = \Phi^\dagger(1 - \chi) \quad (3.22)$$

として表すことができる。

上式 (3.22) の導出 川崎表現 (3.15–16) [ゆらぎの定理 (3.12) を含む] に $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau] \equiv e^{(-\chi+1)\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]}$ を代入すると

$$\begin{aligned} \langle e^{-\chi \hat{\sigma}} \rangle &= \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] e^{(-\chi+1)\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \\ &= \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] e^{-(1-\chi)\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]} \quad (\because \hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = -\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]) \end{aligned}$$

となる。両辺の対数をと (り負号を付け) ると、式 (3.22) が得られる。

特に磁場のような時間反転で符号を変えるパラメータがなければ、定常状態 (操作パラメータと確率分布が時間依存しない) では順過程と逆過程の区別がないので、 $\Phi(\chi) = \Phi(1 - \chi)$ が成り立つ。これは 3.3.1 節で Onsager (オンサーガー) の相反定理の証明に用いる。

さて、詳細ゆらぎの定理 (3.7) を導く際には、順過程を終了してから直ちに逆過程を始めることを想定した。それに対し、ここでは異なる逆過程の初期分布の選び方をする。熱浴は 1 つだけと仮定し、[3.1.2 節に引き続き] エネルギー準位の時間反転対称性 $E_x(\lambda) = E_{x^*}(\lambda^*)$ を仮定する。また順過程の初期分布をカノニカル分布 $P(x(0), 0) \equiv P_{\text{can}}(x(0); \lambda(0))$ とする。このとき終分布 $P(x(\tau), \tau)$ はカノニカル分布とは限らない。そこで終分布が平衡状態に緩和するまで待ってから逆過程を始める場合を想定して、逆過程の初期分布をカノニカル分布 $P_B(x^\dagger(0), 0) \equiv P_{\text{can}}(x^\dagger(0); \lambda^\dagger(0))$ に設定する。このときエントロピー生成

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_W &\equiv -\ln P_B(x^\dagger(0), 0) + \ln P(x(0), 0) - \beta \hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] \\ &= \beta(\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - \Delta F_{\text{eq}}), \quad (3.23) \\ \text{with } \Delta F_{\text{eq}} &\equiv F_{\text{eq}}(\lambda(\tau)) - F_{\text{eq}}(\lambda(0)) \end{aligned}$$

を定義すると、これは順過程の終状態もカノニカル分布であれば $\hat{\sigma}_W = \hat{\sigma}$ となる [以上、本稿次節で補足]。また詳細ゆらぎの定理 (3.7) は

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = e^{-\hat{\sigma}_W[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \quad (3.24)$$

に置き換わる [本稿次節で導出]。ここから $\hat{\sigma}_W$ についても、これまで紹介した派生的ゆらぎの定理が成り立つことになる。[実際、式 (3.23) の $\hat{\sigma}_W$ も $\hat{\sigma}$ と同様、時間反転に対して符号を変えることに注意すると、これまでの式 (3.8–13), (3.15–16), (3.18–20), (3.22) において単に $\hat{\sigma} \rightarrow \hat{\sigma}_W$ と置き換えただけの式がそのまま成り立つことが納得できる。] 特に積分型ゆらぎの定理 (3.12) は

$$\begin{aligned} 1 &= \langle e^{-\hat{\sigma}_W} \rangle = \langle e^{-\beta \hat{W}} \rangle e^{\beta \Delta F_{\text{eq}}} \quad (\because \Delta F_{\text{eq}} \text{ は途中の経路によらない}) \\ \therefore \langle e^{-\beta \hat{W}} \rangle &= e^{-\beta \Delta F_{\text{eq}}} \quad (3.25) \end{aligned}$$

に置き換わる。上式 (3.25) は **Jarzynski** (ジャルジンスキー) 等式と呼ばれる。[積分型ゆらぎの定理 (3.12) と指数関数の凸性から第二法則 $\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0$ が導かれたのと同様、] Jarzynski 等式 (3.25) と指数関数の凸性から

$$0 \leq \langle \hat{\sigma}_W \rangle = \beta(W - \Delta F_{\text{eq}}), \quad \therefore W \geq \Delta F_{\text{eq}}$$

が得られる (ただし $W \equiv \langle \hat{W} \rangle$)。これは既に導いた式 (2.33) に他ならない。Jarzynski 等式 (3.25) は仕事から自由エネルギー変化を推定するのに用いられる。

3.1.3 節について

■定義式 (3.8-9) について 直観的にはもっともらしい。場に関する経路積分からゲージ条件を満たす場の時間変化だけを選び出すのにも、デルタ (汎) 関数を組み込む同様の技法を用いた [6, p.366]。

■式 (3.12) 導出時における 2 通りの $\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle$ の定義の等価性 定義式 (3.8) を代入すると直接、確かめられる：

$$\begin{aligned} \int da P(\hat{\sigma} = a) e^{-a} &= \int da \left(\int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - a) \right) e^{-a} \\ &= \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \left(\int da \delta(\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - a) e^{-a} \right) = \int D\mathbf{x}_\tau P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]}. \end{aligned}$$

■式 (3.17) の導出 仮定より $\hat{A}[\mathbf{x}_\tau] = \hat{A}(x(\tau)) = \hat{A}(x^*(\tau)) = \hat{A}(x^\dagger(0))$ なので、

$$\langle \hat{A} \rangle^\dagger = \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] \hat{A}(x^\dagger(0)).$$

ここに 3.1.1 節のノートで示しておいた公式 (3) を適用すると、式 (3.17) を得る。

■凸不等式を利用した第二法則の導出について 凸不等式 (Jensen 不等式) そのものを用いずとも、その基本的なアイデアに立ち戻って次のようにすれば十分である。すなわち指数関数 $y = e^x$ のグラフは下に凸なので、接線との上下関係 $e^x \geq 1 + x$ が成り立つ。ここで $x = -\hat{\sigma}$ とおき、積分型ゆらぎの定理 (3.12) を用いると、

$$1 = \langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \geq 1 - \langle \hat{\sigma} \rangle, \quad \therefore \langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0$$

を得る。

■「 $P_{\text{can}}(x; \lambda) = P_{\text{can}}(x^*; \lambda^*)$ 」(p.47, 1.3) の確認 3.1.2 節と同様のエネルギー準位の時間反転対称性 $E_x(\lambda) = E_{x^*}(\lambda^*)$ (p.47, 1.2) の下で、カノニカル分布 (2.5):

$$P_{\text{can}}(x; \lambda) = e^{\beta(F_{\text{eq}}(\lambda) - E_x(\lambda))}$$

における自由エネルギー

$$F_{\text{eq}}(\lambda) = -\beta^{-1} \ln Z(\lambda) = -\beta^{-1} \sum_x e^{-\beta E_x(\lambda)}$$

も時間反転 $(x, \lambda) \rightarrow (x^*, \lambda^*)$ に関して対称になっていることによる。

■「 $P_B(x^\dagger(0), 0) = P_{\text{can}}(x(\tau); \lambda(\tau))$ 」(p.47, 1.10) の確認

$$\begin{aligned} P_B(x^\dagger(0), 0) &= P_{\text{can}}(x^\dagger(0); \lambda^\dagger(0)) \quad (\because \text{カノニカル分布の仮定 (p.47, 1.7)}) \\ &= P_{\text{can}}(x^*(\tau); \lambda^*(\tau)) \quad (\because \text{3.1.2 節の定義}) \\ &= P_{\text{can}}(x(\tau); \lambda(\tau)). \quad (\because \text{p.47, 1.3 の式 } P_{\text{can}}(x; \lambda) = P_{\text{can}}(x^*; \lambda^*)) \end{aligned}$$

■式 (3.23) の $\hat{\sigma}_W$ について 式 (3.23) の 1 行目

$$\hat{\sigma}_W \equiv -\ln P_B(x^\dagger(0), 0) + \ln P(x(0), 0) - \beta \hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$$

は大まかにはエントロピー生成の定義式 (3.5):

$$\hat{\sigma} \equiv -\ln P(x(\tau), \tau) + \ln P(x(0), 0) - \beta \hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$$

と同じ形をしている。しかしシステムのエントロピー変化の項が順過程の終状態から平衡状態への緩和過程を含んでいるのに対し、 $\hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ は順過程の終状態までの吸熱となっている。「もしも順過程の終状態もカノニカル分布であるとしたら」(p.47, 1.14-15),

$$\begin{aligned} P_B(x^\dagger(0), 0) &= P_{\text{can}}(x(\tau); \lambda(\tau)) && \text{(p.47, 1.10)} \\ &= P(x(\tau), \tau) \end{aligned}$$

より「 $\hat{\sigma}_W = \hat{\sigma}$ となる」(p.47, 1.15)。また平衡状態への緩和過程では分布の変化に伴い、システムはゼロでない熱量 ΔQ を得るので、緩和過程も含めたエントロピー生成は

$$\hat{\sigma}(\text{緩和まで}) = -\ln P_B(x^\dagger(0), 0) + \ln P(x(0), 0) - \beta(\hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] + \Delta Q) = \hat{\sigma}_W - \beta \Delta Q$$

と表されると考えられる。

式 (3.23) 第 2 の等号の確認に移ろう。式 (3.23) の 1 行目の表式にカノニカル分布

$$P(x(0), 0) = e^{\beta(F_{\text{eq}}(\lambda(0)) - E_{x(0)}(\lambda(0)))}, \quad \text{etc.}$$

を代入する。さらに第一法則 (3.1) を用いて、順過程の終状態までの吸熱 $\hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ を消去すると、

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_W &= -\beta\{F_{\text{eq}}(\lambda(\tau)) - E_{x(\tau)}(\lambda(\tau))\} + \beta\{F_{\text{eq}}(\lambda(0)) - E_{x(0)}(\lambda(0))\} - \beta\{E_{x(\tau)}(\lambda(\tau)) - E_{x(0)}(\lambda(0)) - \hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]\} \\ &= \beta[\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - \{F_{\text{eq}}(\lambda(\tau)) - F_{\text{eq}}(\lambda(0))\}] \end{aligned}$$

を得る。

■式 (3.24) の導出 改めて詳細ゆらぎの定理 (3.7) の導出と同様の手順を踏むと、まず

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau | x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau]} \cdot \frac{P_B(x^\dagger(0), 0)}{P(x(0), 0)}$$

である。右辺第 1 の因子は順過程と逆過程に関する終状態までの経路確率の比であって、局所詳細つり合い (3.6) により $e^{\beta \hat{Q}}$ と書き換えられる ($\hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$ の引数を省略した)。指数に緩和過程の吸熱 ΔQ を含めてはならない。ここまでは詳細ゆらぎの定理 (3.7) の導出過程と同じである。ところが第 2 の因子に関しては、 $\hat{\sigma}_W$ の定義式 (3.23) により

$$\ln \frac{P_B(x^\dagger(0), 0)}{P(x(0), 0)} = -(\hat{\sigma}_W + \beta \hat{Q}), \quad \therefore \frac{P_B(x^\dagger(0), 0)}{P(x(0), 0)} = e^{-(\hat{\sigma}_W + \beta \hat{Q})}$$

と表されるので、式 (3.24) を得る。

3.1.4 ハミルトン系でのゆらぎの定理の導出

本節では [教科書の説明を補足しつつ], Hamilton 系における詳細ゆらぎの定理の証明を概説する. [詳細ゆらぎの定理はもとの局所詳細つり合い (3.6) と等価である (3.1.2 節の状況設定の下で).] 証明において本質的な仮定は

- Hamilton 系の性質 (可逆性と Liouville の定理)
- 順過程と逆過程とで, 熱浴の初期状態がカノニカル分布であること
(初期分布以外はカノニカル分布でなくても良い)

の 2 点である. 詳細ゆらぎの定理の Markov ジャンプ過程に対する証明は 3.4.3 節で, Langevin 系に対する証明は B.2.2 節で改めて個別的に与える. ところで実はいろいろな確率過程 (Markov ジャンプ過程, Langevin 系, 非 Markov 過程) もまた, システムと熱浴の全系を Hamilton 系とするモデルから導き得る. 詳細ゆらぎの定理がこれらの確率過程においても広く成立するのは, このことに関係していると考えられる.

さて, システムの状態を x , 操作パラメータを λ で表す. また各熱浴 ν (逆温度 β_ν) の状態を z_ν で表し, これらをまとめて $z \equiv (z_1, z_2, \dots)$ と書く. また [3.1.2 節と同様,] 全系のハミルトニアン $H(x, z, \lambda)$ の時間反転対称性

$$H(x, z, \lambda) = H(x^*, z^*, \lambda^*)$$

を仮定する. ただし熱浴のハミルトニアンは λ に依存しないものとする.

note これは熱浴 ν のエネルギー準位に対する仮定

$$E_{z_\nu}^{(\nu)} = E_{z_\nu^*}^{(\nu)} \quad (\text{p.49, l.3})$$

と整合している. また熱浴のハミルトニアンは操作パラメータ λ を通した時間依存性を持たないため, 熱浴のエネルギー準位は状態の時間発展 $z_\nu(0) \rightarrow z_\nu(\tau)$ に伴って変化しないと考えられる:

$$E_{z_\nu(\tau)}^{(\nu)} = E_{z_\nu(0)}^{(\nu)}. \quad (5)$$

これら 2 式を組合せると, 順過程と逆過程の始状態のエネルギーに関する関係

$$E_{z_\nu^*(\tau)}^{(\nu)} = E_{z_\nu(0)}^{(\nu)} \quad (6)$$

が見出される.

順過程の熱浴の初期分布をカノニカル分布

$$P_{\text{B,can}}(z(0)) \equiv \prod_{\nu} e^{\beta_\nu (F_{\text{eq},\nu} - E_{z_\nu(0)}^{(\nu)})}$$

と仮定する (本節では分布の時間に関する引数は省略).

note 熱浴どうしが独立であることを考慮した. 添字 B は bath の頭文字と考えられる. 3.1.2 節で導入した, 逆過程 (backward process) におけるシステムの分布 P_{B} にも同じ添字が (違う意味で) 用いられており, 混同に注意する.

またシステムの初期分布を $P(x(0))$ とし, 熱浴とは独立とすると, 全系の初期状態は

$$P(x(0))P_{\text{B,can}}(z(0))$$

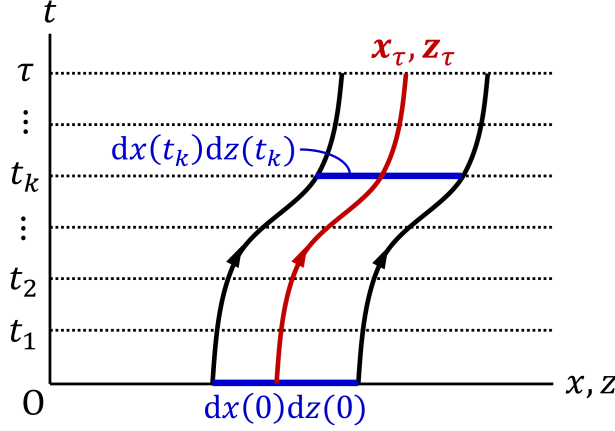


図8 体積 $dx(t_k)dz(t_k)$ を保存したまま時間方向に伸びるチューブ

で与えられる．ここで Hamilton 系の時間発展は決定論的であり，微小区間 $dx(0)dz(0)$ に含まれる初期状態の代表点は図8のように，Liouville の定理に従ってその体積を変えないことなく，各時刻 t_k の区間

$$dx(0)dz(0), \quad dx(t_1)dz(t_1), \quad dx(t_2)dz(t_2), \quad \dots, \quad dx(\tau)dz(\tau) \quad (7)$$

を通る ($dx(t_k)dz(t_k) = dx(0)dz(0)$).

note これは物理量が確率的であっても，全系の確率分布そのものは決定論的に時間発展することを意味する．ちょうど量子力学において確率分布 (波動関数) の従う Schrödinger 方程式が，決定論的な時間発展方程式であるのと同じ事情である．

このときシステムと熱浴の経路 $\mathbf{x}_\tau, \mathbf{z}_\tau$ が (操作プロトコル λ_τ の下で) 上式 (7) の各区間を通る確率は，式 (7) の全要素の積 $D\mathbf{x}_\tau D\mathbf{z}_\tau$ を用いて

$$P[\mathbf{x}_\tau, \mathbf{z}_\tau | \lambda_\tau] D\mathbf{x}_\tau D\mathbf{z}_\tau$$

と表される．ところが経路が各区間 (7) を通過するには，初期状態が区間 $dx(0)dz(0)$ に含まれていれば良いから，

$$P[\mathbf{x}_\tau, \mathbf{z}_\tau | \lambda_\tau] D\mathbf{x}_\tau D\mathbf{z}_\tau = P(x(0)) P_{B,\text{can}}(z(0)) dx(0)dz(0) \quad (3.26)$$

が成立する．

次に逆過程の初期値を

$$x^\dagger(0) (= x^*(\tau)), \quad z^\dagger(0) (= z^*(\tau))$$

に選ぶと，Hamilton 系の可逆性より逆過程は順過程を時間反転した経路 $\mathbf{x}_\tau^\dagger, \mathbf{z}_\tau^\dagger$ をとる．(ただし運動量変数は符号を変えるため，逆過程は図8に示した順過程の経路を単に逆向きにたどる経路とはならないことに注意する．) また [初期値 $z^\dagger(0)$ に対して熱浴のカノニカル分布 $P_{B,\text{can}}(z^\dagger(0))$ を定義でき]，逆過程についても熱浴の初期分布をカノニカル分布 $P_{B,\text{can}}(z^\dagger(0))$ と仮定する．このとき式 (3.26) と同様に，逆過程に対しても

$$P[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \mathbf{z}_\tau^\dagger | \lambda_\tau^\dagger] D\mathbf{x}_\tau^\dagger D\mathbf{z}_\tau^\dagger = P_B(x^\dagger(0)) P_{B,\text{can}}(z^\dagger(0)) dx^\dagger(0) dz^\dagger(0) \quad (3.28)$$

が成立する．ここで逆過程の初期値の範囲 $dx^\dagger(0)dz^\dagger(0)$ を，順過程の終状態の範囲 $dx(0)dz(0)$ (Liouville の定理を考慮した) に一致するように選ぶと，再び Liouville の定理より

$$D\mathbf{x}_\tau^\dagger D\mathbf{z}_\tau^\dagger = D\mathbf{x}_\tau D\mathbf{z}_\tau$$

が成立する．よって式 (3.26),(3.28) を辺々割ると，

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \mathbf{z}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau, \mathbf{z}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = e^{-\hat{\sigma}}, \quad (3.29)$$

$$\hat{\sigma} \equiv -\ln P_B(x^\dagger(0)) + \ln P(x(0)) - \sum_\nu \beta_\nu \hat{Q}_\nu \quad (8)$$

が導かれる．

note : 上式 (3.29) の確認 式 (3.26),(3.28) 両辺の比の対数をとると

$$\begin{aligned} \ln \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \mathbf{z}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau, \mathbf{z}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau]} &= \ln \frac{P_B(x^\dagger(0))P_{B,\text{can}}(z^*(0))}{P(x(0))P_{B,\text{can}}(z(0))} \\ &= \ln P_B(x^\dagger(0)) - \ln P(x(0)) + \sum_\nu \beta_\nu \left\{ (F_{\text{eq},\nu}[z^\dagger(0)] - E_{z_\nu(\tau)}^{(\nu)}) - (F_{\text{eq},\nu}[z(0)] - E_{z_\nu(0)}^{(\nu)}) \right\} \end{aligned}$$

となる．ここで上記の考察における式 (6) より，準過程と逆過程の始状態における熱浴の分配関数は変わらないため，上式最右辺において自由エネルギーの項は相殺すると考えられる．また熱浴はエネルギー準位が不変だから (式 (5))，仕事をしないと考えられる．すると熱浴 ν に対する第一法則は，システムに奪われた熱を \hat{Q}_ν として

$$\hat{Q}_\nu = E_{z_\nu(0)}^{(\nu)} - E_{z_\nu(\tau)}^{(\nu)} \quad (\text{p.50, 1.3})$$

として良い．(ただし「厳密には，相互作用エネルギーの変化は無視できるとした」(p.50 脚注 20).) 以上より式 (3.29) が得られる．

note : $\hat{\sigma}$ の式 (8) について (p.50 脚注 19 の補足) 我々は熱浴の初期分布がカノニカル分布であることを仮定したのに対し，システムの初期分布については何の仮定も設けていない．ここでシステムの逆過程における初期分布を

$$P_B(x^\dagger(0)) = P(x^*(\tau))$$

と選ぶと，エントロピー生成 (8) は式 (3.5) で表される．詳細ゆらぎの定理が式 (3.7) の形をとるのは，このときである (3.1.2 節)．他方，初期分布を

$$P_B(x^\dagger(0)) = P_{\text{can}}(x^*(\tau))$$

に選ぶと，エントロピー生成 (8) は式 (3.23) の $\hat{\sigma}_W$ を与える．この設定の下では，詳細ゆらぎの定理は式 (3.24) の形をとる (3.1.3 節)．

最後に上式 (3.29) 右辺におけるシステムの吸熱はシステムの経路 \mathbf{x}_τ だけに依存すると仮定すると，左辺においても引数から $\mathbf{z}_\tau, \mathbf{z}_\tau^\dagger$ 依存性を除くことができ，詳細ゆらぎの定理 (3.7) が得られる [ただし上記のように逆過程の初期分布 $P_B(x^\dagger(0)) = P(x^*(\tau))$ を選ぶ]．

■(コラム) ゆらぎの定理の歴史 特筆：

ゆらぎの定理は，量子系においても同じ形で成立する．特に本節で述べた古典ハミルトン系の設定に対応するのは，システムと熱浴をあわせてユニタリ時間発展する場合を考え，熱浴の初期状態をカノニカル分布と仮定する場合である．(pp.50-51)

3.2 不可逆熱力学の枠組み

序文 (p.51) を引用する：

本節では、ゆらぎの定理と（次節で述べる）線形応答理論の橋渡しの位置づけとして、いわゆる不可逆過程の熱力学の枠組みについて述べる。不可逆熱力学は、エントロピー生成をカレント（熱流など、何らかの物理量の流れ）とアフィニティ（温度差など、何らかの熱力学的駆動力）の積で書くという定式化である。特に線形領域においてオンサーガー係数を定義し、相反定理について述べる。

また本節は単なる橋渡しにとどまらず、線形不可逆熱力学の応用として、線形領域における熱機関のパワーと効率の関係を議論する。強結合条件や性能指数 ZT など、熱機関の効率を議論するうえで重要な概念についても述べる。

なお本節では、典型例として熱電効果のような設定を念頭に置いて話を進める。しかし不可逆熱力学の枠組みはこれに限定されることなく、非常に一般的である。

3.2.1 化学ポテンシャル

熱浴が粒子浴の役割も果たしており、システムとの間に熱流と粒子流がある場合を考える（全体のエネルギーと粒子数は保存）。熱浴 ν （逆温度 β_ν ，化学ポテンシャル μ_ν ）からシステムが得たエネルギーと粒子数をそれぞれ $\Delta E_\nu, \Delta N_\nu$ とすると、熱浴 ν のエントロピー変化は

$$-\beta_\nu(\Delta E_\nu - \mu_\nu \Delta N_\nu)$$

と表される [本稿次節で補足]。するとシステムの Shannon エントロピー変化を ΔS として、全系のエントロピー生成は

$$\sigma \equiv \Delta S - \sum_\nu \beta_\nu(\Delta E_\nu - \mu_\nu \Delta N_\nu) \quad (3.30)$$

で与えられる。[3.1 節までは粒子流 (化学ポテンシャル) を考えてこなかったが、] 上式 (3.30) のエントロピー生成に対しても多くの設定で第二法則 $\sigma \geq 0$ が成り立つことが知られている。

次に熱浴 ν ごとの第一法則は [「 $dE = dQ - pdV + \mu dN$ 」より]，

$$(-\Delta E_\nu) = (-Q_\nu) + \mu_\nu(-\Delta N_\nu), \quad \text{i.e.} \quad Q_\nu = \Delta E_\nu - \mu_\nu \Delta N_\nu \quad (3.32)$$

と書ける (Q_ν は熱浴 ν の放熱)。このように系の吸収したエネルギー ΔE_ν は吸熱 Q_ν には一致しない (p.52, 1.10–12)。ここで熱浴のエネルギー変化への寄与 $\mu_\nu(-\Delta N_\nu)$ をシステムにされた仕事と見なすと、全ての熱浴がシステムにした仕事は

$$W = \sum_\nu \mu_\nu \Delta N_\nu (= -W_{\text{ext}}) \quad (3.31)$$

と定義できる (W_{ext} はシステムが外部にした仕事)。この定義は操作パラメータが時間に依存せず、それ故、システムのエネルギー準位が変化しないとき正しい [エネルギー準位の変化は仕事に寄与する (2.3 節)]。すると上式 (3.32) はシステムに関する第一法則

$$\Delta E = Q + W \quad \left(\Delta E \equiv \sum_\nu \Delta E_\nu, Q \equiv \sum_\nu Q_\nu \right)$$

を意味する.

H (高温) と L (低温) の 2 つの熱浴だけがあり ($\beta_H < \beta_L$), システムは定常状態にある場合, 単位時間あたりにシステムに流入するエネルギーと粒子数 (カレント) はそれぞれ

$$J_E \equiv \dot{E}_H = -\dot{E}_L, \quad J_N \equiv \dot{N}_H = -\dot{N}_L$$

とおける. 対応する共役なアフィニティ (熱力学的力) は

$$F_E \equiv \beta_L - \beta_H, \quad \tilde{F}_N \equiv \beta_H \mu_H - \beta_L \mu_L$$

であり [本稿次節で補足], エントロピー生成速度 (単位時間当たりのエントロピー生成) は

$$\dot{\sigma} = J_E F_E + J_N \tilde{F}_N \quad (3.33)$$

と表される. 第二法則 $\dot{\sigma} \geq 0$ は Markov 過程で示することができる. [$\dot{\sigma}$ が上式 (3.33) のように表されるより簡単な状況設定としては, 定常状態のシステムを介さず, 2 つの系 H,L が直接エネルギーと粒子をやり取りしている場合を考えれば良い [1, pp.255-256].]

高温の熱浴 H からの熱流は, 熱量 (3.32) を単位時間で評価すると

$$J_Q = J_E - \mu_H J_N$$

と表される. そこでエネルギー流 J_E の代わりに熱流 J_Q を用いて, エントロピー生成速度を

$$\dot{\sigma} = J_Q F_Q + J_N F_N \quad (3.34)$$

と書くこともできる [本稿次節で確認]. ここで改めてアフィニティ

$$F_Q \equiv F_E, \quad F_N \equiv \beta_L (\mu_H - \mu_L)$$

を定義した. このように $\dot{\sigma}$ をカレントとアフィニティの積で表す方法は一意的でない.

熱効率は単位時間にシステムが高温側から得た熱 J_Q と, 外部にした仕事 $P \equiv \dot{W}_{\text{ext}}$ (仕事率) の比として定義され,

$$\eta \equiv \frac{P}{J_Q} = -\frac{J_N F_N}{J_Q \beta_L} \quad (3.35)$$

と表される.

上式 (3.35) の導出 $J_N \equiv \dot{N}_H = -\dot{N}_L$ に注意すると, 仕事の式 (3.31) に基づき, 仕事率は

$$P \equiv \dot{W}_{\text{ext}} = (\mu_L - \mu_H) J_N = -\frac{J_N F_N}{\beta_L}$$

と表される. これを J_Q で割って熱効率 (3.35) を得る.

note 上式 $P = (\mu_L - \mu_H) J_N$ は化学ポテンシャルの差に逆らって粒子を運ぶ仕事になっていることが見て取れる. 3.2.3 節の対応関係

$$\text{化学ポテンシャル} \rightarrow \text{電位}, \quad \text{粒子流} \rightarrow \text{電流}$$

の下で, これは見慣れた Joule 熱の表式と同じ形になる.

すると第二法則 $\dot{\sigma} \geq 0$ より, Carnot 限界

$$\eta \leq 1 - \frac{\beta_H}{\beta_L} \quad (3.36)$$

が得られる (等号成立 $\dot{\sigma} = 0$ のとき) [本稿次節で確認].

最後に 1.1 節の図 3 に示した量子ドット熱機関を考える. ドットにある電子のエネルギーを ε とすると, [熱浴 ν から電子が 1 個ドットに移ったときに熱浴が失うエネルギーは] $\Delta E_\nu = \varepsilon \Delta N_\nu$ なので, エネルギー流と粒子流の比例関係 (強結合条件)

$$J_E = \varepsilon J_N$$

が成り立つ. また $J_Q = (\varepsilon - \mu_H) J_N$ であり, J_Q と J_N の比例関係も満たされている.

3.2.1 節について

■「2.4 節の脚注 10) と同様にして, 熱浴 ν のエントロピー変化は $-\beta_\nu(\Delta E_\nu - \mu_\nu \Delta N_\nu)$ とみなせる」(p.52, l.12-14) について 熱浴は常に平衡状態 (したがってグランド・カノニカル分布) に近く, 熱浴 ν のエントロピー S_ν の平衡値 $S_{\nu, \text{eq}}$ からのズレは, 熱浴の内部エネルギー E_ν と粒子数 N_ν の変化によってもたらされると仮定すると, 1 次近似では

$$\Delta S_\nu \equiv S_\nu - S_{\nu, \text{eq}} = \left(\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu} \right)_{\text{eq}} (-\Delta E_\nu) + \left(\frac{\partial S_\nu}{\partial N_\nu} \right)_{\text{eq}} (-\Delta N_\nu)$$

となる. ここで平衡熱力学の関係式「 $dE = Td(k_B S) - pdV + \mu dN$ 」より, 係数を

$$\left(\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu} \right)_{\text{eq}} = \beta_\nu, \quad \left(\frac{\partial S_\nu}{\partial N_\nu} \right)_{\text{eq}} = -\beta_\nu \mu_\nu$$

と書き換え,

$$\Delta S_\nu = -\beta_\nu(\Delta E_\nu - \mu_\nu \Delta N_\nu)$$

とすれば良い.

■「対応するアフィニティを, それぞれ $F_E := \beta_r - \beta_l, \tilde{F}_N := \beta_l \mu_l - \beta_r \mu_r$ とする」(p.53, l.11-12) について 一般に熱力学の変数の平衡値からのズレ $a = \{a_\alpha\}$ を用いて, 平衡分布からのズレが小さいときの系のエントロピー $S(a) = S(0) + \Delta S$ の変化速度は

$$\dot{S} = \sum_\alpha \frac{\partial \Delta S}{\partial a_\alpha} \dot{a}_\alpha = \sum_\alpha F_\alpha J_\alpha,$$

$$F_\alpha \equiv \frac{\partial \Delta S}{\partial a_\alpha} : \text{熱力学的な力 (アフィニティ)}, \quad J_\alpha \equiv \dot{a}_\alpha : \text{変化速度 (} F_\alpha \text{ と共役なカレント)}$$

と表される.

さて, 平衡状態への緩和に比べて流れはゆっくり起こり, それ故, 各々の熱浴 $\nu = H, L$ は常に平衡状態を保っていると仮定する. すると再び

$$\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu} = \beta_\nu, \quad \frac{\partial S_\nu}{\partial N_\nu} = -\beta_\nu \mu_\nu$$

が成り立つ. ここで微小時間 Δt のうちに熱浴 H からシステムに, そしてシステムから熱浴 L に移ったエネルギーと粒子数はいずれもそれぞれ $\Delta E_H, \Delta N_H$ とおけるので, 系全体のエントロピーの変化量は

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= \left(\frac{\partial S_H}{\partial E_H} (-\Delta E_H) + \frac{\partial S_H}{\partial N_H} (-\Delta N_H) \right) + \left(\frac{\partial S_L}{\partial E_L} \Delta E_H + \frac{\partial S_L}{\partial N_L} \Delta N_H \right) + \Delta S \\ &= (\beta_L - \beta_H) \Delta E_H + (\beta_H \mu_H - \beta_L \mu_L) \Delta N_H \end{aligned}$$

と書ける (システムは定常状態にあるので, そのエントロピー変化は $\Delta S = 0$). よってエントロピー生成速度は

$$\dot{\sigma} = (\beta_L - \beta_H)\dot{E}_H + (\beta_H\mu_H - \beta_L\mu_L)\dot{N}_H$$

と表され, アフィニティは

$$F_E \equiv \beta_L - \beta_H, \quad \tilde{F}_N \equiv \beta_H\mu_H - \beta_L\mu_L$$

と同定される.

■エントロピー生成速度の式 (3.34) の確認

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= J_E F_E + J_N \tilde{F}_N : (3.33) \\ &= (J_Q + \mu_H J_N) F_E + J_N \tilde{F}_N \\ &= J_Q F_E + J_N (\mu_H F_E + \tilde{F}_N) \end{aligned}$$

であり, 最右辺において $J_E = J_Q$ および

$$\mu_H F_E + \tilde{F}_N = \mu_H (\beta_L - \beta_H) + (\beta_H\mu_H - \beta_L\mu_L) = \beta_L (\mu_H - \mu_L) \equiv F_N$$

とおくと式 (3.34) が得られる.

■Carnot 限界の式 (3.36) の確認

$$0 \leq \dot{\sigma} = J_Q F_Q + J_N F_N \Leftrightarrow -\frac{J_N F_N}{J_Q} \leq F_Q = \beta_L - \beta_H \Leftrightarrow \eta = -\frac{J_N F_N}{J_Q \beta_L} \leq 1 - \frac{\beta_H}{\beta_L} : (3.36).$$

3.2.2 線形不可逆熱力学

カレント J_Q, J_N を駆動するアフィニティ F_Q, F_N が十分小さく, システムが平衡の近くにあるとき, カレントは近似的にアフィニティの 1 次式

$$\begin{aligned} J_Q &= L_{QQ} F_Q + L_{QN} F_N, \\ J_N &= L_{NQ} F_Q + L_{NN} F_N \end{aligned} \quad (3.38)$$

へと線形化される [$F_\alpha = 0$ のとき $J_\alpha = 0$]. 各係数 $L_{\alpha\alpha'}$ を Onsager (オンサーガー) 係数という. 以降, 磁場のように時間反転に対して符号を変えるアフィニティはないとすると, Onsager の相反定理

$$L_{QN} = L_{NQ}$$

が成り立つ. (磁場 H があれば相反定理は $L_{\alpha'\alpha}(H) = L_{\alpha\alpha'}(-H)$ という形をとる (p.55 脚注 24).) これは線形熱力学において, 時間反転対称性から導かれたことを思い出そう. 我々は 3.3.1 節で相反定理を, ゆらぎの定理に基づいて示す [なるほど, ゆらぎの定理も時間反転に関係している].

線形近似 (3.38) の下で, エントロピー生成は F_α の 2 次形式

$$\dot{\sigma} = \sum_{\alpha} J_{\alpha} F_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\sum_{\alpha'} L_{\alpha\alpha'} F_{\alpha'} \right) F_{\alpha} = \sum_{\alpha, \alpha'} L_{\alpha\alpha'} F_{\alpha} F_{\alpha'} \quad (3.40)$$

となる. このとき正值性 $\dot{\sigma} \geq 0$ の条件は

$$L_{QQ} \geq 0, \quad L_{NN} \geq 0, \quad L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2 \geq 0 \quad (3.41)$$

で与えられる [本稿次節で補足].

特に行列式が

$$L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2 = 0 \quad (3.42)$$

となるときを考える. [このとき条件 (3.41) の導出過程より, アフィニティの適当な値 (具体的には以下の式 (3.46)) に対して等号 $\dot{\sigma} = 0$ が成立する.] するとカレントは

$$J_Q = L_{QQ} \left(F_Q + \frac{L_{QN}}{L_{QQ}} F_N \right), \quad J_N = L_{QN} \left(F_Q + \frac{L_{NN}}{L_{QN}} F_N \right) = L_{QN} \left(F_Q + \frac{L_{QN}}{L_{QQ}} F_N \right) \quad (3.43)$$

と表される (J_N の式における第 2 の等号で式 (3.42) を用いた). また式 (3.42) より $L_{QN} \geq 0$ に応じて $L_{QN} = \pm \sqrt{L_{QQ}L_{NN}}$ となる (以下, 複号同順). よってこのとき 2 つのカレントの比例関係 (強結合条件)

$$J_Q = \frac{L_{QQ}}{L_{QN}} J_N = \pm \sqrt{\frac{L_{QQ}}{L_{NN}}} J_N \quad (3.44)$$

が成り立つ. 他方, エントロピー生成 (3.40):

$$\dot{\sigma} = L_{QQ}F_Q^2 + 2L_{QN}F_QF_N + L_{NN}F_N^2$$

は, 式 (3.42) を用いて第 3 項の L_{NN} を消去すれば

$$\dot{\sigma} = L_{QQ} \left(F_Q + \frac{L_{QN}}{L_{QQ}} F_N \right)^2, \quad (3.45a)$$

第 2 項の L_{QN} を消去すれば

$$\dot{\sigma} = \left(\sqrt{L_{QQ}}F_Q \pm \sqrt{L_{NN}}F_N \right)^2 \quad (3.45b)$$

と表される. よって $\dot{\sigma} = 0$ となるのは

$$F_Q = -\frac{L_{QN}}{L_{QQ}} F_N = \mp \sqrt{\frac{L_{NN}}{L_{QQ}}} F_N \quad (3.46)$$

のときであり, このときカレント (3.43) はゼロになることが見て取れる. (3.2.1 節の設定では $\dot{\sigma} = 0$ において Carnot 効率が達成される [単に $F_Q = \beta_L - \beta_H, F_N = \beta_L(\mu_H - \mu_L)$ とおきさえすれば良く, 以上の議論はそのまま成立する].) ただしアフィニティ F_Q, F_N 自体はゼロでなくても良く, つり合い (3.46) を満たしさえすれば良いことに注意する.

なお熱電効果の文脈では, しばしば性能指数 (figure of merit)

$$ZT \equiv \frac{L_{QN}^2}{L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2} [\geq 0]$$

(左辺から温度 T を括り出した (式 (3.58) 参照)) が導入される. 強結合条件は式 (3.42) より $ZT \rightarrow \infty$ で与えられる.

■(コラム) 分子モーター 1.1 節の図 2 に示した分子モーター, F_1 -ATPase (以下, F_1) では,

- ATP の分解/合成と, モーターの回転の 2 つをカレント
- ATP 分解前後の環境の化学ポテンシャル差, シャフトに作用する力学的な力を対応するアフィニティ

と見なせる。このとき強結合条件の下で力が式 (3.46) の意味でつり合っていれば、エントロピー生成はゼロとなり、 F_1 は可逆となる。[これは F_1 が可逆性の必要条件として、強結合条件 (3.42) を満たしていることを意味する。] 外力をつり合い条件よりも強めて F_1 を逆回転させると、ATP が合成される。

他方「キネシン」は ATP を消費しながら直線的に「二足歩行」する分子モーターであり、外力を作用させて進行方向と逆向きに移動させても、ATP を合成することなく消費し続ける。これはキネシンが強結合条件を満たしていないことを意味する。

3.2.2 節について

■ $\dot{\sigma} \geq 0$ の条件 (3.41) について 2 変数 x, y の 2 次形式

$$f(x, y) = a_{xx}x^2 + 2a_{xy}xy + a_{yy}y^2$$

に対しては、 $f(x, y) \geq 0$ の条件を直接的に調べることは容易である。実際 $f(x, y)$ を x のみ (または y のみ) の関数と見ると、常に $f(x, y) \geq 0$ であるためには

$$a_{xx} \geq 0, \quad a_{yy} \geq 0 \quad (9)$$

が必要である (さもなくば $u = f(x, y)$ は上に凸な放物線を表す)。 $a_{xx} > 0$ のとき、 $f(x, y) \geq 0$ となるための必要十分条件は

$$0 \geq \frac{(\text{判別式})}{4} = a_{xy}^2 - a_{xx}a_{yy}, \quad \text{i.e.} \quad \det(a) \equiv a_{xx}a_{yy} - a_{xy}^2 \geq 0 \quad (10)$$

である。他方 $a_{xx} = 0$ のときには $u = f(x, y)$ は直線を表すから (y は任意に固定)、 $f(x, y) \geq 0$ となるための必要十分条件は $a_{xy} = 0$ となる。これは $a_{xx} = 0$ の下で上式 (10) と等価だから、 $a_{xx} \geq 0$ のときの条件は式 (10) の 1 本にまとめられる。 x と y に関する対称性より、 $a_{yy} \geq 0$ のときも同じ式 (10) が得られるから、常に $f(x, y) \geq 0$ となる条件は式 (9) かつ式 (10) で与えられる。エントロピー生成 (3.40) に関して、この条件は式 (3.41) に他ならない。

3.2.3 パワーと効率

以上の枠組みの応用として、熱機関のパワーと効率を考える。はじめに動機として、第 3 章冒頭 (p.38) の脚注 2) を引用する：

パワー (power) とは、単位時間あたりの仕事、すなわち仕事率のことである。パワーと効率のトレードオフは熱力学の重要なトピックである。準静過程でカルノー効率が達成されるときは無限の時間を要するので、単位時間あたりの仕事であるパワーはゼロになる。これは実用的に有用であるとは言えないだろう。一方で有限時間で散逸がある場合は、パワーはノンゼロになるが効率は下がる。つまり、パワーと効率にはトレードオフがあることになる。そこで、いかにしてパワーと効率の両方をできるだけ大きくするかが問題になる。3.6 節で述べる熱力学不確定性関係も、背後にそのような問題意識がある。

熱電効果を念頭に置き、

$$\text{化学ポテンシャル} \rightarrow \text{電位}, \quad \text{粒子流} \rightarrow \text{電流}$$

と対応付ける [節末のコラムを参照]。また

$$k_B = 1, \quad T \equiv T_H, \quad \Delta T \equiv T_H - T_L > 0, \quad \Delta\mu \equiv \mu_H - \mu_L < 0$$

とおき, $J_Q > 0, J_N > 0$ とする. [これは 1.1 節の図 3 のように, 化学ポテンシャルの差に逆らって電子を輸送する場合に対応する.] アフィニティは弱く, 近似的に

$$F_Q \equiv \beta_L - \beta_H = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H T_L} = \frac{\Delta T}{T(T - \Delta T)} \simeq \frac{\Delta T}{T^2},$$

$$F_N \equiv \beta_L(\mu_H - \mu_L) = \frac{\Delta\mu}{T - \Delta T} \simeq \frac{\Delta\mu}{T}$$

と書ける. また Carnot 効率は

$$\eta_c \equiv 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{\Delta T}{T} = TF_Q$$

と表されることにも注意する.

このとき

$$k \equiv \frac{F_N}{F_Q} = T \frac{\Delta\mu}{\Delta T} (< 0)$$

とおくと, 熱効率 (3.35) は

$$\eta = -\eta_c k \frac{kL_{NN} + L_{QN}}{kL_{QN} + L_{QQ}} \quad (3.48)$$

となる [本稿次節で確認]. 温度差 ΔT を固定して電位差 $\Delta\mu$ を, したがって k を変化させるとき, 熱効率 (3.48) は

$$k = \frac{L_{QQ}}{L_{QN}} \left(-1 + \sqrt{\frac{L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2}{L_{QQ}L_{NN}}} \right) \quad (3.49)$$

に対して最大値

$$\eta_{\max} = \eta_c \frac{\sqrt{ZT + 1} - 1}{\sqrt{ZT + 1} + 1} \quad (3.50)$$

をとる [本稿次節で確認]. これは強結合極限 $ZT \rightarrow \infty$ で $\eta_{\max} \rightarrow \eta_c$ (Carnot 効率) となることが見て取れる.

次にパワー

$$P = -J_N F_N T = -TF_N(L_{NN}F_N + L_{QN}F_Q)$$

の最大値を調べる. [再び ΔT (したがって $F_Q = \Delta T/T (> 0)$) を固定し, $\Delta\mu$ (したがって $F_N = \Delta\mu/T (< 0)$) を変化させて考えると,] これは $F_N = -\frac{L_{QN}}{2L_{NN}}F_Q (< 0)$ に対して最大値

$$P_{\max} = \frac{T}{4} \frac{L_{QN}^2}{L_{NN}} F_Q^2 = \frac{L_{QN}^2}{4T^3 L_{NN}} \Delta T^2 \quad (3.51)$$

をとる. このときの効率は

$$\eta(P_{\max}) = \frac{\eta_c}{2} \frac{ZT}{ZT + 2} \quad (3.52)$$

と計算される [本稿次節で確認]. これは強結合極限 $ZT \rightarrow \infty$ で $\eta(P_{\max}) \rightarrow \eta_c/2$ となることが見て取れる.

note まとめると, 温度差 ΔT (したがって F_Q) を固定して電位差 $\Delta\mu$ (したがって F_N) を変化させたとき, $F_N = F_Q \times$ (式 (3.49)) に対して最大効率 (3.50) が達成されるのに対し, 最大パワーを与える $F_N = -\frac{L_{QN}}{2L_{NN}}F_Q$ に対する効率は (3.52) で与えられる. これらは強結合極限 $ZT \rightarrow \infty$ でそれぞれ $\eta_c, \eta_c/2$ となる.

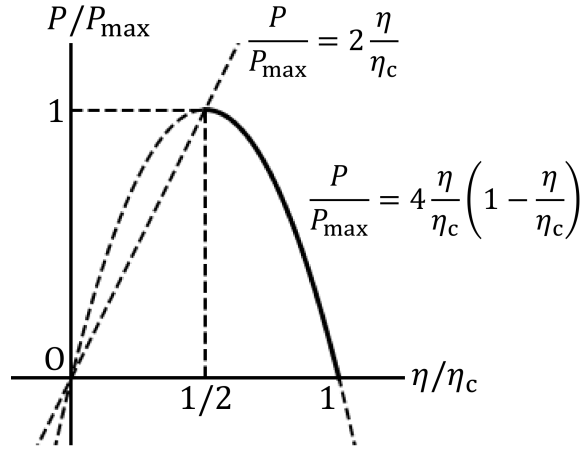


図9 パワーと効率のトレードオフ関係 (3.54)

参考 証明抜きに述べると、一般に $P/P_{\max} \leq 2\eta/\eta_c$ のとき、パワーと効率のトレードオフ関係

$$\frac{P}{P_{\max}} \leq 4 \frac{\eta}{\eta_c} \left(1 - \frac{\eta}{\eta_c}\right) \quad (3.54)$$

が成り立つ。

note つまり図9のように効率 η が $\eta_c/2$ から増大するにつれ、パワー P の上限は P_{\max} から減少し、「カルノー効率 $\eta = \eta_c$ が達成できるのは、準静極限 $P = 0$ のときのみ」(p.59, 1.6)となる。なお $\eta = \eta_c/2$ のとき P の上限が P_{\max} となるのは、上式 (3.52) の箇所を得た結果と整合している。

■(コラム) 熱電係数 素電荷 e を用いて電流 [密度] は $J = (-e)J_N$ 、電位差は $\Delta\phi = \Delta\mu/(-e)$ と表されることに注意すると、電気伝導度と熱伝導率はそれぞれ

$$\sigma_e \equiv \left(\frac{-eJ_N}{\Delta\mu/(-e)} \right)_{\Delta T=0} = \frac{e^2 L_{NN}}{T}, \quad (3.55)$$

$$\kappa \equiv \left(\frac{J_Q}{\Delta T} \right)_{J_N=0} = \frac{L_{QQ}}{T^2} \left(1 - \frac{L_{QN}^2}{L_{NN}L_{QQ}} \right) \quad (3.56)$$

で与えられる [本稿次節で補足]。また Seebeck (ゼーベック) 係数 S_{sb} は、温度差から電位差が生じるときの係数

$$S_{sb} \equiv \left(\frac{\Delta\mu/(-e)}{\Delta T} \right)_{J_N=0} = \frac{L_{QN}}{eTL_{NN}} \quad (3.57)$$

として定義される [第2の等号は本稿次節の式 (11) による]。以上より性能指数は熱電係数 (3.55–57) を用いて

$$ZT = \frac{\sigma_e S_{sb}^2}{\kappa} T \quad (3.58)$$

と表される [右辺に式 (3.55–57) を代入して直接確かめられる]。なお式 (3.51) の最右辺における因子 $L_{QN}^2/(T^3 L_{NN})$ はパワー・ファクターと呼ばれ、 $\sigma_e S_{sb}^2$ と表される。

3.2.3 節について

■熱効率の式 (3.48) の導出 熱効率 (3.35):

$$\eta \equiv \frac{P}{J_Q} = -\frac{J_N F_N}{J_Q \beta_L} \simeq -TF_N \cdot \frac{J_N}{J_Q}$$

の最右辺において,

$$TF_N = TF_Q \cdot \frac{F_N}{F_Q} = \eta_c k,$$

$$\frac{J_N}{J_Q} = \frac{L_{QN} F_Q + L_{NN} F_N}{L_{QQ} F_Q + L_{QN} F_N} = \frac{k L_{NN} + L_{QN}}{k L_{QN} + L_{QQ}} \quad (\text{分母} \cdot \text{分子を } F_Q \text{ で割った})$$

と書き換えれば良い.

なお $F_Q = \Delta T / T^2 > 0$ と $J_Q > 0, J_N > 0$ の仮定より, 分母・分子の因子の符号は

$$k L_{NN} + L_{QN} = \frac{J_N}{F_Q} > 0, \quad k L_{QN} + L_{QQ} = \frac{J_Q}{F_Q} > 0$$

である.

■最大効率を与える k の値 (3.49) の確認 熱効率 (3.48) が最大になるのは,

$$f(k) \equiv k \frac{k L_{NN} + L_{QN}}{k L_{QN} + L_{QQ}} (< 0)$$

が最小になるときである. $f(k)$ を正直に微分すると

$$f'(k) = \frac{(\text{分子})}{(k L_{QN} + L_{QQ})^2},$$

$$(\text{分子}) = L_{NN} L_{QN} k^2 + 2 L_{NN} L_{QQ} k + L_{QN} L_{QQ} = L_{NN} L_{QN} (k - k_+)(k - k_-),$$

$$k_{\pm} \equiv \frac{-L_{NN} L_{QQ} \pm \sqrt{L_{QQ} L_{NN} (L_{QQ} L_{NN} - L_{QN}^2)}}{L_{NN} L_{QN}} = \frac{L_{QQ}}{L_{QN}} \left(-1 \pm \sqrt{\frac{L_{QQ} L_{NN} - L_{QN}^2}{L_{QQ} L_{NN}}} \right)$$

となる. ここで不等式 (3.41) より k_{\pm} の表式における根号の中身は非負であり, 最右辺の表式より $k_- < k_+ < 0$ となっていることが見て取れる. (つまり k_{\pm} はいずれも定義域 $k < 0$ に含まれている.) また我々の仮定の下で熱効率 (3.48) の分子・分母の因子が非負であることを既に確認した. ここから

$$L_{QN} \geq -k L_{NN} \geq 0$$

が見出される. すると $f'(k)$ の分子における k^2 の係数は非負 (一般には正) となる. よって $f(k)$ の最小 (η の最大) を与える k は式 (3.49) の k_+ である.

■最大効率 (3.50) の導出 おそらく後知恵として,

$$ZT + 1 = \frac{L_{QQ} L_{NN}}{L_{QQ} L_{NN} - L_{QN}^2}$$

となることを踏まえ, あらかじめ式 (3.49) の k の値を

$$k_+ = \frac{L_{QQ}}{L_{NN}} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{ZT + 1}} \right)$$

と書き換えておくのが賢い。これを熱効率 (3.48) の因子 $f(k)$ に代入すると、

$$\begin{aligned} f(k_+) &= \frac{L_{QQ}}{L_{QN}} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{ZT+1}} \right) \frac{\frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{ZT+1}} \right) + L_{QN}}{\frac{L_{QQ}}{L_{QN}} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{ZT+1}} \right) + L_{QQ}} \\ &= \frac{1}{L_{QN}} (-\sqrt{ZT+1} + 1) \left(-\frac{L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2}{L_{QN}} + \frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}\sqrt{ZT+1}} \right) \\ &= (-\sqrt{ZT+1} + 1) \left(-\frac{1}{ZT} + \frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}^2\sqrt{ZT+1}} \right) \end{aligned}$$

となる。最右辺において

$$\frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}^2} = \frac{ZT+1}{ZT}$$

であることに気付けば、

$$\begin{aligned} f(k_+) &= (-\sqrt{ZT+1} + 1) \left(-\frac{1}{ZT} + \frac{\sqrt{ZT+1}}{ZT} \right) = -\frac{1}{ZT} (\sqrt{ZT+1} - 1)^2 \\ &= -\frac{\sqrt{ZT+1} - 1}{\sqrt{ZT+1} + 1} \quad (\text{有理化すると 1 行上の表式に戻る}) \end{aligned}$$

と書き換えられる。よって最大効率 (3.50) を得る。

■パワーが最大のときの効率 (3.52) の導出 最大のパワーを与える $F_N = -\frac{L_{QN}}{2L_{NN}}F_Q$ に対して

$$\begin{aligned} J_Q &= L_{QQ}F_Q + L_{QN}F_N = \frac{F_Q}{2L_{NN}} (2L_{QQ}L_{NN} - L_{QN}^2) = \frac{F_Q}{2L_{NN}} \left(L_{QQ}L_{NN} + \frac{L_{QN}^2}{ZT} \right) \\ &= \frac{F_Q}{2L_{NN}} \frac{ZTL_{QQ}L_{NN} + L_{QN}^2}{ZT} \end{aligned}$$

なので、

$$\eta(P_{\max}) = \frac{P_{\max}}{J_Q} = \frac{T}{4} \frac{L_{QN}^2}{L_{NN}} F_Q^{-2} \times \frac{2L_{NN}}{F_Q} \frac{ZT}{ZTL_{QQ}L_{NN} + L_{QN}^2} = \frac{TF_Q}{2} \frac{ZT}{ZT \frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}^2} + 1}$$

となる。ここで最右辺において

$$TF_Q = \eta_c, \quad \frac{L_{QQ}L_{NN}}{L_{QN}^2} = \frac{ZT+1}{ZT}$$

と書き換えると、式 (3.52) が得られる。

■電気伝導度 (3.55) と熱伝導率 (3.56) について 2つの電子浴が x 軸に沿って $\Delta x \equiv x_L - x_H > 0$ だけ隔たっているとすると、電気伝導度 σ_e と熱伝導率 κ はそれぞれ、Ohm の法則と Fourier の法則

$$J = -\sigma_e \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad J_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$$

を通して定義されるので、 Δx を単位長さを選べば式 (3.55), (3.56) 第 1 の等号が成り立つ。

次に第 2 の等号を考える。 $\Delta T = 0$ のとき $F_Q = \Delta T/T^2$ なので、線形関係 (3.38) は

$$J_N = L_{NN}F_N = L_{NN} \frac{\Delta \mu}{T}$$

となる。よって式 (3.55) 第 2 の等号が成り立つ。

また熱伝導率

$$\kappa \equiv \left(\frac{J_Q}{\Delta T} \right)_{J_N=0} = \frac{1}{\Delta T} \left(L_{QQ} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{QN} \frac{\Delta \mu}{T} \right)_{J_N=0} = \frac{L_{QQ}}{T^2} \left(1 + \frac{L_{QN}}{L_{QQ}} T \frac{\Delta \mu}{\Delta T} \right)_{J_N=0}$$

の最右辺において、条件

$$0 = J_N = L_{QN} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{NN} \frac{\Delta \mu}{\Delta T}, \quad \therefore T \frac{\Delta \mu}{\Delta T} = -\frac{L_{QN}}{L_{NN}} \quad (11)$$

を用いると、式 (3.56) 第 2 の等号が確かめられる。

3.3 ゆらぎの定理から線形応答理論へ

本節では線形応答理論の基本的な結果が、ゆらぎの定理から再現できることを見る。

3.3.1 オンサーガーの相反定理

一般にアフィニティの組 $\vec{F} \equiv \{F_\alpha\}$ (ただし時間反転に対して符号を変えないとする) によって非平衡に駆動されているシステムを考え ($\vec{F} = 0$ のとき平衡状態), その時間幅 $-\tau/2 \leq t \leq \tau/2$ における経路を \mathbf{x}_τ で表す。以下では時間に依存しない操作パラメータの下で, システムの確率分布 $P(x(t))$ が時間に [陽に] 依存しない定常状態を仮定する。

単位時間当たりの確率的カレント \hat{J}_α に対して, 時間についての積算

$$\hat{J}_\alpha[\mathbf{x}_\tau] = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \hat{J}_\alpha(t) \quad (12)$$

および, アフィニティが \vec{F} のときの期待値

$$J_\alpha(\vec{F}) \equiv \langle \hat{J}_\alpha(t) \rangle = \frac{1}{\tau} \langle \hat{J}_\alpha \rangle \quad (3.60)$$

を導入する (第 2 辺以降では \vec{F} 依存性を省略) [本稿次節で補足]。これらを用いて, 確率的なエントロピー生成と単位時間当たりの平均エントロピー生成は, それぞれ

$$\sigma[\mathbf{x}_\tau] = \ln \frac{P(x(-\tau/2))}{P(x(\tau/2))} + \sum_\alpha \hat{J}_\alpha[\mathbf{x}_\tau] F_\alpha, \quad (3.59)$$

$$\dot{\sigma} = \sum_\alpha J_\alpha(\vec{F}) F_\alpha \quad (13)$$

と表される [各種カレントの意味と合わせて本稿次節で考察]。

(p.61 脚注 29 を引用) たとえばハミルトン系の場合は, 3.1.4 項の証明を, 3.2.1 項で議論したような化学ポテンシャルなどを含めた形に拡張できる。マルコフジャンプ系でも 3.4 節の議論の拡張で示すことができる。

実変数の組 $\vec{\chi} \equiv \{\chi_\alpha\}$ を用いてカレントに対するキュムラント関数を

$$\Phi(\vec{\chi}; \vec{F}) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} -\frac{1}{\tau} \ln \langle e^{-\sum_\alpha \chi_\alpha \hat{J}_\alpha} \rangle$$

で定義する。ここで [付録 A.5 と比べて因子 $1/\tau$ を補ってあり], 定常状態を念頭に長時間平均をとった。式 (3.22) の箇所と同様に, ゆらぎの定理 [を含意する川崎表現] から, キュムラント生成関数の対称性

$$\Phi(\vec{\chi}; \vec{F}) = \Phi(\vec{F} - \vec{\chi}; \vec{F}) \quad (3.62)$$

が得られる [本稿次節で導出]*4. また定義より, キュムラント生成関数を微分すると,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \chi_\alpha}(0; \vec{F}) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \rangle = J_\alpha(\vec{F}), \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi_\alpha \partial \chi_{\alpha'}}(0; 0) &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (\langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'} \rangle_{\text{eq}} - \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \rangle_{\text{eq}} \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'} \rangle_{\text{eq}}) \equiv C_{\alpha\alpha'} \\ &= C_{\alpha'\alpha} : \text{平衡状態における相関関数} \end{aligned} \quad (3.64)$$

が得られる ($\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ は平衡状態 $\vec{F} = 0$ での期待値, 付録 A.5 [のノート] を参照).

さて, ゆらぎの定理の帰結 (3.62) より

$$L_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{2} C_{\alpha\alpha'} \quad (3.71)$$

が導かれる (導出は下記).

式 (3.71) は, 線形非平衡状態におけるカレント (散逸) を特徴づけるオンサーガー係数と, 平衡状態におけるカレントの相関 (ゆらぎ) を結びつけているので, 第一種揺動散逸定理と呼ばれる [強調は本稿筆者]. (p.63)

式 (3.71) から直ちに, Onsager の相反定理 $L_{\alpha\alpha'} = L_{\alpha'\alpha}$ が得られる.

■上式 (3.71) の導出 式 (3.63) に注意すると, Onsager 係数は

$$L_{\alpha\alpha'} \equiv \left. \frac{\partial J_\alpha(\vec{F})}{\partial F_{\alpha'}} \right|_{\vec{F}=0} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(0; 0) \quad (3.67)$$

と表される. ところでゆらぎの定理の対称性 (3.62) より

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \chi_\alpha}(\vec{\chi}; \vec{F}) = \frac{\partial \Phi}{\partial \chi_\alpha}(\vec{F} - \vec{\chi}; \vec{F}) = - \left. \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \Phi(\vec{\psi}; \vec{F}) \right|_{\vec{\psi}=\vec{F}-\vec{\chi}} \quad (3.68')$$

である. (教科書の式 (3.69) ではこの最右辺を $-\frac{\partial \Phi}{\partial \chi_\alpha}(\vec{F} - \vec{\chi}; \vec{F})$ と表記している.) 上式 (3.68') の第 2 辺までを見て, これを $F_{\alpha'}$ で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(\vec{\chi}; \vec{F}) &= \frac{\partial \psi_\beta}{\partial F_{\alpha'}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \psi_\beta \partial \chi_\alpha}(\vec{\chi}; \vec{F}) \Big|_{\vec{\psi}=\vec{F}-\vec{\chi}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(\vec{F} - \vec{\chi}; \vec{F}) \\ &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \psi_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(\vec{\chi}; \vec{F}) \Big|_{\vec{\psi}=\vec{F}-\vec{\chi}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(\vec{F} - \vec{\chi}; \vec{F}) \end{aligned}$$

が得られる (教科書の式 (3.69) に対応). ただし第 2 項の $F_{\alpha'}$ による微分は Φ に陽に含まれる \vec{F} (第 2 の引数) に対してのみ作用する. ここに $\vec{\chi} = 0, \vec{F} = 0$ を代入すると

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial F_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(0; 0) = - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi_{\alpha'} \partial \chi_\alpha}(0; 0) \quad (3.70)$$

が見出される. 式 (3.64), (3.67), (3.70) を組合せると, 式 (3.71): $L_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{2} C_{\alpha\alpha'}$ が得られる.

*4 ただし Langevin 系では, キュムラント生成関数の特異性に由来して, この形のゆらぎの定理は破れうるということが知られている (p.61 脚注 30).

3.3.1 節について

■式 (3.60) 第 2 の等号について 時間に依存しない操作パラメータを仮定しているの、アフィニティ \vec{F} も一定と考えられる。(3.2 節の例では一定の $\Delta T, \Delta\mu$ に対して F_Q, F_N は一定となる。) また確率 $P(x(t))$ が時間に依存しないので、アフィニティの与えられた一定値 \vec{F} に対する平均 $\langle \hat{J}_\alpha(t) \rangle$ は時間に依存しないと考えられる。これを踏まえて式 (12): $\hat{J}_\alpha = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \hat{J}_\alpha(t)$ の両辺の平均をとると

$$\langle \hat{J}_\alpha \rangle = \tau \langle \hat{J}_\alpha(t) \rangle$$

となるので、式 (3.60) 第 2 の等号が成り立つ。

■確率的なエントロピー生成 (3.59) について 系全体のエントロピー (3.30) における、システムのエントロピー変化は

$$\Delta S = [-\ln P(x(\tau/2))] - [-\ln P(x(-\tau/2))] = \ln \frac{P(x(-\tau/2))}{P(x(\tau/2))}$$

と書ける。他方、熱浴 ν からの寄与は、3.2.1 節のノートと同様に考えると

$$\sigma_\nu = \sum_\alpha \frac{\partial S_\nu}{\partial a_\alpha^{(\nu)}} \delta a_\alpha^{(\nu)} = \sum_\alpha F_\alpha^{(\nu)} \delta a_\alpha^{(\nu)} \quad (14)$$

のように置き換わると考えられる。この導出では微分係数 $F_\alpha^{(\nu)}$ は平衡値として評価されているのに対し、我々の状況設定では操作パラメータが時間に依存しないと仮定していることから、 $F_\alpha^{(\nu)}$ は時間 τ のあいだ一定と考えられる。また熱力学量 $a_\alpha^{(\nu)}$ は常に平衡値に近く、それ故 $\delta a_\alpha^{(\nu)}$ は微小でありさえすれば、有限の(長)時間 τ における変化量であって構わない。再び $F_\alpha^{(\nu)}$ が一定であることに注意して上式 (14) の時間微分の時間平均をとると、「単位時間あたりの平均エントロピー生成」(p.61, 1.6-7) は

$$\dot{\sigma} = \sum_\nu \langle \dot{\sigma}_\nu \rangle = \sum_{\nu, \alpha} F_\alpha^{(\nu)} \langle \dot{a}_\alpha^{(\nu)} \rangle$$

と表される。(ただし教科書と表記を統一するため最左辺には $\langle \dots \rangle$ を付けておらず、またシステムは定常状態にあるためエントロピー生成 $\dot{\sigma}$ に寄与しないことを考慮した。) するとカレントを

$$J_\alpha^{(\nu)} = \langle \dot{a}_\alpha^{(\nu)} \rangle \quad (15)$$

と同定すれば、通常の線形熱力学の関係

$$\dot{\sigma} = \sum_{\nu, \alpha} F_\alpha^{(\nu)} J_\alpha^{(\nu)} \quad (16)$$

を再現できる。ところで有限時間での変化量 $\delta a_\alpha^{(\nu)}$ は、上式 (15) から平均操作を除いた量の時間積分なので、式 (12),(3.60) と合わせると

$$\hat{J}_\alpha^{(\nu)} = \delta a_\alpha^{(\nu)} \quad (17)$$

と対応付けられる。(このように $\delta a_\alpha^{(\nu)}$ もまた確率的な量であるが、ハットは省略してきた。) 式 (12) で定義したカレント $\hat{J}_\alpha[x_\tau]$ の意味は式 (17) の中に含まれており、これを冒頭の式 (14) に戻すと、有限時間での熱浴のエントロピー生成は

$$\sigma_B \equiv \sum_\nu \sigma_\nu = \sum_{\nu, \alpha} F_\alpha^{(\nu)} \hat{J}_\alpha^{(\nu)} \quad (18)$$

と表される。最後にシステムが定常状態にあるとき、カレントの間には 3.2.1 節の例で見た

$$J_E \equiv \dot{E}_H = -\dot{E}_L, \quad J_N \equiv \dot{N}_H = -\dot{N}_L$$

のような一定の関係が生じ、全てのカレントが独立ではなくなる。そこでカレントと共役なアフィニティをそれぞれ適当に再定義すれば、式 (16),(18) から熱浴のラベルを省いた関係

$$\dot{\sigma} = \sum_{\alpha} F_{\alpha} J_{\alpha} : (13), \quad \sigma_B = \sum_{\alpha} F_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha} : \text{式 (3.59) 第 2 項}$$

が得られると予想される。

■「 $\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] = -\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}]$ 」(p.61, 1.11) について これは上式 (17): $\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}^{(\nu)} = \delta a_{\alpha}^{(\nu)}$ の対応付けから期待される。このとき式 (3.59) で定義したエントロピー生成もまた、3.1.2 節の $\hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] = -\hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]$ (p.42, 1.4) のように符号を変えることになる。このことを以下の式 (3.62) の導出で用いる。

■キュムラント生成関数の対称性 (3.62) の導出 川崎表現 (3.15–16) に $\hat{A}[\mathbf{x}_{\tau}] = e^{-\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}] + \hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]}$ を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle e^{-\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}} \rangle &= \int D\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger} P[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] e^{-\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}] + \hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]} \\ &= \int D\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger} P[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] e^{\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}] - \hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]} \quad (\because \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] = -\hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}], \hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}] = -\hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]) \\ &= \int D\mathbf{x}_{\tau} P[\mathbf{x}_{\tau}] e^{\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}[\mathbf{x}_{\tau}] - \hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}]} \\ &= \langle e^{-\sum_{\alpha} (F_{\alpha} - \chi_{\alpha}) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}} \rangle + \langle P(x(\tau/2)) \rangle - \langle P(x(-\tau/2)) \rangle \quad (\because \text{式 (3.59)}) \end{aligned}$$

を得る。ただし第 3 の等号では「時間反転で符号を変える操作パラメータがなく、順過程と逆過程が区別できないという仮定を用いた」(p.61, 1.14–15)。ここで両辺を $-1/\tau$ 倍して $\tau \rightarrow \infty$ の極限をとる。その際、最右辺において Shannon エントロピーに由来する項 $\langle P(x(\pm\tau/2)) \rangle$ を第 1 項に比べて無視できると仮定すると (p.61, 1.15–17), 式 (3.62) を得る。確かに $\langle P(x(t)) \rangle$ を時間の有界な関数とすれば、少なくとも Shannon エントロピーの項は

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle P(x(\tau/2)) \rangle - \langle P(x(-\tau/2)) \rangle}{\tau} = 0$$

となる。

■相関関数の別表現 (3.65) について まず相関関数 (3.64) の第 1 項

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha} \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'} \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt' \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(t) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(t') \rangle \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt' \int_{-\tau/2-t'}^{\tau/2-t'} ds \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(t'+s) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(t') \rangle \end{aligned}$$

を考える (添字 eq は省略)。「平衡状態の定常性」(p.62, 1.3) より最右辺の被積分関数は“初期時刻” t' によらず

$$\langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(t'+s) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(t') \rangle = \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha}(s) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle$$

とでき (時間並進対称性), また s に関する積分範囲も時間幅 τ の区間 $-\tau/2 \leq s \leq \tau/2$ に改められると考えると,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \underbrace{\int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt'}_{=1} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} ds \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha(s) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha(s) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle.$$

これは式 (3.65) の右辺第 1 項に一致している. 第 2 項も同様に変形すれば, 式 (3.65):

$$C_{\alpha\alpha'} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \left(\langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha(t) \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle_{\text{eq}} - \langle \hat{\mathcal{J}}_\alpha(t) \rangle_{\text{eq}} \langle \hat{\mathcal{J}}_{\alpha'}(0) \rangle_{\text{eq}} \right)$$

を得る.

3.3.2 久保公式

次に非定常な遷移過程も含めた第一種揺動散逸定理 (久保公式) を導く. 熱源は 1 つとし, その逆温度を β とする. 有限時間 $0 \leq t \leq \tau$ においてのみゼロでない値をとる摂動 $\lambda(t)$ を操作パラメータとして, エネルギー準位が

$$E'_x(t) = E_x - B_x \lambda(t)$$

と書ける場合を考える ($B_x \equiv \hat{B}$ は任意の物理量). このとき別の物理量 $A_x \equiv \hat{A}$ の時間変化を λ の 1 次まで求めるのが線形応答理論の目標である. 簡単のため,

- E_x, A_x, B_x の時間反転対称性 ($E_x = E_{x^*}$, etc.) を仮定する.
- 操作パラメータ λ は時間反転で符号を変えないとする.

この操作でシステムになされる仕事は, 式 (3.2) に基づき

$$\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = - \int_0^\tau B_{x(t)} \frac{d\lambda(t)}{dt} dt = \int_0^\tau \hat{B}(t) \lambda(t) dt \quad (3.74)$$

と表される ($\hat{B}(t) \equiv dB_{x(t)}/dt$). [$\lambda(0) = \lambda(\tau) = 0$ より, 第 2 の等号での部分積分における境界項は落ちる.]

さて, ここからは教科書の記述を補足しつつ, 久保公式の導出を行う. 順・逆過程の初期状態としてカノニカル分布を想定し, 川崎表現 (3.15–16) におけるエントロピー生成として式 (3.23):

$$\hat{\sigma}_W[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \beta(\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] - \Delta F_{\text{eq}})$$

を採用して良い (3.1.3 節). 特にここでは $\lambda(0) = \lambda(\tau) = 0$ より始・終状態のエネルギー準位 $\{E_x\}$ は共通なので,

$$\Delta F_{\text{eq}} = 0, \quad \therefore \hat{\sigma}_W[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \beta \hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$$

となる. さらに終状態だけで決まる量 $\hat{A}(\tau) \equiv A_{x(\tau)}$ を考えると, 川崎表現 (3.15–16) の右辺は

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle^\dagger &\equiv \int D\mathbf{x}_\tau^\dagger P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] A_{x(\tau)} \\ &= \int D\mathbf{x}^\dagger(0) P_B(\mathbf{x}^\dagger(0)) A_{x^\dagger(0)} \quad (\because A_{x(\tau)} = A_{x^*(\tau)} = A_{x^\dagger(0)}, \text{ 3.1.1 節のノートの式 (3)}) \\ &= \langle \hat{A} \rangle_{\text{eq}} \end{aligned}$$

と書き換えられる。ここで 2 行目は逆過程の初期分布による平均となっており、それ故、始・終状態に共通のエネルギー準位 $\{E_x\}$ に関して定義されたカノニカル分布による平均 $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ を表す。他方、川崎表現 (3.15–16) の左辺は、 λ の 1 次までの近似で

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(\tau)e^{-\hat{\sigma}w} \rangle &= \langle \hat{A}(\tau)e^{-\beta\hat{W}} \rangle \simeq \left\langle \hat{A}(\tau) \left(1 - \beta \int_0^\tau \hat{B}(t)\lambda(t)dt \right) \right\rangle \quad (\because \text{式 (3.74)}) \\ &\simeq \langle \hat{A}(\tau) \rangle - \int_0^\tau \beta \langle \hat{A}\hat{B}(t) \rangle_{\text{eq}} \lambda(t)dt \end{aligned}$$

と計算される。ただし最後の等号では、 λ について 1 次の項の経路 (非平衡状態) による期待値を平衡期待値で置き換えたときの誤差が、高位の微小量 $o(\lambda)$ となることを考慮した。以上の 2 式を等置すると

$$\langle \hat{A}(\tau) \rangle - \langle \hat{A} \rangle_{\text{eq}} = \int_0^\tau \beta \langle \hat{A}(\tau)\hat{B}(t) \rangle_{\text{eq}} \lambda(t)dt \quad (3.75')$$

が得られる。この右辺を $\int_0^\tau \phi_{AB}(\tau-t)\lambda(t)dt$ と書いて応答関数 $\phi_{AB}(\tau-t)$ [Green 関数に相当] を定義すると、 $\phi_{AB}(\tau-t) = \beta \langle \hat{A}(\tau)\hat{B}(t) \rangle_{\text{eq}}$ と同定される。ここで $t=0$ とおくと、 $\phi_{AB}(t)$ の引数 $t \geq 0$ に対しては

$$\phi_{AB}(t) = \beta \langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle_{\text{eq}}. \quad (3.77)$$

($t < 0$ では因果律より $\phi_{AB}(t) = 0$ と見なす。) 上式 (3.77) は平衡からずれるときの応答 (散逸に関係) と平衡状態における相関 (ゆらぎ) を関係付けており、第一種揺動散逸定理 (久保公式) と呼ばれる [B.1.1 節のノートも参照].

久保公式 (3.77) から次が従う [本稿次節で教科書を補足しつつ導出].

- 応答関数についての相反定理

$$\phi_{AB}(t) = \phi_{BA}(t). \quad (3.78)$$

- 周波数表示の久保公式

$$2i \text{Im}[\tilde{\phi}_{AB}(\omega)] = \beta \tilde{C}_{AB}(\omega). \quad (3.79)$$

3.3.2 節について

以降しばらく、平衡状態での期待値 $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ における添字の eq を省略する。

■ 応答関数についての相反定理 (3.78) の導出 平衡状態の相関関数 $\Phi_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$ は、[時間並進対称性より] 時間差 $t-t'$ だけの関数であり、時間の原点を適当に再定義して

$$\Phi_{AB}(t-t') = \langle \hat{A}(t-t')\hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}(0)\hat{B}(-(t-t')) \rangle$$

などと書くこともできる。さらに時間反転で符号を変える操作パラメータがないと仮定しているので、対称性

$$\Phi_{AB}(t-t') = \Phi_{AB}(t'-t), \quad \text{i.e.} \quad \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = \langle \hat{A}(t')\hat{B}(t) \rangle = \langle \hat{B}(t)\hat{A}(t') \rangle$$

が成り立つ。これを t' で微分して $t'=0$ とおくと、

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{B}(t)\hat{A}(0) \rangle$$

が導かれる。これは式 (3.78) に他ならない。

■「時間反転対称性より $\langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle_{\text{eq}} = -\langle \hat{A}(-t)\hat{B}(0) \rangle_{\text{eq}}$ である」(p.65, 1.3,4) について

$$\Phi_{AB}(-t) = \Phi_{AB}(t) \quad \text{i.e.} \quad \langle \hat{A}(0)\hat{B}(t) \rangle = \langle \hat{A}(0)\hat{B}(-t) \rangle$$

を t で微分すると,

$$\langle \hat{A}(0)\dot{\hat{B}}(t) \rangle = -\langle \hat{A}(0)\dot{\hat{B}}(-t) \rangle \quad \text{i.e.} \quad \langle \hat{A}(-t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle = -\langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle$$

となる. このように $\Phi_{AB}(-t) = \Phi_{AB}(t)$ であっても, $\phi_{AB}(-t) = \phi_{AB}(t)$ とはならないことに注意する.

■周波数表示の久保公式 (3.79) の導出 久保公式 (3.77) 左辺の Fourier 成分は

$$\tilde{\phi}_{AB}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{AB}(t)e^{i\omega t} dt = \int_0^{\infty} \phi_{AB}(t)e^{i\omega t} dt$$

と定義できる. ここで第 2 の等号において, $t < 0$ では $\phi_{AB}(t) = 0$ であることを考慮した. 他方, 式 (3.77) 右辺から因子 β を除いた相関関数の Fourier 成分では, このことをあからさまには用いず,

$$\tilde{C}_{A\dot{B}}(\omega) \equiv \left(\int_0^{\infty} + \int_{-\infty}^0 \right) \langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

と書いておく. ここで先ほど確認した関係式 $\langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle = -\langle \hat{A}(-t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle$ を用いて

$$\int_{-\infty}^0 \langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt = -\int_{-\infty}^0 \langle \hat{A}(-t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt = -\int_0^{\infty} \langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

と変形すると (第 2 の等号では $-t \rightarrow t$ と変数変換した),

$$\beta \tilde{C}_{A\dot{B}}(\omega) = \beta \int_0^{\infty} \langle \hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0) \rangle (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) dt = \int_0^{\infty} \phi_{AB}(t)(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) dt = 2i \text{Im}[\tilde{\phi}_{AB}(\omega)] : (3.79)$$

が得られる. ただし最後の等号では物理量 $\hat{A}, \dot{\hat{B}}$ が, したがってその相関関数 $\phi_{AB}(t)$ が実であることを利用した.

3.4 マルコフジャンプ過程

序文を引用する:

これまででは, 確率過程の具体的な時間発展方程式は指定せず, 一般的な枠組みについて考えていた. 本節では, 時間発展方程式を書き下すことで, これまでの議論を具体的に実装できるマルコフジャンプ過程を考えよう. マルコフジャンプ過程とは, とりうる状態が有限個であり, それらの状態の間を, 各時刻ごとに独立に確率的に飛び移って (ジャンプして) いくような確率過程である.

3.4.1 マスター方程式

システムの状態 x は離散変数であるとし, 3.4.5 節を除き, 時間反転対称性 $x^* = x, \lambda^* = \lambda$ (ただし λ は操作パラメータ) を仮定する. 時刻 t の状態が x であるという条件の下で, 時刻 $t + dt$ の状態が $x' (\neq x)$ となる確率 (それは dt に比例する) を $R(x'|x; t)dt$ と書いて, 遷移レート $R(x'|x; t)$ を定義する. ここで遷移は各時間ステップごとに独立に起こる [それ故, 遷移確率は時刻 t より前の系の経歴に依らない] という, Markov

性を考慮した。遷移レート $R(x'|x;t)$ は操作パラメータ λ を通して時間に依存し、正確には $R(x'|x;\lambda(t))$ と書ける。このとき時刻 t での確率分布 $P(x,t)$ に対する時間発展方程式 (マスター方程式) は

$$\frac{\partial P(x',t)}{\partial t} = \sum_{x(\neq x')} [R(x'|x;t)P(x,t) - R(x|x';t)P(x',t)] \quad (3.80)$$

と定まる (導出は下記)。右辺の第 1 項は状態 x' への流入に、第 2 項は状態 x' からの流出に対応しており、これは納得のいく結果となっていることが見て取れる。なお第 2 項における因子 $\sum_{x(\neq x')} R(x|x';t) \equiv \gamma(x';t)$ をエスケープ・レートという。また式 (3.80) の両辺の x' に関する和をとると、確率の保存 $\frac{d}{dt} \sum_{x'} P(x',t) = 0$ が自動的に満たされていることが確認できる。

マスター方程式 (3.80) の導出 式 (A.36): $P'(x') = \sum_{x'} T(x'|x)P(x)$ の箇所で導入した確率遷移行列 $T(x'|x)$ を考え、これは規格化条件 $\sum_{x'} T(x'|x) = 1$ を満たすことを思い出す。ここで微小時間 Δt での遷移を念頭に置き、遷移レート $R(x'|x;t)$ の定義より、 $x \neq x'$ に対して $T(x'|x) = R(x'|x)\Delta t$ とおく (時刻 t 依存性は省略)。すると規格化条件より、対角成分 $T(x|x)$ は

$$1 = \sum_{x'} T(x'|x) = T(x|x) + \sum_{x'(\neq x)} R(x'|x)\Delta t, \quad \therefore T(x|x) = 1 - \sum_{x'(\neq x)} R(x'|x)\Delta t$$

と定まる。このとき式 (A.36) は、左辺 $P'(x')$ を微小時間後の確率分布 $P(x',t + \Delta t)$ と見て時間依存性を明記すると、

$$P(x',t) + \frac{\partial P(x',t)}{\partial t} \Delta t = \sum_{x(\neq x')} R(x'|x;t)\Delta t \cdot P(x,t) + \underbrace{\left(1 - \sum_{x(\neq x')} R(x|x';t)\Delta t \right)}_{T(x'|x';t)} P(x',t)$$

を与える。両辺を Δt で割ると、マスター方程式 (3.80) が得られる。

note 文献 [4, pp.75-76] では連続変数 x に関して、対応するマスター方程式の導出を行った。

マスター方程式 (3.80) から直接、見て取ることはできないが、導出過程ではもとの状態に留まる確率 $T(x|x)$ も考慮されていることに注意する。

式 (3.80) 右辺の和の中身

$$J(x'|x;t) \equiv R(x'|x;t)P(x,t) - R(x|x';t)P(x',t) \quad (3.86)$$

は状態 x から x' への確率流と解釈でき、定義より反対称性 $J(x'|x;t) = -J(x|x';t)$ を満たすことが見て取れる。[そこで $x = x'$ に対しても $J(x'|x;t) = 0$ と定義できるのに対し、遷移レート $R(x'|x;t)$ は $x = x'$ に対しては定義されていないことに注意する。] ここで任意の静的な (t に依らない) 物理量 A_x に対して、期待値 $A(t) \equiv \sum_x P(x,t)A_x$ の時間変化率を計算すると

$$\begin{aligned} \frac{dA(t)}{dt} &= \sum_{x'} \frac{\partial P(x',t)}{\partial t} A_{x'} = \sum_{x,x'(\neq x)} J(x'|x;t)A_{x'} = \sum_{x,x'(\neq x)} [R(x'|x;t)P(x,t) - R(x|x';t)P(x',t)]A_{x'} \\ &= \sum_{x,x'(\neq x)} R(x'|x;t)P(x,t)(A_{x'} - A_x) \quad (\text{第 2 項で } x \leftrightarrow x' \text{ とした}) \end{aligned} \quad (3.88)$$

となる。そこで最右辺における差 $A_{x'} - A_x$ を一般の反対称な量 $D_{x',x}(= -D_{x,x'})$ に置き換えた量

$$\begin{aligned} \sum_{x,x'(\neq x)} R(x'|x;t)P(x,t)D_{x',x} &= \sum_{x'>x} \{R(x'|x;t)P(x,t)D_{x',x} + (x \leftrightarrow x')\} \\ &= \sum_{x'>x} \{R(x'|x;t)P(x,t) - (x \leftrightarrow x')\} D_{x',x} \\ &= \sum_{x'>x} J(x'|x;t)D_{x',x} \equiv J_D \end{aligned} \quad (3.87)$$

を定義する。このとき特に $D_{x',x} = A_{x'} - A_x$ とおくと J_D は期待値の時間変化率 $\frac{dA(t)}{dt}$ となること、また確率流 (3.86) は反対称であることを踏まえ、 J_D をある種の「流れ」を表す物理量 $D_{x',x}$ の期待値と見なす。

遷移レートが時間に依存しないときに実現される定常分布 $P_{SS}(x)$ は、マスター方程式 (3.80) より

$$\sum_{x(\neq x')} J(x|x') \equiv \sum_{x(\neq x')} [R(x'|x)P_{SS}(x) - R(x|x')P_{SS}(x')] = 0 \quad (3.89)$$

を満たさねばならない。逆温度 β の熱浴と接している系のカノニカル分布 $P_{SS}(x) = P_{\text{can}}(x)$ に対して、詳細つり合い

$$R(x'|x)P_{\text{can}}(x) = R(x|x')P_{\text{can}}(x') \quad (3.92)$$

(ただし $x \neq x'$) は確率流 $J(x'|x) = 0$ を意味するため、上式 (3.89) の十分条件となっている。ただし逆に、一般には定常状態はカノニカル分布とは限らない。なお $P_{\text{can}}(x) \sim e^{-\beta E_x}$ より、詳細つり合いの条件 (3.92) は

$$R(x'|x)e^{-\beta E_x} = R(x|x')e^{-\beta E_{x'}}, \quad \therefore \frac{R(x'|x)}{R(x|x')} = e^{-\beta(E_{x'} - E_x)} \quad (3.90-91)$$

と書き換えられる。

3.4.1 節について

■「式 (3.80) の右辺の和を x' についてとると 0 になる」(p.66, l.11-12) について マスター方程式 (3.80) の導出過程より

$$(\text{式 (3.80) 右辺}) = \frac{1}{\Delta t} \left(\sum_x T(x'|x;t)P(x,t) - P(x',t) \right)$$

なので、規格化条件 $\sum_{x'} T(x'|x) = 1$ を考慮すると

$$\sum_{x'} (\text{式 (3.80) 右辺}) = \frac{1}{\Delta t} \left(\sum_x P(x,t) - \sum_{x'} P(x',t) \right) = 0.$$

■2 準位系の解 (3.85) の確認 式 (3.84): $\frac{dp}{dt} = R(0|1) - \bar{R}p$ を変数分離して解くと、

$$t + \text{const} = \int \frac{dp}{R(0|1) - \bar{R}p} = -\frac{1}{\bar{R}} \int \frac{dp}{p - \frac{R(0|1)}{\bar{R}}} = -\frac{1}{\bar{R}} \ln \left| p - \frac{R(0|1)}{\bar{R}} \right|, \quad \therefore p(t) = \frac{R(0|1)}{\bar{R}} + \text{const} \times e^{-\bar{R}t}.$$

与えられた初期値 $p(0)$ に対して積分定数を定めると、式 (3.85) が得られる。

3.4.2 熱力学第二法則

複数の熱浴 ν (逆温度 β_ν) がある場合を考える。ここでは化学ポテンシャルを考えないが、拡張は直接的にできる。熱浴 ν によって引き起こされるシステムの遷移のレート $R_\nu(x'|x;t)$ を導入すると、 $R(x'|x;t) = \sum_\nu R_\nu(x'|x;t)$ である。また確率流 (3.86) において $R(x'|x;t) \rightarrow R_\nu(x'|x;t)$ と置き換えた式

$$J_\nu(x'|x;t) \equiv R_\nu(x'|x;t)P(x,t) - R_\nu(x|x';t)P(x',t)$$

で、熱浴ごとの確率流 [確率流への熱浴 ν の寄与] を定義できる。このとき $J(x'|x;t) = \sum_\nu J_\nu(x'|x;t)$ である。

さて、2.3 節の定義に従うと、システムの単位時間あたりの吸熱は

$$\dot{Q}(t) = \sum_{x'} \frac{\partial P(x',t)}{\partial t} E_{x'}(t) = \sum_{x,x'(\neq x)} J(x'|x;t) E_{x'}(t) \quad (3.95a)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{x \geq x'} \{J(x'|x;t) E_{x'}(t) + (x \leftrightarrow x')\} \\ &= \sum_{x \geq x'} J(x'|x;t) (E_{x'}(t) - E_x(t)) \end{aligned} \quad (3.95b)$$

と表される。最右辺 (3.95b) は $\sum_\nu \sum_{x \geq x'} J_\nu(x'|x;t) (E_{x'}(t) - E_x(t))$ となっていることを踏まえると、熱浴 ν からの吸熱を

$$\dot{Q}_\nu(t) = \sum_{x \geq x'} J_\nu(x'|x;t) (E_{x'}(t) - E_x(t)) \quad (3.94a)$$

$$= \sum_{x,x'(\neq x)} R_\nu(x'|x;t) P(x,t) (E_{x'}(t) - E_x(t)) \quad (3.94b)$$

と同定するのが自然である。実際、このとき $\dot{Q} = \sum_\nu \dot{Q}_\nu$ が満たされる。

note 式 (3.94a) から式 (3.94b) への書き換えは式 (3.87) と同様である。

また式 (3.95a) から式 (3.94b) の形への書き換えも、既に式 (3.88) で行っている。

さらに仕事の定義

$$\dot{W} \equiv \sum_x P(x,t) \frac{\partial E_x(t)}{\partial t} \quad (3.96)$$

と合わせると熱力学第一法則 $\dot{E} = \dot{Q} + \dot{W}$ が再現されることは、2.3 節で見た通りである。

ここで各時刻ごとに、熱浴ごとの詳細つり合い

$$\frac{R_\nu(x'|x;t)}{R_\nu(x|x';t)} = e^{-\beta_\nu(E_{x'}(t) - E_x(t))} \quad (3.98)$$

が成り立っていると仮定する。

note これは詳細つり合い (3.90–92) と同じ形であり、

$$R_\nu(x'|x;t) e^{-\beta_\nu E_x(t)} = R_\nu(x|x';t) e^{-\beta_\nu E_{x'}(t)}$$

と書き換えれば、熱浴 ν のみと接している平衡状態のシステムが、状態 x から x' に遷移する確率と逆過程の確率が等しいことを意味していることが見て取れる。そもそも $R_\nu(x'|x;t)$ を定義する際に「熱

浴 ν によって引き起こされるシステムの変化」(p.68 下から 5 行目) と言った時点で、遷移の瞬間にはシステムが特定の熱浴 ν のみと接している状況が想定されていると考えられる。ただし p.42 脚注 9 には「どの熱浴で遷移が起きるかは確率的である」とある (3.4.3 節, 1.11–12 にもある)。これを踏まえると、むしろ複数の熱浴と同時に接していながら、ある瞬間には特定の熱浴 ν のみから確率的な熱 \hat{Q}_ν がシステムに移るといった描像へ促される。

このとき熱力学第二法則

$$\dot{\sigma} \equiv \frac{dS(t)}{dt} - \sum_{\nu} \beta_{\nu} \dot{Q}_{\nu}(t) \geq 0$$

が成り立つことを証明できる (下記参照, $S(t) \equiv -\sum_x P(x,t) \ln P(x,t)$ はシステムの Shannon エントロピー)。

■第二法則の導出 熱の定義式 (3.94) と熱浴ごとの詳細つり合い (3.98) より, エントロピー生成 $\dot{\sigma}$ において

$$-\beta_{\nu} \dot{Q}_{\nu}(t) = -\beta_{\nu} \sum_{x' \geq x} J_{\nu}(x'|x;t)(E_{x'}(t) - E_x(t)) = \sum_{x' \geq x} J_{\nu}(x'|x;t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)}{R_{\nu}(x|x';t)} \quad (3.99)$$

となる。また Shannon エントロピーの時間変化率は

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\sum_x \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} \ln P(x,t) = \sum_{x' \geq x} J(x'|x;t) \ln \frac{P(x,t)}{P(x',t)} \quad (3.100)$$

と表される。[第 1 の等号は式 (2.12) による。第 2 の等号では式 (3.95) と同様の手順で式変形すればよい。] 2 式 (3.99),(3.100) より, 第二法則

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &\equiv \frac{dS(t)}{dt} - \sum_{\nu} \beta_{\nu} \dot{Q}_{\nu}(t) \\ &= \sum_{x' \geq x, \nu} J_{\nu}(x'|x;t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t)}{R_{\nu}(x|x';t)P(x',t)} \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t)}{R_{\nu}(x|x';t)P(x',t)} \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.101)$$

が成り立つ [第 3 の等号では式 (3.87) と同様の変形を行えば良い]。ただし第 4 の不等号では, 3 行目の和の中身が状態 x から x' への遷移の確率 $R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t)$ と逆過程の確率 $R_{\nu}(x|x';t)P(x',t)$ の間の KL 情報量となっており [定義式 (A.31)], また一般に KL 情報量は非負であること (式 (A.32)) を考慮した。等号成立は

$$R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) = R_{\nu}(x|x';t)P(x',t), \quad \text{i.e.} \quad J_{\nu}(x'|x;t) = 0$$

のとき。

3.4.3 ゆらぎの定理

Markov ジャンプ過程では時間 $0 \leq t \leq \tau$ におけるシステムの経路 \mathbf{x}_τ は, 図 10 のように

- 初期状態 x_0
- 遷移が起きた時刻 t_k (ただし $0 < t_k < \tau$, $k = 1, 2, \dots, K$)

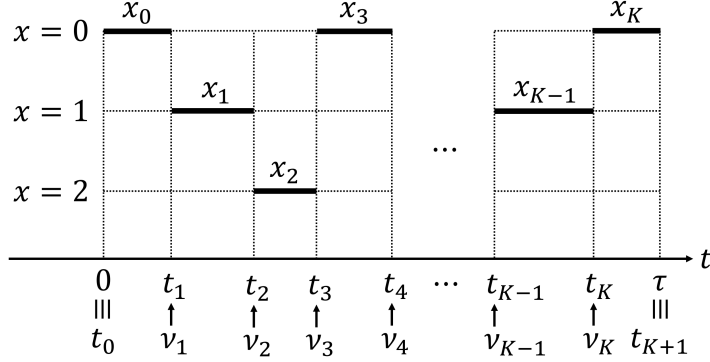


図 10 Markov ジャンプ過程での経路の概念図. 図では $x = 0, 1, 2$ の 3 状態から成る系を仮定した. なお便宜的に $t_0 \equiv 0, t_{K+1} \equiv \tau$ とおく.

- 時間 $t_k \leq t \leq t_{k+1}$ での状態 x_k

で指定される. また時刻 t_k における遷移を引き起こした熱浴を ν_k と書く.

さて, 時刻 t_k に状態 x_k へと遷移したシステムが, 次の遷移の時刻 t_{k+1} まで状態 x_k に留まり続ける確率は

$$\exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k; t) dt\right)$$

与えられる [本稿次節で教科書を補足しつつ導出]. また時刻 t_k に熱浴 ν_k による遷移が起きる確率は $R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)dt$ なので, 経路確率は

$$P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau] \propto \left[\prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k) \right] \left[\prod_{k=0}^K \exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k; t) dt\right) \right] P(x_0, 0) \quad (3.105)$$

と表される. ただし因子 dt^K を落とした [dt^K は最終的な詳細ゆらぎの定理 (3.109) において経路確率の比をとる際に共通因子として相殺するので, あらかじめ捨てて良い]. 操作パラメータを通した遷移レートの時空間依存性がない場合, 上式 (3.105) は

$$P[\mathbf{x}_\tau] \propto \left[\prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}) \right] \left[\prod_{k=0}^K e^{-\gamma(x_k)(t_{k+1}-t_k)} \right] P(x_0, 0) \quad (3.104)$$

と簡略化される. いずれにせよ経路確率 $P[\mathbf{x}_\tau | \boldsymbol{\lambda}_\tau], P[\mathbf{x}_\tau]$ は, 遷移を引き起こした熱浴の履歴 $\boldsymbol{\nu}_\tau \equiv (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_K)$ にも依存していると見なす.

3.1.1 節で予告したように, Markov ジャンプ過程に対して確率的な熱を定義する. 熱浴 ν からの吸熱は状態遷移に伴うエネルギーの変化

$$\hat{Q}_\nu[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \sum_{k=1}^K (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \delta_{\nu, \nu_k} \quad (3.106)$$

である [因子 δ_{ν, ν_k} により, 他の熱浴 $\nu_k (\neq \nu)$ による遷移は寄与しないことが保証される]. 実際この判断は, 仕事の一般的な定義 (3.2):

$$\hat{W}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \int_0^\tau \left. \frac{\partial E_x(t)}{\partial t} \right|_{x=x(t)} dt \quad (3.107)$$

と合わせて経路レベルの熱力学第一法則 (3.1):

$$E_{x(\tau)}(\tau) - E_{x(0)}(0) = \sum_{\nu} \hat{Q}_{\nu}[\mathbf{x}_{\tau}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}] + \hat{W}[\mathbf{x}_{\tau}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}]$$

が満たされることから正当化される [本稿次節で確認]. また確率的な熱 (3.106) と仕事 (3.107) のアンサンブル平均をとると, 式 (3.94) と (3.96) が再現される [本稿次節で補足].

以上より, 順過程と逆過程の経路確率の比をとると, 詳細ゆらぎの定理 (3.7):

$$\frac{P[\mathbf{x}_{\tau}^{\dagger}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}^{\dagger}]}{P[\mathbf{x}_{\tau}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}]} = \left[\prod_{k=1}^K \frac{R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t_k)}{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)} \right] \frac{P(x_{\tau}, \tau)}{P(x_0, 0)} = e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_{\tau}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}]} \quad (3.109)$$

が得られる [本稿次節で教科書を補足しつつ導出].

3.4.3 節について

■時間 $t_k \leq t \leq t_{k+1}$ で状態 x_k に留まる確率について 微小時間 Δt における確率遷移行列の対角要素は, 3.4.1 節で見たように

$$T(x|x) = 1 - \sum_{x'(\neq x)} R(x'|x)\Delta t = 1 - \gamma(x)\Delta t$$

で与えられる. よって簡単のために遷移レートが時間に依存しない場合を考えると, 教科書 p.71 脚注 35 にあるように $\Delta t = t_1/N$ として, 時刻 t_1 まで初期状態 x_0 に留まり続ける確率は

$$p(t_1) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \gamma(x_0) \frac{t_1}{N} \right)^N = e^{-\gamma(x_0)t_1}$$

と表される.

第 2 の等号について X が値か演算子かに関わらず $N \rightarrow \infty$ のとき

$$\left(1 + \frac{X}{N} \right)^N = \sum_{n=0}^N \frac{X^n}{n!} \frac{N!}{(N-n)!N^n} \rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{X^n}{n!} \quad \left(\because \frac{N!}{(N-n)!N^n} = \frac{N}{N} \cdot \frac{N-1}{N} \cdots \frac{N-n+1}{N} \rightarrow 1 \right)$$

となる. 演算子 X に対しても $\exp(X)$ は級数展開で定義されるため

$$\left(1 + \frac{X}{N} \right)^N \rightarrow e^X$$

である. $X = 1$ とすると, これは e の定義式になる. 直観的には

$$e^X = \left(e^{\frac{X}{N}} \right)^N \simeq \left(1 + \frac{X}{N} \right)^N \quad (N \gg 1)$$

である.

あるいは等価的に, $p(t)$ に対する微分方程式

$$p(t+dt) = [1 - \gamma(x_0)dt]p(t), \quad \therefore \frac{dp}{dt} = -\gamma(x_0)p$$

を初期条件 $p(0) = 1$ の下で解いて, $p(t) = e^{-\gamma(x_0)t}$ としても良い. こうすれば遷移レートが, したがってエスケープ・レート $\gamma(x_0; t)$ が時刻に依存するとき,

$$\frac{dp}{p} = -\gamma(x_0; t)dt, \quad \therefore p(t_1) = \exp\left(-\int_0^{t_1} \gamma(x_0; t)dt\right)$$

と一般化されることは見やすい.

■熱 (3.106) と仕事 (3.107) が経路レベルの熱力学第一法則を満たすことの確認 吸熱 (3.106) の熱浴にわたる和をとると

$$\sum_{\nu} \hat{Q}_{\nu} = \sum_{k=1}^K (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \sum_{\nu} \delta_{\nu, \nu_k}$$

となる。他方、仕事 (3.107):

$$\hat{W} = \sum_{k=0}^K \int_{t_k}^{t_{k+1}} \frac{\partial E_{x_k}(t)}{\partial t} dt = \sum_{k=0}^K (E_{x_{k+1}}(t_k) - E_{x_k}(t_k))$$

は操作パラメータを通じたエネルギー $E_{x(t)}(\lambda(t))$ である。よってこれらを足すと

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \hat{Q}_{\nu} + \hat{W} &= E_{x_0}(t_1) - E_{x_0}(t_0) + \sum_{k=1}^K \{ \cancel{(E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k))} + (E_{x_{k+1}}(t_k) - \cancel{E_{x_k}(t_k)}) \} \\ &= \cancel{E_{x_0}(t_1)} - E_{x_0}(t_0) \\ &\quad + \cancel{E_{x_1}(t_2)} - \cancel{E_{x_0}(t_1)} \quad \leftarrow k=1 \\ &\quad + \cancel{E_{x_2}(t_3)} - \cancel{E_{x_1}(t_2)} \quad \leftarrow k=2 \\ &\quad + \dots \\ &\quad + E_{x_K}(t_{K+1}) - \cancel{E_{x_{K-1}}(t_K)} \quad \leftarrow k=K \\ &= E_{x(\tau)}(\tau) - E_{x(0)}(0) \end{aligned}$$

となって、経路レベルの熱力学第一法則が再現される。

■確率的な熱 (3.106) と仕事 (3.107) の「アンサンブル平均が式 (3.94) と (3.96) を再現すること」(p.72 下 2 行) の確認 仕事についてはほぼ自明である。そこで熱について、pp.72-73 の説明を補足しつつ確認する。まず確率的な熱 (3.106) における和の中身

$$(E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \delta_{\nu, \nu_k}$$

のアンサンブル平均をとることを考える。各時刻 t_k における無限小時間 dt で、熱浴 ν_k により状態 x_{k-1} から $x_k (\neq x_{k-1})$ への遷移が起きる確率は

$$R_{\nu_k}(x_k | x_{k-1}; t_k) P(x_{k-1}, t_k) dt$$

である。これを掛けて $\nu_k, x_{k-1}, x_k (\neq x_{k-1})$ で和をとると、アンサンブル平均

$$\begin{aligned} \langle (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \delta_{\nu, \nu_k} \rangle &= \sum_{x_k \neq x_{k-1}} R_{\nu}(x_k | x_{k-1}; t_k) P(x_{k-1}, t_k) (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) dt \\ &= \dot{Q}_{\nu}(t_k) dt \quad (\because \text{式 (3.94)}) \end{aligned}$$

を得る。次いで式 (3.106) における時刻のラベル k に関する和をとる。その際、微小時間 dt 刻みに時刻 t_k を設定すれば $\sum_k dt \rightarrow \int_0^{\tau} dt$ として良いので (同時に状態 x_k に有限時間、留まる確率を考える必要もなくなる*5)、確率的な熱 (3.106) のアンサンブル平均は

$$\langle \hat{Q}_{\nu}[\mathbf{x}_{\tau}, \boldsymbol{\lambda}_{\tau}] \rangle = \sum_{k=1}^K \langle (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \delta_{\nu, \nu_k} \rangle = \int_0^{\tau} \dot{Q}_{\nu}(t) dt$$

となる。

*5 Langevin 系の経路確率 (B.24) も無限小時間ごとの遷移確率の積のみに比例している。

■ゆらぎの定理 (3.109) の導出 3.4.1 節冒頭で時間反転対称性 $x^* = x, \lambda^* = \lambda$ を仮定したことを思い出そう。このとき特に遷移レートについて $R_\nu(x'|x; \lambda^\dagger(\tau-t)) = R_\nu(x'|x; \lambda(t))$ となることに注意する。これを踏まえて逆過程の経路確率を考える。ここで説明のため時間の向きを反転した時間座標 $s = \tau - t$ を導入する。すると時刻 $s = s_k \equiv \tau - t_k$ (すなわち $t = t_k, k = 1, \dots, K$) で状態 $x_k^*(= x_k)$ から $x_{k-1}^*(= x_{k-1})$ に遷移する確率は

$$R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t = t_k) ds$$

である (つまり引数における遷移の向きが順過程と逆になる)。また時間 $\tau - t_{k+1} \leq s \leq \tau - t_k$ ($k = 0, \dots, K$) で状態 $x_k^*(= x_k)$ に留まり続ける確率

$$\exp\left(-\int_{\tau-t_{k+1}}^{\tau-t_k} \gamma(x_k; t = \tau - s) ds\right) = \exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k; t) dt\right)$$

は、時間 $t_k \leq t \leq t_{k+1}$ で状態 x_k に留まり続ける確率と変わらない (これは直観的にも納得できる)。さらにゆらぎの定理 (3.7) の前提と同じ状況設定として、時刻 $t = \tau$ に達した直後に逆過程を開始する場合を考える。逆過程の初期分布は $P(x_\tau, \tau)$ で与えられる。以上より逆過程の経路確率は

$$P[\mathbf{x}_\tau^\dagger | \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] \propto \left[\prod_{k=1}^K R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t_k) \right] \left[\prod_{k=0}^K \exp\left(-\int_{t_k}^{t_{k+1}} \gamma(x_k; t) dt\right) \right] P(x_\tau, \tau) \quad (3.108)$$

と表される。

上式 (3.108) と順過程の経路確率 (3.105) の比をとると、式 (3.109) 第 1 の等号

$$\frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger, \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]} = \left[\prod_{k=1}^K \frac{R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t_k)}{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)} \right] \frac{P(x_\tau, \tau)}{P(x_0, 0)}$$

が得られる。第 2 の等号の確認に移ろう。まず遷移レートの因子について、熱浴ごとの詳細つり合い (3.98) を用いて評価すると、

$$\begin{aligned} \prod_{k=1}^K \frac{R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t_k)}{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)} &= \exp\left(-\sum_{k=1}^K \beta_{\nu_k} (E_{x_{k-1}}(t_k) - E_{x_k}(t_k))\right) \\ &= \exp\left(\sum_{\nu} \beta_{\nu} \sum_{k=1}^K (E_{x_k}(t_k) - E_{x_{k-1}}(t_k)) \delta_{\nu, \nu_k}\right) \\ &= \exp\left(\sum_{\nu} \beta_{\nu} \hat{Q}_{\nu}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]\right) \quad (\because \text{熱の定義式 (3.106)}) \end{aligned}$$

となる。よってエントロピー生成の定義式 (3.5):

$$\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau] = -\ln P(x_\tau, \tau) + \ln P(x_0, 0) - \sum_{\nu} \beta_{\nu} \hat{Q}_{\nu}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$$

を思い出すと、第 2 の等号

$$\left[\prod_{k=1}^K \frac{R_{\nu_k}(x_{k-1}|x_k; t_k)}{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)} \right] \frac{P(x_\tau, \tau)}{P(x_0, 0)} = e^{-\hat{\sigma}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]}$$

が示される。

3.4.4 具体例：量子ドット熱機関

1.1 節の図 3 に示した量子ドットについて天降りに述べると、操作パラメータは時間に依存せず、また電子浴が Fermi 分布に従うとき、

- 電子浴ごとの詳細つり合い

$$\frac{R_\nu(1|0)}{R_\nu(0|1)} = e^{-\beta_\nu(\varepsilon - \mu_\nu)}$$

が成り立つ ($x = 0, 1$ はドットを占める電子数).

よって第二法則とゆらぎの定理も成り立つことになる.

- 単一の量子ドットに対する定常状態では強結合条件が満たされ、したがって Carnot 効率を実現できる.

3.4.5 時間反転対称でない変数

3.4 節冒頭で仮定した時間反転対称性 $x = x^*, \lambda = \lambda^*$ が成り立たない場合を考える. その際にも

- システムのエネルギーの時間反転対称性 $E_x(\lambda) = E_{x^*}(\lambda^*)$
- 熱浴ごとのエスケープ・レート $\gamma_\nu(x'; \lambda) \equiv \sum_{x(\neq x')} R_\nu(x|x'; \lambda)$ の時間反転対称性 $\gamma_\nu(x'; \lambda) = \gamma_\nu(x'^*; \lambda^*)$

が仮定されるものの、熱浴ごとの詳細つり合い (3.98) は「時間反転対称性」

$$\frac{R_\nu(x'|x; \lambda)}{R_\nu(x^*|x'^*; \lambda^*)} = e^{-\beta_\nu(E_{x'}(\lambda) - E_x(\lambda))} \quad (3.115)$$

へと修正される. このとき式 (3.101) と同様にして熱力学第二法則 $\dot{\sigma} \geq 0$ が得られることには変わらない. [また 3.4.3 節と同様にゆらぎの定理を導出できると考えられる (式 (3.109) 第 2 辺の遷移レートの比を上式 (3.115) で評価し直すだけで良い).]

3.5 非平衡定常熱力学

非平衡定常状態においても、一般に異なる温度の熱浴が複数ある場合や非保存力がある場合には、全体として詳細つり合いが破れているためカレントがあり [3.1.2 節のノート参照], 正のエントロピー生成が生じる [カレントは散逸を意味し, 線形熱力学 (3.2 節) ではエントロピー生成はカレントとアフィニティの積である]. これを維持 (housekeeping) エントロピー生成と呼び, σ_{hk} で表す. 他方, 外部駆動によって余分に生じたエントロピー生成として過剰 (excess) エントロピー生成 σ_{ex} を定義し, $\sigma = \sigma_{\text{hk}} + \sigma_{\text{ex}}$ と分けることを考える. ただし全エントロピー生成は依然として式 (3.101) の 3 行目における KL 情報量の形

$$\dot{\sigma} = \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{R_\nu(x'|x; t) P(x, t)}{R_\nu(x|x'; t) P(x', t)} \quad (3.101')$$

で定義される. このとき σ_{ex} がノンゼロであることによって, 非平衡定常状態からのずれを特徴付けることが可能となる. 以下では Markov ジャンプ過程において, $x = x^*$ を仮定する*6.

6 以下の議論は, $x \neq x^$ となる変数があると上手くいかないことが知られている (p.76, 脚注 42).

準備として、各瞬間の遷移レート $R(x'|x;t) = \sum_{\nu} R_{\nu}(x'|x;t)$ に対して条件 (3.89):

$$\sum_{x(\neq x')} [R(x'|x;t)P_{\text{SS}}(x;t) - R(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t)] = 0 \quad (3.118)$$

で定常状態 $P_{\text{SS}}(x;t)$ [t に依存して良い] を定義し、これを用いて $x \neq x'$ に対し、 $R_{\nu}(x'|x;t)$ に「双対な (dual)」遷移レート

$$\tilde{R}_{\nu}(x'|x;t) \equiv \frac{R_{\nu}(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t)}{P_{\text{SS}}(x;t)} \quad (3.119)$$

および $\tilde{R}(x'|x;t) \equiv \sum_{\nu} \tilde{R}_{\nu}(x'|x;t)$ を定義する。上式 (3.119) の ν に関する和は全体としての詳細つり合い

$$R(x'|x;t)P_{\text{SS}}(x;t) = R(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t)$$

[3.1.2 節のノート参照] の左辺において $R(x'|x;t) \rightarrow \tilde{R}(x'|x;t)$ と置き換えた関係式に他ならないものの、一般には全体としての詳細つり合いは破れているので、双対なレート $R(x'|x;t)$ と $\tilde{R}(x'|x;t)$ は互いに異なっている。ところで双対レートの定義より、次の性質が従う。

- $R(x'|x;t)$ と $\tilde{R}(x'|x;t)$ は共通のエスケープ・レートを持つ：

$$\begin{aligned} \sum_{x'(\neq x)} \tilde{R}(x'|x;t) &= \frac{1}{P_{\text{SS}}(x;t)} \sum_{x'(\neq x)} R(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t) \quad (\because \tilde{R} \text{ の定義式 (3.119)}) \\ &= \sum_{x'(\neq x)} R(x'|x;t). \quad (\because \text{式 (3.118) で } x \leftrightarrow x' \text{ と入れ替えた関係}) \end{aligned} \quad (3.120)$$

- $R(x'|x;t)$ と $\tilde{R}(x'|x;t)$ は共通の定常状態を持つ：

$$\begin{aligned} &\sum_{x(\neq x')} [\tilde{R}(x'|x;t)P_{\text{SS}}(x;t) - \tilde{R}(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t)] \\ &= \sum_{x(\neq x')} [R(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t) - R(x'|x;t)P_{\text{SS}}(x;t)] \quad (\tilde{R} \text{ の定義式 (3.119) を代入した}) \\ &= 0. \quad (\because P_{\text{SS}} \text{ の定義式 (3.118)}) \end{aligned} \quad (3.121)$$

さて、双対レートを用いて過剰・維持エントロピー生成をそれぞれ

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{ex}}(t) &\equiv \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t)}{\tilde{R}_{\nu}(x|x';t)P(x',t)} \\ &= \frac{dS(t)}{dt} + \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) \ln \frac{P_{\text{SS}}(x';t)}{P_{\text{SS}}(x;t)}, \end{aligned} \quad (3.122)$$

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{hk}}(t) &\equiv \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)}{\tilde{R}_{\nu}(x|x';t)} \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu}(x'|x;t)P(x,t) \ln \frac{R_{\nu}(x'|x;t)P_{\text{SS}}(x;t)}{R_{\nu}(x|x';t)P_{\text{SS}}(x';t)} \end{aligned} \quad (3.123)$$

で定義する (その動機付けは下記)。[式 (3.122) 第 2 の等号は本稿次節で確認する。式 (3.123) 第 2 の等号では \tilde{R} の定義式 (3.119) を代入した。] これらの和は全エントロピー生成

$$\dot{\sigma}(t) = \dot{\sigma}_{\text{ex}}(t) + \dot{\sigma}_{\text{hk}}(t) \quad (3.124)$$

になる [本稿次節で確認].

$R_\nu(x'|x)$ が t に依存せず, システムが定常状態 $P_{\text{SS}}(x)$ にあるときには, $\dot{\sigma}_{\text{ex}} = 0$ となる [式 (3.122) の 1 行目に \tilde{R} の定義式 (3.119) を代入すると真数が 1 になるから]. 他方, 熱浴が 1 つしかなく, 各時刻ごとの詳細つり合いが満たされているときには, $\dot{\sigma}_{\text{hk}} = 0$ となる [式 (3.123) 最右辺の真数が 1 になるから]. ここから過剰・維持エントロピー生成をそれぞれ式 (3.122), (3.123) のように同定したことが正当化される.

過剰・維持エントロピー生成の各々は非負である. 実際, まず $\dot{\sigma}_{\text{ex}}(t)$ について, エレガントには式 (3.122) の 1 行目の表式より

$$\dot{\sigma}_{\text{ex}}(t) = - \left. \frac{\partial}{\partial t'} S(P(t') \| P_{\text{SS}}(t)) \right|_{t'=t} \geq 0 \quad (3.126)$$

であることが分かる. [ただし $P(t') \equiv P(x, t')$, etc. であり, 第 1 の等号は本稿次節で確認する. 第 2 の不等号は KL 情報量の性質 (A.40) による.] また $\dot{\sigma}_{\text{hk}}(t)$ についても, 式 (3.123) 1 行目の真数を $t(> 0)$ とおいて不等式 $\ln(t^{-1}) \geq 1 - t$ [本稿 A.3.1 節の図 29 を参照] を適用すると

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{hk}}(t) &\geq \sum_{x \neq x', \nu} \left(R_\nu(x'|x; t) P(x, t) - \tilde{R}_\nu(x'|x; t) P(x, t) \right) \\ &= \sum_x \left\{ \left(\sum_{x'(\neq x)} R(x'|x; t) \right) - \left(\sum_{x'(\neq x)} \tilde{R}(x'|x; t) \right) \right\} P(x, t) \\ &= 0 \quad (\because \text{式 (3.120)}) \end{aligned} \quad (3.127)$$

となる ($\dot{\sigma}_{\text{ex}}(t) \geq 0$ も同様の手法で改めて証明できる).

なお, 以上のようなエントロピー生成の分解は経路レベルで行うこともできる.

3.5 節について

■ $\dot{\sigma}_{\text{ex}}$ の式 (3.122) 第 2 の等号の確認 \tilde{R} の定義式 (3.119) を代入すると, 式 (3.122) 第 2 辺は

$$\begin{aligned} &\sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{R_\nu(x'|x; t) P(x, t)}{\tilde{R}_\nu(x'|x; t) P(x', t)} \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{R_\nu(x'|x; t) P_{\text{SS}}(x'; t) P(x, t)}{R_\nu(x'|x; t) P_{\text{SS}}(x; t) P(x', t)} \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} + \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{P_{\text{SS}}(x'; t)}{P_{\text{SS}}(x; t)} \end{aligned}$$

と書き換えられる. さらに最右辺の第 1 項を

$$\begin{aligned} \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} &= \sum_{x \neq x'} R(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} \\ &= \sum_{x' > x} \left\{ R(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} + (x \leftrightarrow x') \right\} \\ &= \sum_{x' > x} \{ R(x'|x; t) P(x, t) - (x \leftrightarrow x') \} \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} \\ &= \sum_{x' \geq x} J(x'|x; t) \ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} \end{aligned}$$

$$= \frac{dS(t)}{dt} \quad (19)$$

(最後の等号では式 (3.100) による) と書き換えると, 式 (3.122) 第 2 の等号が確かめられる.

■式 (3.124) の確認 $\dot{\sigma}_{\text{ex}}, \dot{\sigma}_{\text{hk}}$ の式 (3.122), (3.123) の最右辺を足すと

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{ex}}(t) + \dot{\sigma}_{\text{hk}}(t) &= \frac{dS(t)}{dt} + \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{R_\nu(x'|x; t)}{R_\nu(x|x'; t)} \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \left(\ln \frac{P(x, t)}{P(x', t)} + \ln \frac{R_\nu(x'|x; t)}{R_\nu(x|x'; t)} \right) \quad (\because \text{上式 (19)}) \\ &= \sum_{x \neq x', \nu} R_\nu(x'|x; t) P(x, t) \ln \frac{R_\nu(x'|x; t) P(x, t)}{R_\nu(x|x'; t) P(x', t)} \\ &= \dot{\sigma}(t) \quad (\because \text{本節冒頭の式 (3.101')}) \end{aligned}$$

となる.

■「なお, 式 (3.122) の 2 行目の第 2 項を $-\beta \dot{Q}_{\text{ex}}$ とおくと, \dot{Q}_{ex} は過剰熱と呼ばれることがある」(p.78, 1.9,10) について ここでは逆温度 β を持つ単一の熱浴を想定していると考えられる.

■式 (3.126) 第 1 の等号の確認 KL 情報量の定義式 (A.31) より

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial t'} S(P(t') \| P_{\text{SS}}(t)) \Big|_{t'=t} &= -\frac{\partial}{\partial t'} \sum_x P(x, t') \{ \ln P(x, t') - \ln P_{\text{SS}}(x; t) \} \Big|_{t'=t} \\ &= \sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \{ \ln P(x, t) - \ln P_{\text{SS}}(x; t) \} - \sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \\ &= \frac{dS(t)}{dt} + \sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \ln P_{\text{SS}}(x; t) \end{aligned}$$

となる. ただし最後の等号では式 (2.12) と, 全確率の保存 $\sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = 0$ を考慮した. よって最右辺の第 2 項が, $\dot{\sigma}_{\text{ex}}$ の式 (3.122) 最右辺の第 2 項に一致していれば良い. ところが実際,

$$\begin{aligned} (\text{式 (3.122) 最右辺の第 2 項}) &= \sum_{x \neq x'} R(x'|x; t) P(x, t) \{ \ln P_{\text{SS}}(x'; t) - \ln P_{\text{SS}}(x; t) \} \\ &= \sum_{x \neq x'} \{ R(x|x'; t) P(x', t) - (x \leftrightarrow x') \} \ln P_{\text{SS}}(x; t) \quad (\text{第 1 項で } x \leftrightarrow x' \text{ と入れ替えた}) \\ &= \sum_x \left(\sum_{x' (\neq x)} J(x|x'; t) \right) \ln P_{\text{SS}}(x; t) = \sum_x \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \ln P_{\text{SS}}(x; t) \end{aligned}$$

と書き換えられるから, 示された.

3.6 熱力学不確定性関係

近年発見された熱力学不確定性関係は, パワーと効率の関係の原理的な制約を与え, 非線形領域でも普遍的に成り立つ*7.

*7 量子力学の不確定性関係とはまったく関係ない (p.81 脚注 45).

以下では熱力学不確定性関係の定式化と証明, そしてパワーと効率のトレードオフへの応用を述べよう. 本節ではマルコフジャンプ過程の場合について議論するが, 同様の議論はランジュバン系でも成り立つ (付録 B.2 を参照). なお熱浴は複数あってよく, 3.2.1 節で議論したような化学ポテンシャルの効果を含めることもできる. (p.81, 1.4-8)

3.6.1 熱力学不確定性関係の一般形

熱浴 ν への依存性を持ち得る反対称な物理量 $D_{x,x'}^\nu = -D_{x',x}^\nu$ に対応するカレントの, 時刻 0 から τ までの積算を式 (3.106) と同じ形

$$\hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau] \equiv \sum_{k=1}^K D_{x_k, x_{k-1}}^{\nu_k}$$

で定義する. [左辺は 3.3.1 節の式 (12) と同じ表記であり, そこで $D_{x_k, x_{k-1}}^{\nu_k}$ を単位時間あたりのカレント $\hat{\mathcal{J}}_D$ のように見なすと,] 瞬間的なカレント $\hat{\mathcal{J}}_D$ の, その時刻 t におけるアンサンブル平均は [「期待値」 (3.87) と同じ形]

$$J_D(t) \equiv \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle = \sum_{x' \geq x, \nu} J_\nu(x'|x; t) D_{x', x}^\nu = \sum_{x' \neq x, \nu} K_\nu(x', x; t) D_{x', x}^\nu, \quad (3.130)$$

ただし $K_\nu(x', x; t) \equiv R_\nu(x'|x; t)P(x, t)$

で与えられる [第 1 の等号は式 (3.60) の表記に整合]. また $\hat{\mathcal{J}}_D[\mathbf{x}_\tau]$ の分散を $\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle$ と書く.

外部操作が, したがって遷移レートの時間依存性がなく, 確率分布も定常的であるとき,

$$\sigma \geq 2 \frac{\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2}{\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle} \quad (3.131)$$

が成り立つ*8. これが定常状態・有限時間の熱力学不確定性関係であり, その情報理論的な方法での証明を 3.6.4 節で行う. 上式 (3.131) よりエントロピー生成が $\sigma = 0$ となるには, カレントの平均 $\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle$ がゼロになるか, 分散 $\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle$ が発散している必要がある.

参考: 一般的な形での熱力学不確定性関係 遷移レートが $R_\nu(x'|x; \lambda(vt))$ という形で操作パラメータ λ を通して時間に依存し (v は操作速度を特徴付けるパラメータ), 確率分布も非定常的であるときには, $J_D(\tau)$ を終時刻 τ における瞬間的なカレントとして

$$\sigma \geq 2 \frac{\left(\tau J_D(\tau) - v \frac{\partial}{\partial v} \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle \right)^2}{\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle} \quad (3.132)$$

が成り立つ (熱力学不確定性関係). 外部操作がなく確率分布が定常的なときには, [式 (3.60) と同様] $\tau J_D(\tau) = \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle$ となるので, これは不等式 (3.131) に帰着する.

*8 磁場などの時間反転で符号を変える変数があるときは, この不等式は修正を要する (p.81 脚注 46).

3.6.2 短時間の熱力学不確定性関係

熱力学不確定性関係 (3.131) の短時間極限 $\tau \rightarrow 0$ を考えよう. このとき τ の 1 次までの近似で, 各項は

$$\begin{aligned}\sigma &\simeq \dot{\sigma}\tau, & \langle \hat{J}_D \rangle &= J_D\tau, \text{ [式 (3.60) 同様]} \\ \langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle &= \langle \hat{J}_D^2 \rangle - \langle \hat{J}_D \rangle^2 = \langle \hat{J}_D^2 \rangle + O(\tau^2) \simeq \sum_{x' \neq x, \nu} K_\nu(x', x; t) (D_{x', x}^\nu)^2 \tau \equiv \Delta_D \tau, \\ \Delta_D &\equiv \sum_{x' \neq x, \nu} K_\nu(x', x; t) (D_{x', x}^\nu)^2\end{aligned}$$

となるので, 短時間の熱力学不確定性関係

$$\dot{\sigma} \geq 2 \frac{J_D^2}{\Delta_D} \quad (3.134)$$

が得られる. 短時間極限を考えているので, 上式 (3.134) は分布が非定常である場合や外部操作がある場合にも各瞬間ごとに成り立つ [短時間極限では一般的な不等式 (3.132) における v の項を高次の項として落とせると考えれば, 辻褄が合う].

式 (3.134) は次のように直接, 証明できる.

式 (3.134) の証明

小定理 [正数] a, b に対して

$$\frac{a-b}{2} \ln \frac{a}{b} \geq \frac{(a-b)^2}{a+b} \quad (3.136)$$

が成り立つ.

式 (3.136) の証明 $a = b$ の場合は両辺が 0 となって等号が成立する. そこでまず $a > b$ の場合を考えて $u \equiv b/a$ とおくと $0 < u < 1$ であり, 与式 (3.136) は

$$-\frac{1}{2} \ln u \geq \frac{a-b}{a+b} = \frac{1-u}{1+u} \quad \text{i.e.} \quad g(u) \equiv -\ln u - 2 \frac{1-u}{1+u} \geq 0$$

と等価である. 実際, $g(1) = 0$ および

$$g'(u) = \dots = -\frac{(u-1)^2}{u(u+1)^2} \leq 0$$

より, これは成り立っている. [以下, 補足.] 最後に $a < b$ の場合を考える. このとき $a' = b, b' = a$ とおくと $a' > b'$ であり, 与式 (3.136) は

$$\frac{a'-b'}{2} \ln \frac{a'}{b'} \geq \frac{(a'-b')^2}{a'+b'}$$

となって形を変えないので, $a > b$ の場合と全く同様に証明される.

さて, 式 (3.136) の証明に移ろう. エントロピー生成は式 (3.101) より

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= \sum_{x \neq x', \nu} K_\nu(x', x; t) \ln \frac{K_\nu(x', x; t)}{K_\nu(x, x'; t)} = \frac{1}{2} \{(\text{第 2 辺}) + (x \leftrightarrow x')\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{x \neq x', \nu} (K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t)) \ln \frac{K_\nu(x', x; t)}{K_\nu(x, x'; t)}\end{aligned} \quad (3.135)$$

と表される. ここに式 (3.136) を適用すると,

$$\dot{\sigma} \geq \sum_{x \neq x', \nu} \frac{(K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t))^2}{K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)} \equiv \dot{\sigma} \quad (3.137)$$

が見出される。次いで Cauchy-Schwarz の不等式 $(\sum_i a_i^2)(\sum_i b_i^2) \geq (\sum_i a_i b_i)^2$ (a_i, b_i は実数) を用いると

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_D \dot{\sigma}}{2} &= \frac{1}{4} \left(\sum_{x \neq x', \nu} (D_{x',x}^\nu)^2 (K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)) \right) \left(\sum_{x \neq x', \nu} \frac{(K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t))^2}{K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)} \right) \\ &\geq \frac{1}{4} \left(\sum_{x \neq x', \nu} D_{x',x}^\nu (K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t)) \right)^2 = J_D^2 \end{aligned} \quad (3.138)$$

となり、式 (3.134) が得られる。

なお上式 (3.138) の等号成立条件は $[a_i \propto b_i$ すなわち],

$$D_{x',x}^\nu = c \frac{K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t)}{K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)} \quad (c \text{ は任意の比例定数})$$

であり、このとき $J_D = c\dot{\sigma}/2$ が成り立つ。他方、式 (3.137) の等号は Markov ジャンプ過程では一般には達成できない (詳細つり合い $[K_\nu(x', x; t) = K_\nu(x, x'; t)]$ が成り立ち、それ故 $\dot{\sigma} = 0, \dot{\bar{\sigma}} = 0$ となる自明な場合を除けば)。これに対し Langevin 系では式 (3.137) の、したがって不確定性関係 (3.134) の等号を実現できる (付録 B.2)。

なお非定常な場合や外部操作がある場合にも、有限時間 τ における平均

$$\bar{\sigma} \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{\sigma} [= \sigma/\tau], \quad \bar{J}_D \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt J_D, \quad \bar{\Delta}_D \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \Delta_D$$

に対して式 (3.134) と同じ形の不等式

$$\bar{\sigma} \geq 2 \frac{\bar{J}_D^2}{\bar{\Delta}_D} \quad (3.141)$$

が成り立つ。

式 (3.141) の証明 式 (3.137), (3.138) より、非定常な場合や外部操作がある場合も含めて、各瞬間ごとに

$$J_D \leq \sqrt{\dot{\sigma}} \sqrt{\Delta_D/2} \leq \sqrt{\dot{\sigma}} \sqrt{\Delta_D/2}$$

が成り立つ。これと Cauchy-Schwarz の不等式 $(\int dt AB)^2 \leq (\int dt A^2)(\int dt B^2)$ (A, B は実関数) を併せて用いると、

$$\begin{aligned} \left(\int_0^\tau dt J_D \right)^2 &\leq \left(\int_0^\tau dt \sqrt{\dot{\sigma}} \sqrt{\Delta_D/2} \right)^2 \leq \left(\int_0^\tau dt \dot{\sigma} \right) \left(\int_0^\tau dt (\Delta_D/2) \right), \\ \therefore \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{\sigma} \right) \left(\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \Delta_D \right) &\geq \left(\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt J_D \right)^2, \quad \therefore \frac{1}{2} \bar{\sigma} \bar{\Delta}_D \geq \bar{J}_D^2 \end{aligned}$$

が得られる。これは式 (3.141) に他ならない。

■(コラム) エントロピー生成の推定 熱力学不確定性関係 (3.131) の右辺はカレントの平均と分散だけ (すなわち 2 次までのキュムラントだけ) を含んでいるため、測定が容易である。そこで式 (3.131) 右辺をエントロピー生成の値の推定に応用することが考えられる。

3.6.3 パワーと効率のトレードオフ

3.2.1 節の設定 (特に時間反転で符号を変えるパラメータはないとする [3.2.2 節]) の下で, 熱力学不確定性関係 (3.134) からパワーと効率のトレードオフを導く. カレントとしてパワー $P = -J_N F_N T_L$ を考えると, 式 (3.134) の両辺はそれぞれ

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= J_Q F_Q + J_N F_N = J_Q(\beta_L - \beta_H) - \beta_L P = \frac{P}{T_L} \left\{ \frac{J_Q}{P} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) - 1 \right\} \\ &= \frac{P}{T_L} \left(\frac{\eta_c}{\eta} - 1 \right), \quad \left(\because \eta \equiv \frac{J_Q}{P} : (3.35), \eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \right)\end{aligned}\quad (3.142)$$

および $2 \frac{J_D^2}{\Delta_D} = 2 \frac{P^2}{\Delta_P}$ となるので,

$$\frac{\eta}{\eta_c} \leq \frac{1}{1 + 2PT_L/\Delta_P} \quad (3.143)$$

を得る. [これは効率 η の上限を増すには, パワー P を減少させる (または単位時間あたりのカレント (パワー) の分散 Δ_P を増大させる) 必要があるというトレードオフを表す. 特に,] $T_L \neq 0$ である限り, Carnot 効率 $\eta = \eta_c$ を達成するには $P = 0$ となるか, Δ_P が発散している必要がある.

なお先駆的な研究として, 白石・齊藤・田崎 (2016) は式 (3.134),(3.141) に相当する熱力学不確定性関係を導出し, そこから非線形領域でも成り立つトレードオフ関係

$$\bar{P} \leq \bar{\Theta} \eta (\eta_c - \eta)$$

を導いた ($\bar{\Theta}$ はエネルギーのゆらぎに関係した量). これは線形応答理論におけるトレードオフ関係 (3.54) と似た形をしており, やはり ($\bar{\Theta}$ の発散がない限り) Carnot 効率 $\eta = \eta_c$ と有限パワー $P > 0$ の両立は不可能であることを意味している.

最後にシステムのサイズ n に対する依存性について簡単に言及する. 分散 Δ_D が加法的であり $O(n)$ のスケールであると仮定する [実際しばしば標準偏差 (ゆらぎ) は $O(n^{1/2})$ のオーダーである (教科書 p.1 脚注 2 も参照)]. このとき 1 つの可能な状況として, 式 (3.134) より

- エントロピー生成 $\dot{\sigma} = O(1)$ はミクロな量であって,
- カレント (パワー) $J_D (= P) = O(n^{1/2})$ はマクロな (オーダー $O(n)$ の) 量ではない

というスケーリングが許される.

3.6.4 熱力学不確定性関係の証明

第 1 段落を引用する:

マルコフジャンプ過程の場合について, 情報理論的な方法で式 (3.131) を証明してみよう [参考文献は略]. より一般の場合, 式 (3.132) も本質的に同じ方法で証明が可能である. 重要なアイデアは, パラメータ付けられた経路確率に対して, 付録 A.4 で述べる一般化クラメル・ラオ (Cramer-Rao) 不等式を適用することである.

[熱力学不確定性関係 (3.131) の前提として, 遷移レート $R_\nu(x'|x)$ は時間に依存しない.] 遷移レート $R_\nu(x'|x)$ の下での定常分布を $P(x)$ と書く. また実数パラメータ θ で特徴付けられる遷移レート

$$R_{\nu,\theta}(x'|x) \equiv R_\nu(x'|x)(1 + \theta Z_\nu(x', x)), \quad (3.146)$$

$$\text{with } Z_\nu \equiv \frac{K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')}{K_\nu(x', x) + K_\nu(x, x')}, \quad K_\nu(x', x) \equiv R_\nu(x'|x)P(x)$$

の下での定常分布を $P_\theta(x)$, 確率流を $J_{\nu,\theta}(x'|x)$ とする*9. さらに定常分布における経路確率 $P_\theta[\mathbf{x}_\tau]$ に関する平均と Fisher 情報量 (式 (A.43) 参照) をそれぞれ $\langle \dots \rangle_\theta, f_\theta$ と書くと, カレント \hat{J}_D に対して一般化 Cramer-Rao 不等式 (A.44):

$$\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle_\theta f_\theta \geq \left(\partial_\theta \langle \hat{J}_D \rangle_\theta \right)^2 \quad (3.147)$$

が成り立つ.

まずは上式 (3.147) 右辺を評価しよう. 準備として

$$\begin{aligned} & K_\nu(x', x)Z_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')Z_\nu(x, x') \\ &= \frac{K_\nu(x', x)\{K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')\} - K_\nu(x, x')\{K_\nu(x, x') - K_\nu(x', x)\}}{K_\nu(x', x) + K_\nu(x, x')} \\ &= K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x') \end{aligned} \quad (3.148)$$

が成り立つことに注目する. ここから, 定常分布は θ に依存せず $P_\theta(x) = P(x)$ であり, 確率流は $J_{\nu,\theta}(x'|x) = (1 + \theta)J_\nu(x'|x)$ となることが分かる [本稿次節で補足]. さて経路確率 $P_\theta[\mathbf{x}_\tau]$ による平均 $\langle \hat{J}_D \rangle_\theta$ は, 定常状態において [式 (3.60) と同様] $\langle \hat{J}_D \rangle_\theta = \tau J_{D,\theta}$ となることから評価できる. ここで右辺の $J_{D,\theta}$ は $\theta = 0$ での期待値 (3.130) と同様,

$$J_{D,\theta} \equiv \sum_{x' \geq x, \nu} J_{\nu,\theta}(x'|x) D_{x',x}^\nu = (1 + \theta) \sum_{x' \geq x, \nu} J_\nu(x'|x) D_{x',x}^\nu = (1 + \theta) J_D$$

と定義されるので, 結局

$$\partial_\theta \langle \hat{J}_D \rangle_\theta = \tau \partial_\theta J_{D,\theta} = \tau \partial_\theta (1 + \theta) J_D = \tau J_D = \langle \hat{J}_D \rangle \quad (3.151)$$

となる. 一般化 Cramer-Rao 不等式 (3.147) 右辺に上式 (3.151) を代入して $\theta = 0$ とおくと,

$$\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle_{f_{\theta=0}} \geq \langle \hat{J}_D \rangle^2 \quad (3.147')$$

が得られる.

次に式 (3.147) における Fisher 情報量 f_θ を, 式 (A.43) の最右辺 $f_\theta = -\langle \partial_\theta^2 (\ln P_\theta[\mathbf{x}_\tau]) \rangle_\theta$ に基づいて計算する. 経路確率は式 (3.104) と同様に

$$P_\theta[\mathbf{x}_\tau] \propto \left[\prod_{k=1}^K R_{\nu_k, \theta}(x_k | x_{k-1}) \right] \left[\prod_{k=0}^K e^{-\gamma_\theta(x_k)(t_{k+1} - t_k)} \right] P(x_0) \quad (3.152)$$

*9 すべての遷移レート (3.146) が非負となるように, $|\theta|$ は十分に小さいと仮定しておく. 最後に $\theta \rightarrow 0$ とおく予定なので, 小さい $|\theta|$ を考えれば十分である (p.87 脚注 56).

と表される。よって

$$\begin{aligned}
\partial_\theta^2(\ln P_\theta[\mathbf{x}_\tau]) &= \partial_\theta^2 \left[\sum_{k=1}^K \ln R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1}) - \sum_{k=0}^K \gamma_\theta(x_k)(t_{k+1} - t_k) + \ln P(x_0) \right] \\
&= \sum_{k=1}^K \partial_\theta^2(\ln R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1})) \quad \left(\because \gamma_\theta(x') \equiv \sum_{x \neq x', \nu} R_{\nu, \theta}(x|x') \text{ は } \theta \text{ の 1 次関数} \right) \\
&= \sum_{k=1}^K \partial_\theta \frac{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})}{R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1})} \quad (\because \partial_\theta R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1}) = R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})) \\
&= - \sum_{k=1}^K \left[\frac{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})}{R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1})} \right]^2 \tag{3.153}
\end{aligned}$$

である。 $f_{\theta=0}$ は上式 (3.153) (で符号を入れ替えたもの) の $\theta = 0$ での期待値だから、

$$f_{\theta=0} = \left\langle \sum_{k=1}^K \left[\frac{R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})}{R_{\nu_k, \theta}(x_k|x_{k-1})} \right]^2 \right\rangle = \frac{\tau}{2} \sum_{x \neq x', \nu} \frac{(K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x'))^2}{K_\nu(x', x) + K_\nu(x, x')} \tag{3.154}$$

と計算される [第 2 の等号を本稿次節で確認]。不等式 (3.137) を用いて最右辺を上から押さえると

$$f_{\theta=0} \leq \frac{\tau}{2} \dot{\sigma} = \frac{\sigma}{2} \tag{3.155}$$

を得る [第 2 の等号では仮定より式 (3.135) の $\dot{\sigma}$ が時間に依らないことを考慮した]。最後にこれを式 (3.147') と組合せると、

$$\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle \frac{\sigma}{2} \geq \langle \hat{J}_D \rangle^2, \quad \therefore \sigma \geq 2 \frac{\langle \hat{J}_D \rangle^2}{\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle} : (3.131)$$

が得られる。

3.6.4 節について

■「ここから…… $P_\theta(x) = P(x)$ であり、…… $J_{\nu, \theta}(x'|x) = (1 + \theta)J_\nu(x'|x)$ が成り立つ」(p.87 下から 3,2 行目) について 遷移レート $R_{\nu, \theta}(x'|x)$ に対しても

$$K_{\nu, \theta}(x', x) = R_{\nu, \theta}(x'|x)P_\theta(x) = R_\nu(x'|x)(1 + \theta Z_\nu(x', x))P_\theta(x)$$

を定義すると、マスター方程式 (3.80) より定常分布 $P_\theta(x)$ は

$$\sum_{x(\neq x'), \nu} J_{\nu, \theta}(x'|x) = \sum_{x(\neq x'), \nu} [K_{\nu, \theta}(x', x) - K_{\nu, \theta}(x, x')] = 0$$

を満たす。ところが

$$\begin{aligned}
J_{\nu, \theta}(x'|x) &= K_{\nu, \theta}(x', x) - K_{\nu, \theta}(x, x') \\
&= [R_\nu(x'|x)P_\theta(x) - R_\nu(x|x')P_\theta(x')] + \theta[R_\nu(x'|x)P_\theta(x)Z_\nu(x', x) - R_\nu(x|x')P_\theta(x')Z_\nu(x, x')] \\
&= [K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')]_{P=P_\theta} + \theta[K_\nu(x', x)Z_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')Z_\nu(x, x')]_{P=P_\theta} \\
&= (1 + \theta)[K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x')]_{P=P_\theta} \quad (\because \text{式 (3.148)}) \\
&= (1 + \theta)J_\nu(x'|x)_{P=P_\theta}
\end{aligned}$$

なので、 $P_\theta(x)$ は $\theta = 0$ での定常分布 $P(x)$ が満たす式

$$\sum_{x(\neq x'), \nu} J_\nu(x'|x) = 0$$

の解でもある。よって $P_\theta(x) = P(x)$ であり、これを上式に代入すると

$$J_{\nu, \theta}(x'|x) = (1 + \theta)J_\nu(x'|x)$$

が得られる。

■式 (3.154) 第 2 の等号の確認 経路確率 $P[\mathbf{x}_\tau]$ による平均 $\langle \dots \rangle$ も、 $Z_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})^2$ が時刻 t_k における遷移 $x_{k-1} \rightarrow x_k$ にのみ関係しているの、その確率 $R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1})P(x_k)dt = K_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})dt$ を用いて

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^K \langle Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})^2 \rangle &= \sum_{k=1}^K \sum_{x, x'(\neq x), \nu} K_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})dt \cdot Z_{\nu_k}(x_k, x_{k-1})^2 \\ &= \sum_{k=1}^K dt \sum_{x, x'(\neq x), \nu} K_\nu(x', x)Z_\nu(x', x)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K dt \sum_{x, x'(\neq x), \nu} \{K_\nu(x', x)Z_\nu(x', x)^2 + (x \leftrightarrow x')\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K dt \sum_{x, x'(\neq x), \nu} (K_\nu(x', x) + K_\nu(x, x'))Z_\nu(x', x)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K dt \sum_{x, x'(\neq x), \nu} \frac{(K_\nu(x', x) - K_\nu(x, x'))^2}{K_\nu(x', x) + K_\nu(x, x')} \end{aligned}$$

と計算すれば良い。ここで 3.4.3 節のノートで $\langle \hat{Q}_\nu \rangle = \int_0^\tau \dot{Q}_\nu(t)dt$ を示したときと同様に、 dt 刻みで各時刻 t_k を設定すれば $\sum_k dt \rightarrow \int_0^\tau dt = \tau$ として良いから、式 (3.154) の最右辺に到達する。

3.6.5 熱力学的速度制限

Markov ジャンプ過程において、初期分布 $P(x, 0)$ から終分布 $P(x, \tau)$ ($\tau > 0$) への変化の「大きさ」

$$L \equiv \sum_x |P(x, \tau) - P(x, 0)|$$

を定義し、また [3.6.2 節と同様の表記で]

$$\bar{\Delta}_1 \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \Delta_1, \quad \Delta_1 \equiv \sum_{x' \neq x, \nu} K_\nu(x', x; t)$$

と書くと、不等式

$$\frac{L^2}{2\bar{\Delta}_1\sigma} \leq \tau \tag{3.157}$$

が成立する。これは熱力学的速度制限と呼ばれ、「与えられた大きさ L だけ分布が変化するために要する時間 τ の下限は、エントロピー生成に反比例する」ことを意味する。[教科書では 2.5 節末尾で予告していたように、エントロピー生成を $\sigma \rightarrow 0$ とするには無限時間 $\tau \rightarrow \infty$ を要する (パワー $P \rightarrow 0$ に対応。)] 熱力学的速度制限 (3.157) は熱力学的不確定性関係 (3.141) と類似しており、実際、式 (3.141) と似た方法で証明できる。

■熱力学的速度制限 (3.157) の証明 まず式 (3.138) の箇所と同様に

$$\begin{aligned}
2\Delta_1\dot{\sigma} &\geq 2\Delta_1\dot{\sigma} = 2 \left(\sum_{x' \neq x, \nu} K_\nu(x', x; t) \right) \left(\sum_{x' \neq x, \nu} \frac{(K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t))^2}{K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)} \right) \quad (\because \text{式 (3.137)}) \\
&= \left(\sum_{x' \neq x, \nu} (K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)) \right) \left(\sum_{x' \neq x, \nu} \frac{(K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t))^2}{K_\nu(x', x; t) + K_\nu(x, x'; t)} \right) \\
&\geq \left(\sum_{x' \neq x, \nu} |K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t)| \right)^2 \quad (\because \text{Cauchy-Schwarz の不等式}) \\
&\geq \left(\sum_{x'} \left| \sum_{x(\neq x'), \nu} (K_\nu(x', x; t) - K_\nu(x, x'; t)) \right| \right)^2 \\
&= \left(\sum_{x'} \left| \frac{\partial P(x', t)}{\partial t} \right| \right)^2 \quad (\because \text{マスター方程式 (3.80)}) \tag{3.158}
\end{aligned}$$

とする [途中計算を大幅に補足した]. この式の平方根をとって時間積分すると

$$\int_0^\tau dt \sqrt{2\Delta_1\dot{\sigma}} \geq \int_0^\tau dt \sum_{x'} \left| \frac{\partial P(x', t)}{\partial t} \right|.$$

ところが左辺について, 再び積分についての Cauchy-Schwarz の不等式を用いると

$$\int_0^\tau dt \sqrt{2\Delta_1\dot{\sigma}} \leq \sqrt{\left(\int_0^\tau dt 2\Delta_1 \right) \left(\int_0^\tau dt \dot{\sigma} \right)} = \sqrt{2\tau \bar{\Delta}_1 \sigma} \tag{3.159}$$

となる. また右辺について

$$\int_0^\tau dt \sum_{x'} \left| \frac{\partial P(x', t)}{\partial t} \right| \geq \sum_{x'} \left| \int_0^\tau dt \frac{\partial P(x', t)}{\partial t} \right| = L \tag{3.160}$$

なので, $\sqrt{2\tau \bar{\Delta}_1 \sigma} \geq L$ が見出される. 両辺を平方して整理すると, 式 (3.157) を得る.

第 4 章 情報熱力学

序文を引用する：

本章では情報熱力学の現代的な理論について詳しく議論する。特に、情報と熱力学量を対等に扱う形に一般化された熱力学第二法則を導出する。そこからフィードバックによって取り出せる仕事や、測定に要する仕事の原理的な限界を明らかにする。また、マクスウェルのデーモンのパラドックスがいかに解決されるかを明確にする。また、生体情報処理と関連の深い「自律的なマクスウェルのデーモン」についても議論する。

なお、本章では相互情報量についての基礎知識が前提となるので、なじみのない読者は先に A.2 節をご覧ください。

4.1 フィードバックと第二法則

序文を引用する：

本節では、マクスウェルのデーモンがフィードバックによって取り出せる仕事量の上限を明らかにし、そのエントロピー収支について考察する。特に、相互情報量を含んだ形に一般化された熱力学第二法則 (4.11) を導出することを目標とする。

4.1.1 シラード・エンジン再訪

1.3 節で紹介した Szilard エンジンを再考する。「(iii) 測定 + (iv) フィードバック」においてシステムは、粒子入りの箱が左にある場合 ($x = 0$ で表す) と、右にある場合 ($x = 1$ で表す) から成る 2 状態系と見なせる。

古典系では理想的には、測定の系に対する反作用を無視できる。すなわち測定後の確率分布 $P(x)$ は測定前と変わらず $P(0) = P(1) = 1/2$ として良い。したがって測定では Shannon エントロピーは $S(X) = \ln 2$ のまま変化しない。他方、フィードバック後には箱は必ず左側にあるので、 $P(0) = 1$ 、 $\therefore S(X) = 0$ となる。このように Shannon エントロピー $S(X)$ は、フィードバックをしてはじめて $\ln 2$ だけ減少する。

しかしながら直観的には [デーモンが粒子の位置情報を得るのは測定の際であり、それ故] 系のエントロピーは測定の過程において減るはずだと考えられる。この直観に対応するのは、条件つきエントロピー $S(X|Y)$ であることを説明する (Y は測定結果、その値は $y = 0, 1$)。ここでは測定誤差がないため、条件つき確率分布は $P(x|y) = \delta_{xy}$ であり、条件つき Shannon エントロピー (A.13) は

$$S(X|y) \equiv - \sum_{x=0,1} P(x|y) \ln P(x|y) = 0 \quad (y = 0, 1)$$

となる。その平均 (A.14) もまた

$$S(X|Y) \equiv \sum_{y=0,1} P(y) S(X|y) = 0$$

である。よって系の状態と測定結果の間の相互情報量 (A.19):

$$I(X : Y) = S(X) - S(X|Y)$$

は、測定後では $I(X : Y) = \ln 2$ となる。[これは二値対称通信路の相互情報量 (A.25) で、誤り確率を $\varepsilon = 0$ とおいた結果に当たる。他方、測定前では測定結果 y は状態 x と無関係な変数であると考えれば、 $I(X : Y) = 0$ となる (式 (A.20) の等号成立条件を見よ)。実際、測定前に系の状態と測定結果の共有する情報がゼロであるのは理に適っている。よって測定前の条件つき Shannon エントロピーは $S(X|Y) = S(X) - I(X : Y) = \ln 2$ である。] すると $S(X|Y)$ は測定の前後で $\ln 2$ から 0 に減少していることになる。[実際、相互情報量 $I(X : Y) = S(X) - S(X|Y)$ は Y についての情報を得る (条件づけを行う) ことによる、Shannon 情報量の減少を定量化していることを思い出そう (A.2.2 節)。さらに測定後のシステムに対する操作は、測定には関係しないから、フィードバック後も $S(X|Y)$ の値は変わらない。以上より] 各種エントロピーの変化は表 1 のようにまとめられる。

表 1 Szilard エンジンのエントロピー収支. 式 (A.19): $I(X : Y) = S(X) - S(X|Y)$ に注意.

	$S(X)$	$S(X Y)$	$I(X : Y)$
測定前	$\ln 2$	$\ln 2$	0
測定後	$\ln 2$	0	$\ln 2$
フィードバック後	0	0	0

4.1.1 節について

■「条件なしの分布 $P(x)$ は……(すなわち $\sum_y P(x|y)P(y) = P(x)$) であり、……変化していない」(p.92 下 2 行) について $P(y=0) = P(y=1) = 1/2$ による。この状況設定の下で $P(y)$ も自動的に一様分布となることは、A.2.2 節のノートで確認してある。

4.1.2 情報熱力学の第二法則

次に逆温度 β の熱浴に接した一般のシステム X に対して、デーモンが測定結果 y に応じたフィードバックを行うことで取り出せる仕事量を考える。フィードバックでは測定後の時刻 t における操作パラメータが、 $\lambda(t; y)$ のように測定結果 y に依存する。

初期時刻に測定を行うものとし、システムの初期分布を $P(x)$ とする。ある結果 y を得たという条件の下で実際の状態が x である確率は、Bayes (ベイズ) の定理

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} \quad (4.2)$$

[式 (A.12) と等価] で与えられ、測定誤差がない場合には右辺において $P(y|x) = \delta_{xy}$ となる。

システムの終状態を X' 、その値を x' で表そう [他方 X は測定時 (初期時刻) のシステム]。

フィードバックでは与えられた測定結果 y に対し操作プロトコル $\lambda_\tau(y)$ [3.1.1 節の表記を踏襲] が (したがって吸熱 $Q(y)$ が) 一意的に決まるため、各々の y での操作ごとに [式 (2.25) の形の] 第二法則

$$S(X'|y) - S(X|y) \geq \beta Q(y) \quad (4.3)$$

が成り立つ。これを y について平均すると、 $Q \equiv \sum_y P(y)Q(y)$ として

$$\sigma(X) \equiv S(X') - S(X) - \beta Q \geq -(I(X : Y) - I(X' : Y)) \quad (4.5)$$

と書き換えられる.

上式 (4.5) の導出 式 (4.3) の両辺を y で平均すると $S(X'|Y) - S(X|Y) \geq \beta Q$ であり, ここに $S(X|Y) = S(X) - I(X:Y)$, etc. を代入すると

$$\{S(X') - I(X':Y)\} - \{S(X) - I(X:Y)\} \geq \beta Q$$

となるので, 式 (4.5) を得る (4.3 節で手堅く再導出).

上式 (4.5) において右辺の差 $\Delta I \equiv I(X:Y) - I(X':Y)$ は, フィードバックでの相互情報量の減少量 (使われた相互情報量 (の上限)) を表しており, 式 (4.5) はフィードバックがある場合のエントロピー生成 $\sigma(X)$ が非負とは限らず, $-\Delta I$ まで負になり得ることを意味している. ここで相互情報量はシステムのエントロピーを減らす「リソース」と解釈される. なお $I(X':Y) \geq 0$ なので [式 (A.20)], 式 (4.5) の評価をゆるめた関係

$$\sigma(X) \geq -I(X:Y) \quad (4.6)$$

も成り立つ. ここで右辺は測定で得た相互情報量だけで表されている.

システムの始・終状態の平均エネルギー $E(X), E(X')$ (y についても平均したもの^{*10}) に対して非平衡自由エネルギー

$$F(X) \equiv E(X) - \beta^{-1}S(X), \quad F(X') \equiv E(X') - \beta^{-1}S(X')$$

を定義すると, 式 (4.5) は仕事 W に対する条件

$$W \geq F(X') - F(X) - \beta^{-1}(I(X:Y) - I(X':Y)) \quad (4.7)$$

に書き換えられる.

上式 (4.7) の導出 [式 (2.29) の導出と同様,]

$$\begin{aligned} -(I(X:Y) - I(X':Y)) &\leq S(X') - S(X) - \beta Q \\ &= S(X') - S(X) - \beta\{E(X') - E(X) - W\} \quad (\text{第一法則}) \\ &= \{S(X') - \beta E(X')\} - \{S(X) - \beta E(X)\} + \beta W \\ &= \beta\{-F(X') + F(X) + W\} \end{aligned}$$

とすれば良い.

上式 (4.7) は [式 (2.29): $W \geq \Delta F$ と比べると, フィードバックがある場合の新たな特徴として, ΔI に関する付加的な項が現れており], システムから取り出せる仕事 $W_{\text{ext}} = -W$ の上限に対する制約

$$W_{\text{ext}} \leq -(F(X') - F(X)) + \beta^{-1}(I(X:Y) - I(X':Y)) \quad (4.9)$$

を与える.

^{*10} すぐ後の p.96 にあからさまに書いてあるように,

$$E(X') = \sum_{x',y} P(x',y)E'_{x'}(y) = \sum_{x',y} P(x'|y)P(y)E'_{x'}(y) = \sum_y P(y) \left(\sum_{x'} P(x'|y)E'_{x'}(y) \right) = \sum_y P(y)E(X'|y).$$

note Szilard エンジンのサイクル全体では $F(X') = F(X)$ および

$$W_{\text{ext}} = k_B T \ln 2, \quad \Delta I = \ln 2$$

より式 (4.9) の等号が成立している (1.3 節と p.110, 1.8,9). したがって元の式 (4.5) でも等号が成立しているはずである. 測定後からフィードバック直後までのみに注目すれば, 式 (4.5) の等号が成立していることは

$$\Delta S = S(X') - S(X) = -\ln 2, \quad \Delta I = \ln 2, \quad Q = 0$$

から直接確かめられる. ここではフィードバックに注目しているので, 等温膨張過程の (したがってサイクル全体での) 吸熱

$$Q(X) = W_{\text{ext}} = k_B T \ln 2 (\neq 0)$$

(第一法則を考慮した) を用いてはならない.

特に初期状態がカノニカル分布 (2.5): $P_{\text{can}}(x) = e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)}$ の場合を考える. 終状態におけるエネルギー準位 $E'_{x'}(y)$ は操作パラメータ λ を通じて測定結果 y に依存する. これを用いて平衡自由エネルギー $F'_{\text{eq}}(y)$ [$= -\beta^{-1} \ln Z'(y)$] とその平均 $F'_{\text{eq}} = \sum_y P(y) F'_{\text{eq}}(y)$ を定義できる (終状態が平衡状態であるか否かに関わらず). 他方, 初期状態については $F(X) = F_{\text{eq}}$ であり, そこで平衡自由エネルギーの差を $\Delta F_{\text{eq}} \equiv F'_{\text{eq}} - F_{\text{eq}}$, 初期時刻の測定で得た相互情報量を $I \equiv I(X : Y)$ と略記すると, 上式 (4.9) から,

$$W_{\text{ext}} \leq -\Delta F_{\text{eq}} + k_B T I \quad (4.11)$$

が導かれる [もちろん $k_B T = \beta^{-1}$]. 以上の結果は情報熱力学の第二法則と呼べる.

上式 (4.11) の導出 終状態の条件つき非平衡自由エネルギーと, その y に関する平均

$$F(X'|y) \equiv E(X'|y) - \beta^{-1} S(X'|y), \quad F(X'|Y) \equiv \sum_y P(y) F(X'|y)$$

を定義すると,

$$\begin{aligned} F(X') + \beta^{-1} I(X' : Y) &\geq F(X'|Y) \quad [\text{不等号に訂正した. 式 (A.20) による}] \\ &\equiv \sum_y P(y) F(X'|y) \geq \sum_y P(y) F'_{\text{eq}}(y) \quad (\because F(X'|y) \geq F'_{\text{eq}}(y) \text{ [式 (2.32)]}) \\ &\equiv F'_{\text{eq}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

となる. そこで式 (4.9) に $F(X) = F_{\text{eq}}, I \equiv I(X : Y)$ を代入し, 上式 (4.10) を用いると

$$\begin{aligned} W_{\text{ext}} &\leq F_{\text{eq}} + \beta^{-1} I - \{F(X') + I(X' : Y)\} \\ &\leq F_{\text{eq}} + \beta^{-1} I - F'_{\text{eq}} \quad (\because \text{式 (4.10)}) \\ &\equiv -\Delta F_{\text{eq}} + k_B T I : (4.11) \end{aligned}$$

が得られる.

式 (4.11) より不等式

$$\eta \equiv \frac{W_{\text{ext}} + \Delta F_{\text{eq}}}{k_B T I} \leq 1$$

が成立し、ここで左辺の η は分母の相互情報量を「リソース」として、これを分子の仕事 (と自由エネルギー) に変換する「情報熱力学効率」と見なせる。Szilard エンジンでは

$$W_{\text{ext}} = k_B T \ln 2, \quad \Delta F_{\text{eq}} = 0, \quad I = \ln 2$$

なので、最大効率 $\eta = 1$ が達成されている。

熱浴が複数ある場合には、式 (4.5) で $\beta Q \rightarrow \sum_{\nu} \beta_{\nu} Q_{\nu}$ と置き換えた式

$$\sigma(X) \equiv S(X') - S(X) - \sum_{\nu} \beta_{\nu} Q_{\nu} \geq -(I - I')$$

が成り立つ [本稿では $I \equiv I(X : Y), I' \equiv I(X' : Y)$ と略記した]。特に 2 つの熱浴 $\nu = H, L$ の間で働くサイクルに対しては、ここから

$$W_{\text{ext}} \leq \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) Q_H + k_B T_L I \quad (4.14)$$

が導かれる。これは Carnot サイクルの情報熱機関への一般化である [I に関する付加的な項が新たな特徴]。

上式 (4.14) の導出 サイクルに対して $\Delta S \equiv S(X') - S(X) = 0$ であることに注意すると、

$$0 \leq \Delta S - \frac{Q_H}{k_B T_H} - \frac{Q_L}{k_B T_L} + (I - I'), \quad \therefore Q_L \leq -\frac{T_L}{T_H} Q_H + k_B T_L (I - I')$$

となる。これをサイクルに対する第一法則 $Q_H + Q_L - W_{\text{ext}} = 0$ と組合せると、

$$W_{\text{ext}} = Q_H + Q_L \leq \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) Q_H + k_B T_L (I - I') \leq \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) Q_H + k_B T_L I : (4.14)$$

を得る。ただし最後の不等号では式 (A.20): $I' \geq 0$ を考慮した。

一般化された Jarzynski 等式 (4.15): $\langle e^{\beta(\Delta F_{\text{eq}} - \hat{W}) - \hat{I}} \rangle = 1$ について 確率的な相互情報量の定義 $\hat{I}(x, y) \equiv \ln[P(x, y)/P(x)P(y)]$ (p.97 下から 3 行目) は式 (A.18) による。「ここから凸不等式によって、式 (4.11) が得られる」(p.97 一番下の行) について、式 (3.12) \Rightarrow 式 (3.18) と同様にすれば良い。

4.1.3 具体例：2 準位系

測定誤差のある場合に式 (4.11) の等号を達成する例として、温度 $T (= 1/k_B \beta)$ の熱浴に接した $x = 0, 1$ の 2 状態系に対する、図 11 のような操作を考える。測定結果 $y = 0, 1$ に関する条件つき確率 $P(y|x)$ を

$$P(1|0) = P(0|1) = \varepsilon, \quad P(0|0) = P(1|1) = 1 - \varepsilon$$

とすると ($0 \leq \varepsilon \leq 1$ は誤り確率)、測定結果で条件づけられた確率も

$$P(1|0) = P(0|1) = \varepsilon, \quad P(0|0) = P(1|1) = 1 - \varepsilon$$

与えられる [本稿次節で補足]。

サイクルで取り出せる仕事 W_{ext} が最大となるのは、 $P(x|y)$ がクエンチ後のエネルギー準位のカノニカル分布となっている場合、すなわち [式 (2.6) より]

$$\frac{e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = \varepsilon \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E = k_B T \ln \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (4.16)$$

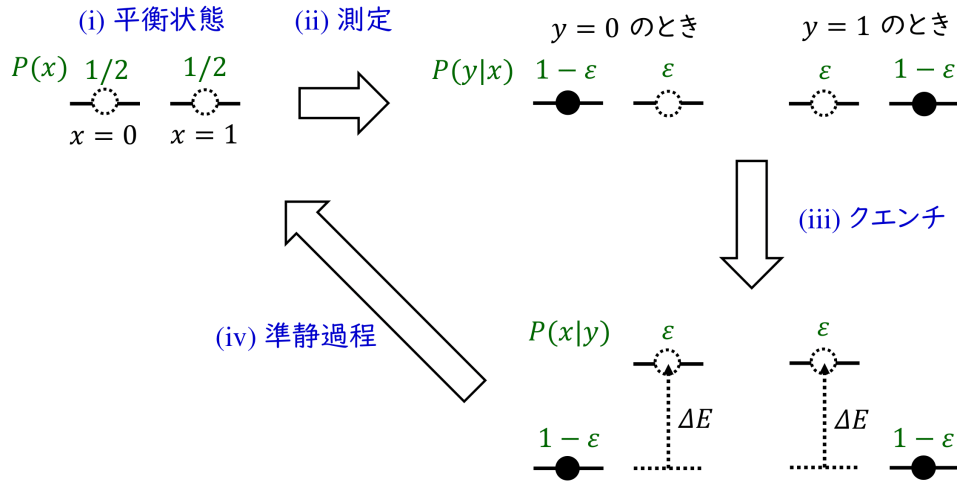


図 11 2 準位系の情報熱機関

となる場合である．[ここで測定・フィードバックがある場合にも 2.5 節の議論を適用できると仮定した．ところで仕事に寄与するのはエネルギー準位の変化する「(iii) クエンチ」と「(iv) 準静過程」だけであり，クエンチの仕事は 2.4.3 節の $W_1 = \varepsilon \Delta E$ ($p = 1 - \varepsilon$ とおいた) である．また上式 (4.16) の下で，準静過程の仕事にはカノニカル分布を利用した W_2 の式 (2.36) を適用できる．よって] このとき取り出せる仕事は

$$\begin{aligned}
 W_{\text{ext}} &= -(W_1 + W_2) = -\varepsilon \Delta E + \beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta \Delta E}} \\
 &= k_B T (\ln 2 - H(\varepsilon)) \quad (\because \text{式 (4.16), } H(\varepsilon) \equiv -\varepsilon \ln \varepsilon - (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon) : (2.35)) \\
 &= k_B T I \quad (I \text{ は測定で得た相互情報量 (A.25)})
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

となる．サイクルでは $\Delta F_{\text{eq}} = 0$ なので，式 (4.11) における等号が達成されている．

特に測定誤差 $\varepsilon = 0$ の場合，[$H(0) = 0$ より] $W_{\text{ext}} = k_B T \ln 2$ であり，また [式 (4.16) を満たすには] $\Delta E \rightarrow \infty$ としなければならない．この極限は Szilard エンジンの 2 準位系における対応物と見なせる [本稿次節で補足]．

この例では [終状態 X' は測定結果 Y によらず元の平衡状態に戻るから， X' と Y は相関を持たず]，フィードバック後の相互情報量は $I(X' : Y) = 0$ となる [意味を考えず，記号的に $X' = X$ より $I(X' : Y) = I(X : Y)$ としてはいけない]．これは測定で得た相互情報量をすべて「使い切った」ことに相当している*11．

最後に，測定で得た相互情報量のすべては使わない例を考える．簡単のために測定誤差を $\varepsilon = 0$ とする．このとき相互情報量は $I(X : Y) = \ln 2$ である．議論を確定するために測定結果を $y = 0$ とすると，状態 $x = 1$ の準位を $\Delta E = \infty$ だけクエンチしてから，これを準静的に戻すことになる．ただしここでは， $x = 1$ の確率が ε' (対応するエネルギー準位 $\Delta E'$) となった時点で準静過程を止め，次いでクエンチによりシステムを (i) の初期状態へと瞬間的に戻すことにする．このとき y で条件付けられたクエンチ直後の終状態 x' の分布 $P(x'|y)$ は， $P(0|0) = 1 - \varepsilon'$ ， $P(1|0) = \varepsilon'$ のままである．[また測定誤差 $\varepsilon = 0$ を仮定したので，測定結果 Y の分布は $P(0) = P(1) = 1/2$ である．よって] 終状態 x' と測定結果 y の相互情報量は $I(X' : Y) = \ln 2 - H(\varepsilon')$ であり，これが使われずにフィードバック後に残った情報量である．[確かにこれは $\varepsilon' \rightarrow 1/2$ ($\Delta E' \rightarrow 0$) とする

*11 測定で得た相互情報量が散逸してゼロになり，全く仕事に使われない場合も考えられることに注意せよ (p.99 脚注 8)．

とゼロになる.] 他方, 以上の全過程で取り出せる仕事は, 直接の計算により $W_{\text{ext}} = \beta^{-1}H(\varepsilon')$ と求まる [本稿次節で確認]. よって

$$W_{\text{ext}} = \beta^{-1}(I(X:Y) - I(X':Y)) \quad (4.18)$$

が成り立っていることになる. [これは消費した相互情報量がすべて仕事に変換されていることを意味している.] また終分布 $P(x') = \sum_y P(x'|y)P(y) = 1/2$ は初期分布 $P(x)$ に一致するため, $F(X) = F(X')$ となることを考えると, 上式 (4.18) では式 (4.9) の等号が達成されていることが分かる.

4.1.3 節について

■「このとき, …… $P(x|y)$ も, ……で与えられる」(4.1.3 節, l.10-12) について A.2.2 節のノートで示したように,

$$P(x = 0, 1) = \frac{1}{2} \Rightarrow P(y = 0, 1) = \frac{1}{2}$$

である. このとき Bayes の定理 (4.2) より

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} = P(y|x)$$

となる. これは図 11 の瞬間的なクエンチで確率分布が変わらないことと整合している.

■「この極限は, オリジナルのシラード・エンジンの 2 準位系における対応物であるとみなせる」(p.99, l.6,7) について

- 2 準位系での測定後の「(iii) クエンチ」を Szilard エンジンでの仕切りの挿入に対応付けられる.
 - 実際エネルギー準位を $\Delta E = \infty$ だけクエンチすることは, 粒子が隣の部屋に行けないよう無限に高いポテンシャル障壁を導入することに対応する.
 - 本来の Szilard エンジンでは仕切りを挿入してから粒子の位置の測定を行うが, ここでは全体積 V 中で粒子を泳がせておき, ある瞬間に粒子の位置を素早く測定して仕切りを入れると考えれば良い.
- 2 準位系での「(iv) 準静過程」は Szilard エンジンでの等温準静膨張に対応付けられる.
 - ここでは Szilard エンジンで粒子入りの箱を左に寄せる操作を飛ばして等温準静膨張に移る場合を考えれば良い. その場合, 教科書 p.10 の脚注 11 で見たように, 測定結果に応じて膨張の向きを変えることがフィードバックとなる.

■「以上の……取り出せる仕事は, $-W = \beta^{-1}H(\varepsilon')$ であることが直接計算でわかる」(p.100, l.14-15) について ここでは誤り確率 $\varepsilon \neq 0$ を仮定して計算を行う. 仕事 (4.17) において準静過程の仕事 (2.36) を, 積分範囲を修正した

$$W_2 = \int_{\Delta E}^{\Delta E'} \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} dE = -\beta^{-1} \ln \frac{1 + e^{-\beta \Delta E'}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}$$

に置き換え, 終状態へのクエンチの仕事 $W_3 = \varepsilon'(-\Delta E')$ の項を加える. ここで式 (4.16) の関係

$$\Delta E = k_B T \ln \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}, \quad \Delta E' = k_B T \ln \frac{1 - \varepsilon'}{\varepsilon'}, \quad \text{i.e.} \quad e^{-\beta \Delta E} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, \quad e^{-\beta \Delta E'} = \frac{\varepsilon'}{1 - \varepsilon'}$$

が成り立つことに注意すると,

$$\begin{aligned} W_{\text{ext}} &= -(W_1 + W_2 + W_3) = -\varepsilon\Delta E + \beta^{-1} \ln \frac{1 + e^{-\beta\Delta E'}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} + \varepsilon' \Delta E' \\ &= k_B T \{H(\varepsilon') - H(\varepsilon)\} \end{aligned}$$

を得る. 最右辺は Shannon エントロピーの差となっており, 期待されるように $\varepsilon' \rightarrow 1/2$ ($\Delta E' \rightarrow 0$) とすると, 式 (4.17) の値 $k_B T \{\ln 2 - H(\varepsilon)\}$ に戻る. また簡単のために $\varepsilon = 0$ とおくと, $W_{\text{ext}} = \beta^{-1} H(\varepsilon')$ となる.

4.2 測定に要する仕事

測定過程でシステムに仕事が行なわれない場合にも, デーモンに対する仕事が必要となる. そこで次に, 測定に要する仕事を考える. その際に Maxwell のデーモン Y 自身を, システム X と同じ温度 T の熱浴に接している熱力学系と考える. デーモン Y は測定結果を蓄えておく「メモリ」とも呼べる^{*12}.

4.2.1 測定過程の第二法則

測定前の

- メモリの初期状態を y_* , その確率分布を $P(y_*)$, 対応する Shannon エントロピーを $S(Y_*)$
- システムの初期状態を x , その確率分布を $P(x)$, 対応する Shannon エントロピーを $S(X)$

とする. 測定前の初期状態ではシステムとメモリの間に相関はないので,

$$P(x, y_*) = P(x)P(y_*), \quad \therefore I(X : Y_*) = 0.$$

ところで測定とは, システムの状態 x をメモリの終状態 (測定結果) y に反映させることに他ならない. そこで条件つき Shannon エントロピー $S(Y|x)$ と, 状態 x に応じたメモリの時間発展に伴う吸熱 $Q(x)$ に対して, 各 x ごとに第 2 章の第二法則

$$S(Y|x) - S(Y) \geq \beta Q(x) \quad (4.19)$$

が成り立つとする. 上式 (4.19) の x に関する平均をとると,

$$\begin{aligned} \beta Q &\leq S(Y|X) - S(Y_*) \quad \left(Q \equiv \sum_x P(x)Q(x) \right) \\ &= \{S(Y) - I(X : Y)\} - S(Y_*), \quad (\because \text{式 (A.19)}) \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\therefore \sigma(Y) \equiv S(Y) - S(Y_*) - \beta Q \geq I(X : Y) \quad (4.21)$$

を得る (4.3 節で手堅く再導出). フィードバックに対する式 (4.5),(4.6) とは対照的に, 上式 (4.21) 右辺には測定で得た相互情報量 $I(X : Y)$ が正号で入っており, したがってメモリのエントロピー生成 $\sigma(Y)$ は常に非負である. 測定は取得した情報 $I(X : Y)$ 以上のエントロピー生成 $\sigma(Y)$ をもたらす.

式 (4.21) をメモリに対する仕事 W の条件に書き換えよう. メモリの始・終状態の非平衡自由エネルギー

$$F(Y_*) \equiv E(Y_*) - \beta^{-1} S(Y_*), \quad F(Y) \equiv E(Y) - \beta^{-1} S(Y)$$

^{*12} ただし本節ではメモリの内部構造の詳細に依らない一般論を展開する. 内部構造については 4.4 節で改めて論じる (p.101 脚注 9).

(ただし $E(Y_*)$, $E(Y)$ はメモリの始・終状態の平均エネルギー) を用いて $S(Y_*)$, $S(Y)$ を消去し, 熱力学第一法則

$$E(Y) - E(Y_*) = Q + W \quad (4.22)$$

(ただし測定過程においてメモリとシステムの間エネルギーのやり取りがあれば, それは W に含める) を用いると,

$$W \geq F(Y) - F(Y_*) + \beta^{-1}I(X : Y) \quad (4.23)$$

となる. [やはりフィードバックに対する式 (4.7) と比べて, 情報量 $I(X : Y)$ は逆符号で入っている.] よって測定では, メモリの非平衡自由エネルギーの変化よりも, 相互情報量の項だけ余分な仕事が必要であることになる. ただし自由エネルギー変化はメモリの構造に依存しており [詳しい説明は教科書の式 (4.47) の段落], したがってメモリの構造を上手く調節すれば, 上式 (4.23) の右辺をゼロにできる. このため必ずしも測定に正の仕事は必要でない.

4.2.2 測定と消去のトレードオフ

メモリを繰り返し用いることを念頭に, メモリの初期化 $Y_* \rightarrow Y$ に必要な仕事 W^{erase} を考える. 初期化のプロセスは「情報の消去」とも呼ばれる^{*13}. 初期化の過程ではメモリは熱浴のみと相互作用し, システムとは相互作用しないとすると, [相互情報量の項のない式 (2.29) を適用できるので]

$$W^{\text{erase}} \geq F(Y_*) - F(Y) \quad (4.24)$$

が成り立つ. これは Landauer 原理の一般化に当たる (4.4 節). 他方, 前節の測定に要する仕事 W を改めて W^{meas} と書き, 式 (4.23), (4.24) を辺々足すと,

$$W^{\text{meas}} + W^{\text{erase}} \geq k_B T I(X : Y) \quad (4.25)$$

が得られる. ここでメモリの構造に依存する自由エネルギー変化の項が相殺したため, 上式 (4.25) は測定と消去に要する仕事の普遍的なトレードオフ関係と見なせる. 実のところ測定と消去の区別は明確ではないため, 合計の仕事に対する式 (4.25)こそ意味のある不等式だと言える.

式 (4.25) は Landauer 原理 (4.4 節) とは全く異なるものであることに注意を促しておく. 右辺の相互情報量は測定に由来する項であり, 情報 (Shannon エントロピー) の消去には関係しない.

さらにサイクルに対してシステムとメモリの全系から取り出せる仕事 $W_{\text{ext}}^{\text{tot}}$ を考える. それには式 (4.9) における, フィードバックでシステムから取り出せる仕事 W_{ext} を改めて $W_{\text{ext}}^{\text{fb}}$ と書き, 考慮する必要がある. サイクルでは $F(X) = F(X')$ なので, 式 (4.9) は終相関 $I(X' : Y)$ を落として評価をゆるめると, $W_{\text{ext}}^{\text{fb}} \leq k_B T I(X : Y)$ を与える. これと式 (4.25) を合わせると

$$W_{\text{ext}}^{\text{tot}} \equiv W_{\text{ext}}^{\text{fb}} - W^{\text{meas}} - W^{\text{erase}} \leq 0 \quad (4.26)$$

となって, Kelvin の原理が保証される (すなわち単一の熱浴からサイクルで正の仕事 $W_{\text{ext}}^{\text{tot}}$ は取り出すことはできない [1.1 節]).

^{*13} ただし初期化で消去されるのは, 実はメモリの Shannon エントロピーであって, 相互情報量ではない. 実際, 測定で得た相互情報量をフィードバックに使っても, メモリの状態が変わらなければメモリには Shannon エントロピーが残るため, メモリを初期化するには Shannon エントロピーの消去が必要である (p.103, 脚注 12).

最後にシステムが接している熱浴の温度 T_X と、メモリの接している熱浴の温度 T_Y が異なる場合を考える。このとき式 (4.9),(4.25) で温度を書き直した関係

$$W_{\text{ext}}^{\text{fb}} \leq k_B T_X I(X : Y), \quad W^{\text{meas}} + W^{\text{erase}} \geq k_B T_Y I(X : Y)$$

がそのまま成り立つので、式 (4.26) は

$$W_{\text{ext}}^{\text{tot}} \leq k_B (T_X - T_Y) I(X : Y)$$

に置き換わる。 $T_X \leq T_Y$ であれば上式は依然として $W_{\text{ext}}^{\text{tot}} \leq 0$ を含意するものの、 $T_X > T_Y$ とすると $W_{\text{ext}}^{\text{tot}} > 0$ となり得る。しかしこのとき [システムのサイクルに対して第一法則を適用すると]、高温側であるシステムの吸熱は $Q_X = W_{\text{ext}}^{\text{fb}}$ なので、熱効率 η は

$$\eta \equiv \frac{W_{\text{ext}}^{\text{fb}} - W^{\text{meas}} - W^{\text{erase}}}{Q_X} = 1 - \frac{W^{\text{meas}} + W^{\text{erase}}}{W_{\text{ext}}^{\text{fb}}} \leq 1 - \frac{k_B T_Y I(X : Y)}{k_B T_X I(X : Y)} = 1 - \frac{T_Y}{T_X} \quad (4.27)$$

を満たす。最右辺は Carnot 限界となっており、上式 (4.27) の結果はやはり第二法則と整合している。

4.2.3 具体例：2 準位系

$x = 0, 1$ の 2 状態 (確率 $P(x) = 1/2$ ずつ) を持つシステムを測定するメモリもまた、温度 T の熱浴に接した $y = 0, 1$ の 2 準位系である場合を考える。図 12 に示す操作を利用して測定結果を記録するとき、(ii) は準静過程なので

$$\varepsilon = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} \quad (\text{カノニカル分布})$$

が成り立っており、これは (iii) のクエンチ後の条件つき確率 $P(y|x)$ における、誤り確率 $P(1|0) = \varepsilon$ となる。このとき相互情報量は $I(X : Y) = \ln 2 - H(\varepsilon)$ であり [式 (A.25)]、また測定でメモリに要する仕事は、直接の計算で

$$W = \beta^{-1} I(X : Y) \quad (4.28)$$

と求まる [本稿次節で確認]。条件つき確率 $P(y|x)$ は初期分布とは異なるものの、その $x = 0, 1$ に関する平均

$$P(y) = \sum_{x=0,1} P(x|y)P(x) = \frac{1-\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \quad (y = 0, 1)$$

は初期分布 $P(y_*)$ に戻っているので、 $F(Y_*) = F(Y)$ である。よって上式 (4.28) は、測定の仕事に対する条件 (4.23) における等号を達成している。また $P(y) = P(y_*)$ より、図 12 のプロセスには消去も含まれていると見なせる^{*14}。よって上式 (4.28) は、測定と消去を合わせた仕事に対する条件 (4.25) における等号も達成していると見なせる。

なお図 12 の測定過程と図 11 のフィードバック過程 (ii) \rightarrow (iii) \rightarrow (iv) \rightarrow (i) は、「システム」と「メモリ」という立場の違いを除けば、互いに時間反転の関係にあることが分かる。時間反転が存在するのは、いずれも第二法則の等号が成立する可逆なプロセスだからである [2.5 節]。

^{*14} 厳密にはメモリを初期化するには、条件つき確率 $P(y|x)$ そのものを $1/2$ ずつに緩和させなければならない。ただし緩和過程は [エネルギー準位の変化を伴わないので] 仕事を必要としないから、緩和過程を含めても式 (4.28) は変わらない (p.106 脚注 13 前半)。

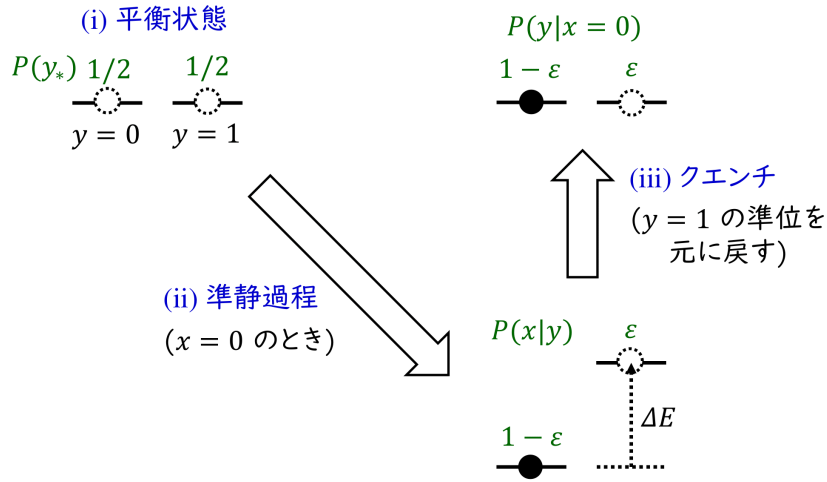


図 12 2 準位系のメモリによる測定. システムの状態が $x = 1$ であれば, 左右を逆転した操作を行う.

4.2.3 節について

■測定でメモリに要する仕事 (4.28) の導出 (ii) の準静過程における仕事は, 式 (2.36) と逆符号の

$$W_{(ii)} = \int_0^{\Delta E} \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} dE = \beta^{-1} \ln \frac{2}{1 + e^{-\beta \Delta E}} = \beta^{-1} \ln \{2(1 - \varepsilon)\},$$

(iii) のクエンチにおける仕事は

$$W_{(iii)} = \varepsilon(-\Delta E) = -\beta^{-1} \ln \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

であり (式 (4.16) を用いた), これらを足すと式 (4.28) が得られる.

4.1 節と 4.2 節の一般論のまとめ

- システム X (温度 $T_X (= 1/k_B \beta_X)$ の熱浴と接触)

初期分布 x から, 測定結果 y に応じたフィードバックで終状態 x' になる.

測定結果 y に応じたフィードバックごとの第二法則 (4.3): $S(X'|y) - S(X|y) \geq \beta_X Q_X(y)$

↓

システムのエントロピー生成 (4.5):

$$\sigma(X) \equiv S(X') - S(X) - \beta_X Q_X \geq -(I(X : Y) - I(X' : Y)),$$

あるいは等価的に, フィードバックでシステムから取り出した仕事 (4.9):

$$W_{\text{ext}}^{\text{fb}} \leq -(F(X') - F(X)) + k_B T_X (I(X : Y) - I(X' : Y)).$$

- メモリ (デーモン) Y (温度 $T_Y (= 1/k_B \beta_Y)$ の熱浴と接触)

初期分布 y_* から, x に応じた終状態 (測定結果) y になる.

状態 x ごとの第二法則 (4.19): $S(Y|x) - S(Y) \geq \beta_Y Q_Y(x)$

↓

メモリのエントロピー生成 (4.21):

$$\sigma(Y) \equiv S(Y) - S(Y_*) - \beta_Y Q_Y \geq I(X : Y),$$

あるいは等価的に, 測定でメモリにした仕事 (4.23):

$$W^{\text{meas}} \leq F(Y) - F(Y_*) + k_B T_Y I(X : Y).$$

- 熱浴 (温度 T_Y) のみとの相互作用を通じたメモリの初期化 $Y \rightarrow Y_*$ で, メモリにした仕事 (4.24):

$$W^{\text{erase}} \geq F(Y_*) - F(Y).$$

システムとメモリの全系から取り出せる仕事は $W_{\text{ext}}^{\text{tot}} \equiv W_{\text{ext}}^{\text{fb}} - W^{\text{meas}} - W^{\text{erase}}$ であり, 以上よりサイクル ($F(X) = F(X')$) に対して第二法則が再現される:

- 単一の熱浴 ($T_X = T_Y$) に対して, Kelvin の原理 (4.26): $W_{\text{ext}} \leq 0$ が成り立つ.
- $T_X > T_Y$ のとき, 高温側であるシステムの吸熱は $Q_X = W_{\text{ext}}^{\text{fb}}$ であり, 式 (4.27):

$$\text{熱効率 } \eta \equiv \frac{W_{\text{ext}}^{\text{tot}}}{Q_X} \leq 1 - \frac{T_Y}{T_X} : \text{Carnot 効率}$$

が成り立つ.

4.3 情報交換における第二法則

ここで一般に, 逆温度 β の熱浴に接した2つの系 X, Y の間の情報交換を考え, 各々の初期状態を x, y とする. また初めの相互情報量を $I(X : Y)$ とする. その後の時間発展において Y の状態 y は変化しないものの, X は Y の影響を受けながら (つまり状態 y に依存した) 時間発展をし, 終状態 x' になるとしよう. 時間発展した後の X を X' と書き, そのときの Y との相互情報量を $I(X' : Y)$ とする (以上, 図 13 を参照). 特に

- フィードバックの場合, X はシステム, Y はメモリにあたる.
- 測定の場合, X はメモリ, Y はシステムにあたる (ただし初期の相関 $I(X : Y) = 0$).

さて, 全系 XY のエントロピー生成 $\sigma(X, Y)$ に対して, 第二法則が成り立つ:

$$0 \leq \sigma(X, Y) \equiv S(X', Y) - S(X, Y) - \beta Q \quad (4.29-30)$$

$$= \{S(X') \pm S(Y) - I(X' : Y)\} - \{S(X) \pm S(Y) - I(X : Y)\} - \beta Q \quad (\because \text{式 (A.17)})$$

$$= \sigma(X) - \{I(X' : Y) - I(X : Y)\}. \quad (4.33)$$

ただし最後の等号では, 式 (4.5), (4.21) と同様に X についての「エントロピー生成」

$$\sigma(X) \equiv S(X') - S(X) - \beta Q \quad (4.31)$$

を定義した. その際, Y が時間発展していないため, 全系 XY の吸熱 Q を X の吸熱と見なせることを踏まえた. よって第二法則は

$$\sigma(X) \geq I(X' : Y) - I(X : Y) \quad (4.34)$$

と書き換えられる.

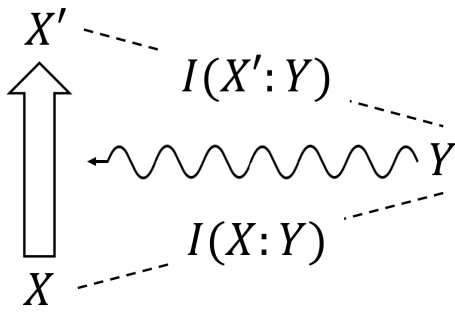


図 13 一般的な情報交換過程の模式図

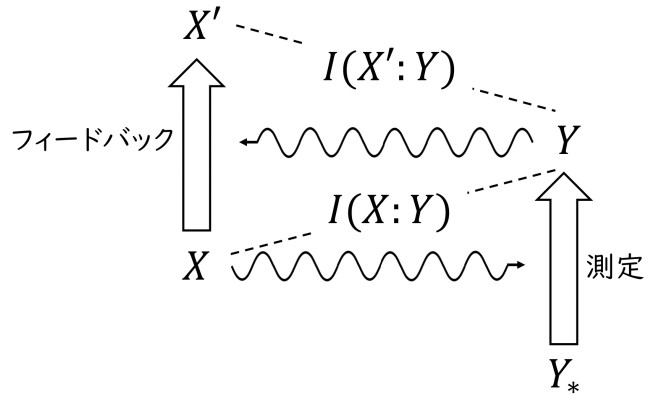


図 14 測定とフィードバックの模式図

フィードバックの第二法則 (4.5) および測定の第二法則 (4.21) は、式 (4.34) の特別な場合である。すなわち、4.1 節と 4.2 節でそれぞれ (条件つきエントロピーに基づいて) 導いたフィードバックと測定についての第二法則が、図 4.4 [本稿の図 13] の全系の第二法則 (4.30) から再導出できたことになる。言い換えれば、システムとメモリの両方を含む全系のエントロピー生成と第二法則を考え、そこから相互情報量の寄与を分離してやれば、フィードバックや測定の第二法則そのものになっていたわけである。(pp.109–110)

熱力学的可逆性の条件は全系のエントロピー生成が $\sigma(X, Y) = 0$ となること、したがって式 (4.9) の等号が成立することであって、 $\sigma(X) = 0$ ではない。

測定とフィードバックを組合せたプロセスは図 14 のように表され、測定での Y の吸熱を $Q(Y)$ 、フィードバックでの X の吸熱を $Q(X)$ とすると、プロセス全体のエントロピー生成は

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{tot}}(X, Y) &\equiv S(X', Y) - S(X, Y_*) - \beta(Q(X) + Q(Y)) \\ &= [S(X', Y) - S(X, Y) - \beta Q(X)] + [S(X, Y) - S(X, Y_*) - \beta Q(Y)] \\ &\equiv \sigma^{\text{fb}}(X, Y) + \sigma^{\text{meas}}(X, Y) \end{aligned} \quad (4.35)$$

と分解できる。

本節では [デーモン (メモリ) も熱力学系と考え]、全系のエントロピー生成 $\sigma(X, Y)$ が非負であることから出発した。ところが、ここから式 (4.33):

$$\sigma(X, Y) = \sigma(X) - \{I(X' : Y) - I(X : Y)\}$$

のように相互情報量の寄与を分離し、「システムのエントロピー生成」 $\sigma(X)$ だけに注目すると、 $\sigma(X) < 0$ となり得るため、見かけ上、第二法則が破れることになる。

4.2 節では、測定と消去の仕事がフィードバックの仕事打ち消す、という形で「マクスウェルのデーモンのパラドックスの解決」を考えたが、実は仕事を考えるまでもなく、[そして初期化 (情報消去) を考えずとも、] フィードバックのプロセス単独で、すでにデーモンと第二法則はコンシステントだったわけである。これによって、デーモンと第二法則の整合性は完全に理解されたと言ってよいだろう (4.4 節の末尾の丸囲み記事 [コラム] も参照)。(p.111)

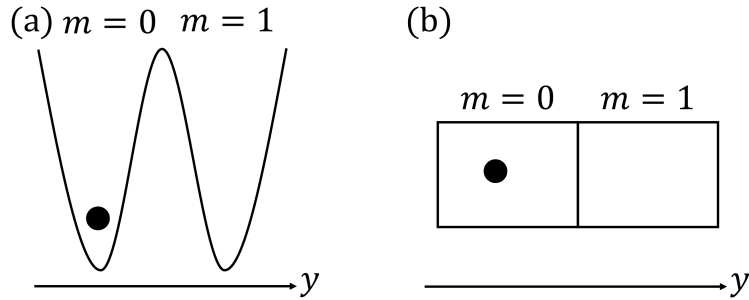


図 15 対称メモリの模式図. (a) 二重井戸モデル. (b) 箱のモデル.

4.4 メモリの構造

序文を引用する：

次に、マクスウェルのデーモンの測定結果を蓄えるメモリについて、その詳細な内部構造を考えよう [文献略]. 特に、情報消去（メモリの初期化）についてのランダウア原理に着目し、その一般化についても述べる. 本節の焦点は、メモリの物理的自由度を、論理自由度（測定結果を直接書き込む自由度）と、それ以外の内部自由度に分けるという考え方である. この観点から、熱力学的可逆性と論理的可逆性の関連にも触れる. なお、以下ではメモリは温度 $T(= (k_B\beta)^{-1})$ の熱浴に接しているとする.

4.4.1 ランダウア原理

[既に 4.2.2 節の脚注 (教科書 p.103 脚注 12) で触れたように、] 初期化 (情報消去) で捨てられるのはメモリの蓄えていた Shannon 情報量である. さて、“0” か “1” の情報を蓄えられるメモリを考えると、“0” の確率を p として、蓄えられている Shannon 情報量は $H(p)$ である. 情報消去とは、これを確率 1 で「標準状態」 (“0” とする) にすることであり、消去後の Shannon 情報量は 0 になる. すると第二法則 (2.25) [消去に対する式 (4.24) と等価] により、消去では

$$-Q \geq k_B T H(p) \quad (4.36)$$

を満たす放熱 ($-Q$) が伴うことになる. さらに消去の前後でメモリのエネルギーが変化しなければ、メモリに対する仕事

$$W \geq k_B T H(p) \quad (4.37)$$

が必要となる. 上式 (4.36),(4.37) が伝統的な **Landauer 原理** である.

ところでメモリが情報を安定的に蓄えられるためには、普段は “0” と “1” の間の遷移を禁止しておく必要がある. そこでポテンシャル障壁で隔てられた、図 15(a) のような二重井戸の形状のポテンシャル $V(y)$ をメモリに用いる. メモリは粒子が左の井戸に入っているとき情報 “0” を、右の井戸に入っているとき情報 “1” を蓄えていると見なす. ここでは測定結果は粒子の位置 y (連続変数) そのものではなく、 $m = 0, 1$ に対応すると考え、 m を「論理状態」と呼ぶ. ポテンシャル障壁が $k_B T$ よりも十分高ければ、論理状態は熱ゆらぎで変化しない. なお二重井戸ポテンシャルは、図 15(b) のような等価な箱のモデルに簡略化して考えると便利である (Szilard エンジンの場合と違い、ここではシステムでなくメモリを箱で表していることに注意).

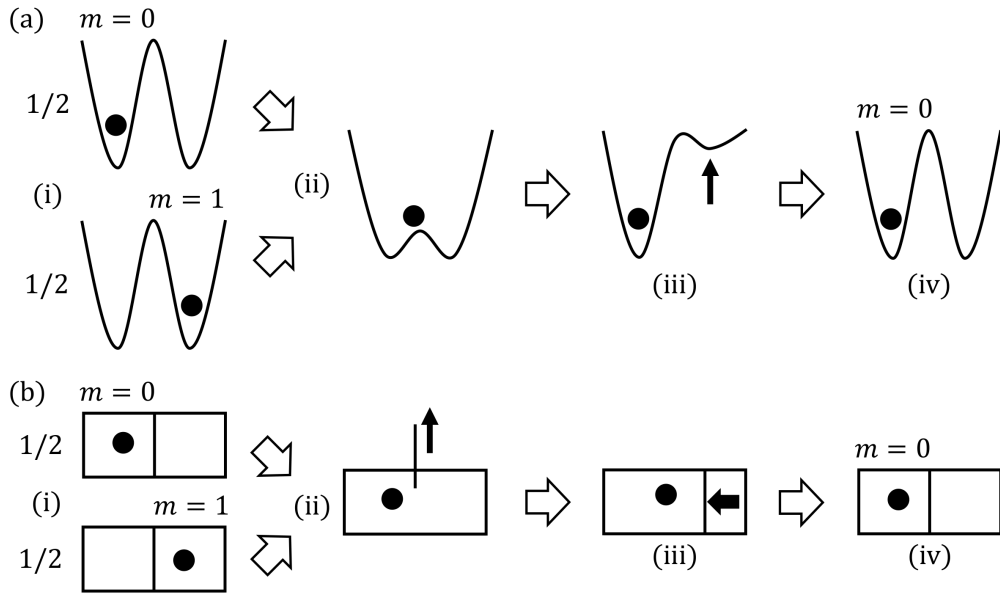


図 16 対称メモリによる情報消去の模式図. 初期分布は等確率 $(1/2, 1/2)$ としている. (a) 二重井戸モデル. (b) 箱のモデル.

ここでは 4.2 節では考慮しなかったメモリの内部構造まで考え, その論理状態を「標準状態」“0”に戻すことを情報消去と呼ぶ. 我々のメモリに対して, そのような情報消去の典型的なプロトコルを図 16 に示す (初期状態 $m = 0, 1$ の確率が $1/2$ ずつの場合を想定). ここでメモリの Shannon 情報量は $H(1/2) = \ln 2$ から 0 へと消去されている. 他方すべてのプロセスを準静的に行えば, 1 粒子理想気体の状態方程式より, 消去の過程で熱浴に放出される熱と, 必要な仕事はいずれも $k_B T \ln 2$ となる [本稿次節で確認]. よって Landauer 原理 (4.36),(4.37) の等号が成立する.

さらに最初 $m = 0$ の確率 p , $m = 1$ の確率 $1 - p$ で情報を蓄えているメモリに対して, 消去のプロトコルを図 17(a) に示す ($0 < p < 1$, 仕切りの移動は準静的に行う). (ii) の過程で箱の左右の体積比を $p : (1 - p)$ にしているため, 図 17(b) の逆過程で仕切りを挿入する際, 左右の粒子の存在確率が $p : (1 - p)$ になる (教科書 4.4.2 節). $p = 1/2$ の場合と同様に, Landauer 原理 (4.36),(4.37) の等号が成立していることを確かめられる [本稿次節で確認].

4.4.1 節について

■「……仕事を……状態方程式を用いて計算すると, $k_B T H(p)$ ……ランダウア原理……の等号が成立している」(最終段落)について 箱全体の体積を V_0 とおくと, 初期状態 $m = 0, 1$ に応じた経路ごとに要する仕事はそれぞれ, 1 粒子理想気体の状態方程式より

$$W^{(m=0)} = -k_B T \left(\int_{V_0/2}^{pV_0} \frac{dV}{V} + \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} \right) = -k_B T \ln p,$$

$$W^{(m=1)} = -k_B T \left(\int_{V_0/2}^{(1-p)V_0} \frac{dV}{V} + \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} \right) = -k_B T \ln(1 - p)$$

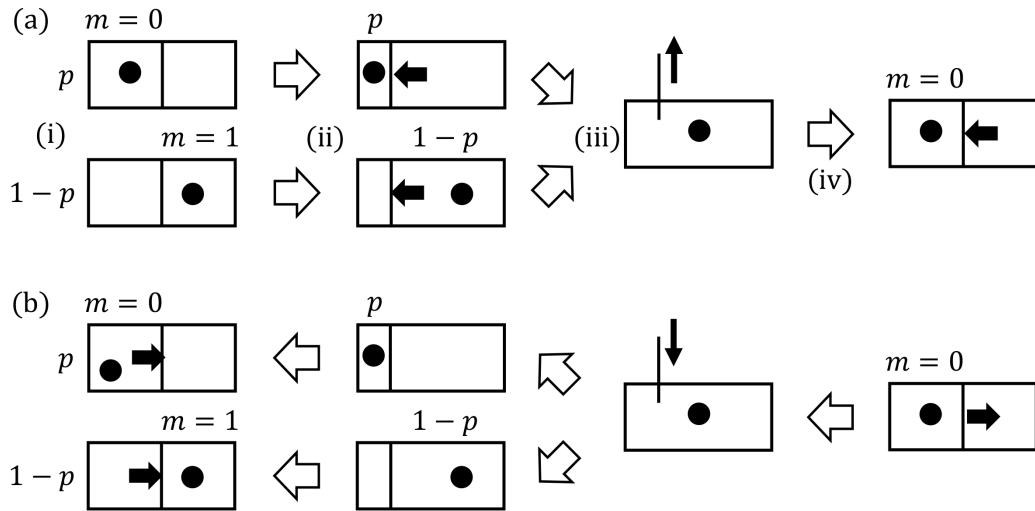


図 17 (a) 対称メモリによる情報消去の模式図．初期分布が $(p, 1-p)$ であり，熱力学的に可逆なプロセスである．(b) (a) のプロセスの逆過程．

と計算される．よってこれらのアンサンブル平均は

$$W = pW^{(m=0)} + (1-p)W^{(m=1)} = k_B T H(p)$$

であり，また第一法則より放熱は $(-Q) = W$ である．他方，Shannon 情報量は $H(p)$ から 0 へと消去されているため，確かに Landauer 原理 (4.36),(4.37) の等号が成立している．以上は $p = 1/2$ の場合の確認を含んでいる．

4.4.2 論理的可逆性と熱力学的可逆性

情報消去は終状態 $m = 0$ から初期状態 $m = 0, 1$ が一意に決まらないという意味で，「論理的に不可逆」と言われる．ただし Landauer 原理 (4.36) の等号が成り立つ場合には，エントロピー生成はゼロであり [元の式 (2.25) の等号が成立]，消去は熱力学的に可逆である．このように論理的 (不) 可逆性と熱力学的 (不) 可逆性は，全く異なる概念であることに注意する．実際，図 17(a) の準静的なプロトコルは可逆であり，図 17(b) のように時間反転した過程を定義できる．情報 $H(p = 1/2) = k_B T \ln 2$ の消去について，以上の議論を表 2 にまとめておく．

表 2 $\ln 2$ の情報を消去する際の，論理的可逆性と熱力学的可逆性の関係のまとめ

	準静的なとき	準静的でないとき
熱力学的	可逆	不可逆
論理的	不可逆	不可逆
放出熱 $(-Q)$	$= k_B T \ln 2$	$> k_B T \ln 2$
エントロピー生成 σ	$= 0$	> 0

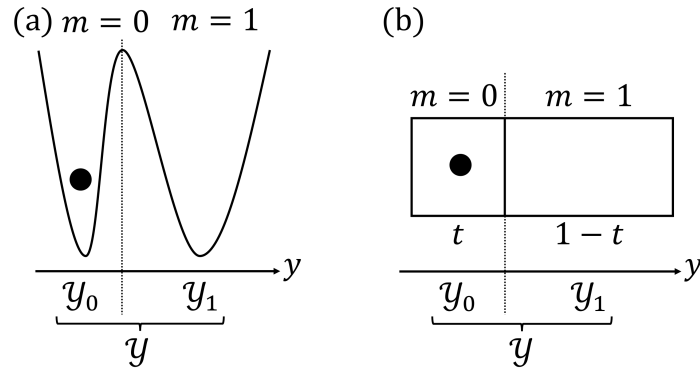


図 18 非対称メモリの例. (a) 二重井戸モデル. (b) 箱のモデル. 4.4.4 節で議論するように, 物理的自由度の空間 \mathcal{Y} が, 論理状態 $m = 0, 1$ の内部状態 $\mathcal{Y}_0, \mathcal{Y}_1$ に分割されている.

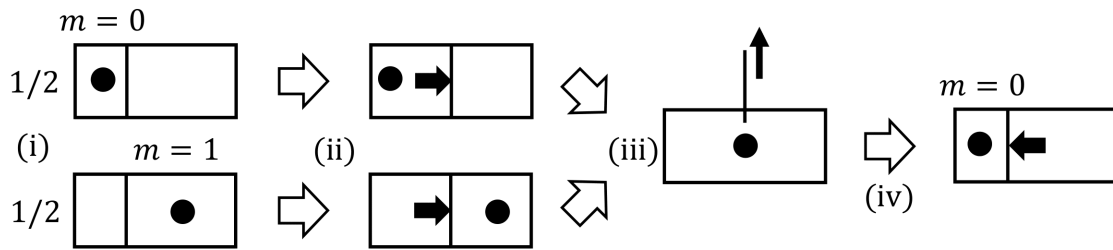


図 19 非対称メモリによる情報消去の模式図. 仕切りの移動は準静的に行い, (ii) では左右の体積比を $t : 1 - t$ から $1/2 : 1/2$ にする.

4.4.3 非対称メモリ

ここでは図 18 に示すような非対称メモリを考える. 箱のモデルに関して, 初期状態において左右 ($m = 0, 1$) の体積比を $t : 1 - t$ (ただし $0 < t < 1$), それぞれの確率を $1/2$ ずつとする. これを標準状態 $m = 0$ にリセットする最適な (熱力学的に可逆な) プロトコルを図 19 に示す.

1 粒子理想気体の状態方程式を用いると, このプロセスでの放熱 ($-Q$) と要する仕事 W は,

$$-Q = W = k_B T \ln 2 - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{t}{1-t} \quad (4.38)$$

と計算される [本稿次節で確認]. [右辺第一項 $k_B T \ln 2$ は消去された Shannon 情報量に一致しており, $t = 1/2$ とおくと, これは 4.4.1 節のプロトコルに対する関係 $-Q = W = k_B T \ln 2$ を再現する. ところが] $t > 1/2$ とすると $-Q = W < k_B T \ln 2$ となり [以降, 図 20 を参照], オリジナルの Landauer 原理 (4.36) を破ることになる. しかし後で見ると, 上式 (4.38) は非対称メモリに一般化された Landauer 原理の等号を達成している. [式 (4.49) の箇所を参照. 一般化 Landauer 原理 (4.42) の等号は第二法則の等号と等価であり, 図 19 のプロトコルが「最適」(熱力学的に可逆) であることは, ここから確認される.] $t = 4/5$ のときは $-Q = W = 0$ となり, 仕事をすることなく情報を消去できる [1.3 節末尾のコラムで言及]. さらに $t > 4/5$ では, 情報の消去で仕事 $W_{\text{ext}} = -W > 0$ を取り出せる.

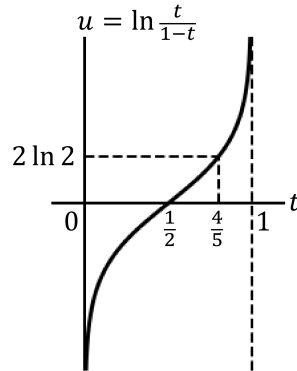


図 20 式 (4.38) 右辺第 2 項の因子のグラフ。 $0 < t < 1$ において、真数 $\frac{t}{1-t}$ は 0 から ∞ へと単調増加する。置き換え $t \rightarrow 1-t$ に関する反対称性より、グラフは中点 $(1/2, 0)$ に関して対称となる。

4.4.3 節について

■式 (4.38) の導出 箱全体の体積を V_0 とおくと、初期状態 $m = 0, 1$ に応じた経路ごとに要する仕事はそれぞれ、

$$W^{(m=0)} = -k_B T \left(\int_{tV_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} + \int_{V_0/2}^{tV_0} \frac{dV}{V} \right) = 0,$$

$$W^{(m=1)} = -k_B T \left(\int_{(1-t)V_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} + \int_{V_0/2}^{tV_0} \frac{dV}{V} \right) = -k_B T \left(\ln \frac{t}{1-t} - 2 \ln 2 \right)$$

と計算される。よってこれらのアンサンブル平均は

$$W = \frac{1}{2}W^{(m=0)} + \frac{1}{2}W^{(m=1)} = k_B T \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{t}{1-t} \right)$$

であり、また第一法則より放熱は $(-Q) = W$ である。

4.4.4 一般化ランダウア原理

非対称メモリを考察するにあたり、一般的な状況設定を行う。ある論理状態 m に対応する物理状態 y の集合を内部状態と呼び、 \mathcal{Y}_m と書く。言い換えれば、 $y \in \mathcal{Y}_m$ ならば論理状態は m である。物理状態全体の集合を \mathcal{Y} で表す。また部分集合 \mathcal{Y}_m にはオーバーラップがない*15。図 18 の例も参照せよ。

さて、 y の確率 (密度) を $P(y)$ 、 m の確率を $P(m) = \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y)$ と書こう [異なる関数に同じ文字 P を用いているが、引数で両者を区別できる]。さらに条件つき確率 [密度]

$$P(y|m) = \begin{cases} P(y)/P(m) & (y \in \mathcal{Y}_m) \\ 0 & (y \notin \mathcal{Y}_m) \end{cases}$$

を定義すると、規格化条件 $\int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) = 1$ が自動的に満たされる [A.2.1 節 (のノート) も参照]。

*15 数学的に律儀に書けば、 $m \neq m'$ ならば $\mathcal{Y}_m \cap \mathcal{Y}_{m'} = \phi$: 空集合。また $\mathcal{Y} = \cup_m \mathcal{Y}_m$ である

ここで重要なのは、 \mathcal{Y} 全体の (Shannon) エントロピー $S(Y) \equiv - \int_{\mathcal{Y}} dy P(y) \ln P(y)$ を,

$$\text{論理状態のエントロピー (論理エントロピー)} \quad S(M) \equiv - \sum_m P(m) \ln P(m),$$

$$\text{個々の論理状態 } m \text{ 内部のエントロピー} \quad S(Y_m) \equiv - \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) \ln P(y|m)$$

に分解できるということである：

$$S(Y) = S(M) + \sum_m P(m) S(Y_m). \quad (4.39)$$

上式 (4.39) の導出

$$\begin{aligned} S(Y) &\equiv - \int_{\mathcal{Y}} dy P(y) \ln P(y) = - \sum_m \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y) \ln P(y) \\ &= - \sum_m \int_{\mathcal{Y}_m} dy [P(y|m)P(m)] \ln [P(y|m)P(m)] \\ &= - \sum_m \int_{\mathcal{Y}_m} dy [P(y|m)P(m)] [\ln P(m) + \ln P(y|m)] \\ &= - \sum_m \left(\int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) \right) P(m) \ln P(m) + \sum_m P(m) \left(- \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) \ln P(y|m) \right) \\ &= S(M) + \sum_m P(m) S(Y_m). \quad (\text{導出終わり}) \end{aligned}$$

ここで始・終状態で内部エントロピー $S(Y_m)$ は変化しないとする。これは例えば図 16 や図 19 の消去プロセスのように、各論理状態の内部で (局所的な) 熱平衡になっている場合には満たされる。このとき論理状態の終分布 $P'(m)$ に対して

$$S(M') \equiv - \sum_m P'(m) \ln P'(m), \quad \Delta P(m) \equiv P'(m) - P(m), \quad \Delta S(M) \equiv S(M') - S(M)$$

とおき、上式 (4.39) を踏まえると、第二法則 (2.25): $\Delta S(Y) - \beta Q \geq 0$ は

$$\Delta S(M) + \sum_m \Delta P(m) \cdot S(Y_m) \geq \beta Q \quad (4.41)$$

と書き換えられる。[対称メモリのように] 内部エントロピー $S(Y_m)$ が m に依らない場合には、[確率保存 $\sum_m \Delta P(m) = 0$ より] 上式 (4.41) の左辺第 2 項が消えるため、論理エントロピー変化 $\Delta S(M)$ がもとの式 (2.25) と同じ形の関係 $\Delta S(M) \geq \beta Q$ を満たすことになる。

情報消去では終状態の確率が $m = 0$ で 1 になるので、上式 (4.41) は

$$-\beta Q \geq S(M) - \left(S(Y_0) - \sum_m P(m) S(Y_m) \right) \quad (4.42)$$

を与える。

note 式 (4.41) に

$$\Delta S(M) = -S(M), \quad \Delta P(m) = \begin{cases} -P(m) & (m \neq 0) \\ 1 - P(0) & (m = 0) \end{cases} \quad (20)$$

を代入すれば良い。

内部エントロピー変化に関する式 (4.42) 右辺第 2 項が Landauer 原理の破れを与えており、対称メモリのよ
うに $S(Y_m)$ が m に依らない場合には [この項は $S(Y_0) - \sum_m P(m)S(Y_m) = S(Y_0)(1 - \sum_m P(m)) = 0$ と
なるので]、論理エントロピーに関する通常の Landauer 原理

$$-\beta Q \geq S(M) \quad (4.43)$$

に帰着する。[特に $m = 0, 1$ の 2 状態系に対して、これは Landauer 原理 (4.36) と等価である。]

式 (4.41) を仕事で書き直そう。[以下では W^{erase} の式 (4.24) における平均自由エネルギーを、論理自由
度と内部自由度に分けた式 (4.45),(4.48) が得られる。式 (4.48) 右辺において、メモリの構造に依存する項
 $\beta\Delta F_{\text{eq}}$ が分離されていることに注意。] 論理状態が m という条件のもとで、平均エネルギー

$$E(Y_m) \equiv \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) E_y \quad (E_y \text{ は状態 } y \text{ のエネルギー})$$

を用いて、非平衡自由エネルギー

$$F(Y_m) \equiv E(Y_m) - \beta^{-1} S(Y_m)$$

を定義できる。ここで始・終状態とで $S(Y_m)$ だけでなく $E(Y_m)$ も、したがって $F(Y_m)$ も変化しないと仮定
する。(過程の前後で \mathcal{Y}_m 内のエネルギー準位と分布が変化しなければ、 $E(Y_m)$ の不変性は満たされる。) メ
モリにする仕事を W として第一法則

$$\sum_m \Delta P(m) \cdot E(Y_m) = Q + W$$

を考慮すると、式 (4.41) は

$$\begin{aligned} \Delta S(M) + \sum_m \Delta P(m) \cdot \beta(E(Y_m) - F(Y_m)) &\geq \beta \left(\sum_m \Delta P(m) \cdot E(Y_m) - W \right), \\ \therefore \beta W &\geq -\Delta S(M) + \beta \sum_m \Delta P(m) \cdot F(Y_m) \end{aligned} \quad (4.44)$$

と書き換えられる。特に情報消去の場合、式 (4.42) は

$$\beta W \geq S(M) + \beta \left(F(Y_0) - \sum_m P(m) F(Y_m) \right) \quad (4.45)$$

となる [式 (4.44) に式 (20) を代入して導くのが容易である]。[ここでも対称メモリのよ
うに、 $S(Y_m), E(Y_m)$ が m に依らなければ、] 式 (4.45) 右辺第 2 項の Landauer 原理への補正は消え、通常の Landauer 原理

$$\beta W \geq S(M) \quad (4.46)$$

が得られる。[特に $m = 0, 1$ の 2 状態系に対して、これは Landauer 原理 (4.37) と等価である。]

さらに初期状態が各論理状態の内部で局所平衡になっていれば、式 (4.45) で各 $F(Y_m)$ を平衡自由エネ
ルギー $F_{\text{eq}}(Y_m)$ に置き換えた関係

$$\beta W \geq S(M) + \beta \Delta F_{\text{eq}}, \quad \Delta F_{\text{eq}} \equiv F_{\text{eq}}(Y_0) - \sum_m P_m F_{\text{eq}}(Y_m) \quad (4.48)$$

が成立する。

note 平衡自由エネルギーの定義式

$$F_{\text{eq}}(Y_m) \equiv -\beta^{-1} \ln \int_{\mathcal{Y}_m} dy e^{-\beta E_y} \quad (4.47)$$

は $F_{\text{eq}} \sim -k_B T \ln Z$ となっており, Shannon エントロピー $S(Y), S(Y_m)$ と同様, dy を状態数密度で割る操作は一貫して省略されている (A.1 節末尾も参照). また式 (4.47) の 1 行下の「 $F(Y_m) \geq F_{\text{eq}}(Y_m)$ 」は式 (2.32) で既に確認している. ただし上式 (4.48) を上記のように説明すれば, これらをあからさまに用いる必要はないと考えられる. 平衡自由エネルギー変化 ΔF_{eq} は, 式 (4.44) の形にまで戻れば $\sum_m \Delta P(m) \cdot F_{\text{eq}}(Y_m)$ に他ならず,

$$\sum_m \Delta P(m) \cdot F(Y_m) \geq \sum_m \Delta P(m) \cdot F_{\text{eq}}(Y_m) = \Delta F_{\text{eq}}$$

により不等式 (4.48) は常に成り立つ. ところが初期状態の (したがって終状態の) $F(Y_m)$ が平衡値 $F_{\text{eq}}(Y_m)$ であるとき, 式 (4.48) における ΔF_{eq} は実際の自由エネルギー変化を表すということである.

4.4.3 節の図 19 における非対称メモリによる情報消去の例では, 一般化 Landauer 原理 (4.42) は, 右辺第 1 項が $S(M) = \ln 2$ であり, また Landauer 原理の破れに対応する内部エントロピー $S(Y_m)$ の項が

$$S(Y_0) - \sum_{m=0,1} P(m) S(Y_m) = \frac{1}{2} (S(Y_0) - S(Y_1)) = \frac{1}{2} \ln \frac{t}{1-t} \quad (4.49)$$

となるので [第 2 の等号では $S(Y_m)$ として, (局所) 平衡状態に対する Sackur-Tetrode の式 $S_{\text{eq}} \sim \ln V$ を適用できることに注意した],

$$-\beta Q \leq \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{t}{1-t}$$

となる [これは途中のプロトコルの詳細に依らない]. 図 19 のプロトコルに対する式 (4.38) は, この等号を達成している.

■note : 式 (4.50) 第 1 の等号の確認

$$\begin{aligned} S(M') &= - \sum_{m'} P'(m') \ln P'(m') = - \sum_{m'} \sum_{m: \varphi(m)=m'} P(m) \ln P'(m'), \\ S(M) &= - \sum_m P(m) \ln P(m) = - \sum_{m'} \sum_{m: \varphi(m)=m'} P(m) \ln P(m) \end{aligned}$$

による.

4.4.5 測定に要する仕事 : 再訪

メモリの内部構造に関する前節の定式化を, 測定に要する仕事に適用しよう. 結果的に 4.2 節の式 (4.23) において, 非平衡自由エネルギー F がメモリの内部構造を反映した形に分解され,

$$\beta W \geq \beta \left(\sum_m P(m) F(Y_m) - F(Y_0) \right) - S(M) + I(X : M) \quad (4.52)$$

となる (導出は下記). ただし $S(M)$ は測定後の Shannon エントロピーであり, 再び $S(Y_m), E(Y_m)$ は測定前後で変化しないと仮定している. 特に測定前の分布が $m = 0$ の局所平衡分布であれば, 局所平衡自由エネルギー (4.47) を用いて

$$\beta W \geq \beta \Delta F_{\text{eq}} - S(M) + I(X : M), \quad \Delta F_{\text{eq}} \equiv \sum_m P(m) F_{\text{eq}}(Y_m) - F_{\text{eq}}(Y_0) \quad (4.53)$$

となる。

式 (4.52) の導出 教科書の説明を補足・修正しつつ導出を行う。内部エントロピー $S(Y_m)$ は測定前後で変化しないと仮定したため、式 (4.21): $\sigma(Y) \geq I(X : Y)$ の左辺は式 (4.41) と同様、

$$\sigma(Y) \equiv S(Y) - S(Y_*) - \beta Q = \Delta S(M) + \sum_m \Delta P(m) \cdot S(Y_m) - \beta Q$$

と書き換えられる。さらに測定では初期状態が標準状態 $m = 0$ なので、

$$\Delta S(M) = S(M) : \text{測定後の Shannon エントロピー}, \quad \Delta P(m) = \begin{cases} P(m) & (m \neq 0) \\ P(0) - 1 & (m = 0) \end{cases}$$

が成り立つことに注意すると、

$$\begin{aligned} I(X : Y) \leq \sigma(Y) &= S(M) + (P(0) - 1)S(Y_0) + \sum_{m \neq 0} P(m)S(Y_m) - \beta Q \\ &= S(M) + \sum_m P(m)S(Y_m) - S(Y_0) - \beta Q \end{aligned}$$

を得る。他方、論理状態 m のみがシステムの状態 x と相関を持つとすれば、相互情報量に関しては

$$I(X : Y) = I(X : M)$$

として良い。

教科書 p.123 脚注 29 の説明 この点を丁寧に述べれば、以下のものである。まず論理状態 m のみがシステムの状態 x と相関を持つとき、 $y \in \mathcal{Y}_m$ に対して同時確率を $P(x, y) = P(x, m)P(y|m)$ と分解できる。ここから式 (4.40) の導出と同様にして、

$$\begin{aligned} S(X, Y) &= - \int dx dy P(x, y) \ln P(x, y) = - \sum_m \int dx \int_{\mathcal{Y}_m} dy [P(x, m)P(y|m)] \ln [P(x, m)P(y|m)] \\ &= - \sum_m \int dx \left(\int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) \right) P(x, m) \ln P(x, m) + \sum_m \left(\int dx P(x, m) \right) \left(- \int_{\mathcal{Y}_m} dy P(y|m) \ln P(y|m) \right) \\ &\equiv S(X, M) + \sum_m P(m)S(Y_m) \end{aligned}$$

が得られる。これを式 (4.40): $S(Y) = S(M) + \sum_m P(m)S(Y_m)$ と組合せると

$$S(X, Y) = S(X, M) + S(Y) - S(M)$$

となるので、

$$I(X : Y) = S(X) + S(Y) - S(X, Y) = S(X) + S(M) - S(X, M) = I(X : M).$$

よって

$$S(M) + \sum_m P(m)S(Y_m) - S(Y_0) - \beta Q \geq I(X : M) \quad (4.51)$$

を得る。ここに

$$F(Y_m) \text{ の定義 } S(Y_m) = \beta(E(Y_m) - F(Y_m)),$$

$$\text{第一法則 } Q + W = \sum_m \Delta P(m) \cdot E(Y_m) = \sum_m P(m)E(Y_m) - E(Y_0)$$

(第 1 の等号では、測定前後で $E(Y_m)$ が変わらないことを仮定)

を代入して $S(Y_m), Q$ を消去すると、 $E(Y_m)$ の項が相殺して式 (4.52) が得られる。

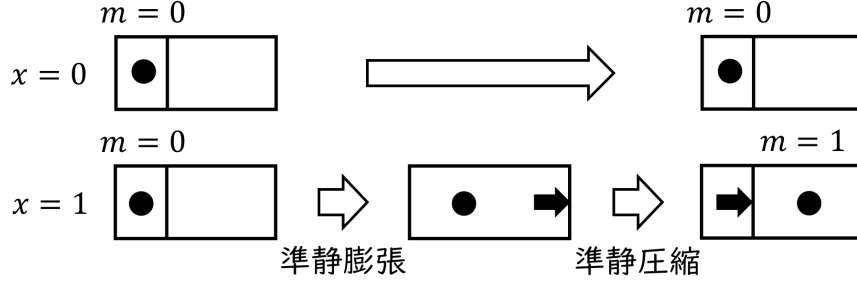


図 21 非対称メモリによる測定の模式図. 最初と最後の箱の体積比は $t : 1 - t$ である.

箱型の非対称メモリを用いた, 式 (4.53) の等号を達成するプロトコルを図 21 に示す. システムの状態 $x = 0, 1$ の確率が $1/2$ ずつだとすると, 測定に要する仕事は平均で

$$W = \frac{1}{2} \left\{ 0 - k_B T \left(\int_{tV_0}^{V_0} + \int_{V_0}^{(1-t)V_0} \right) \frac{dV}{V} \right\} = \frac{k_B T}{2} \ln \frac{t}{1-t} \quad [V_0 : \text{箱全体の体積}] \quad (4.54)$$

となる. 対称メモリ $t = 1/2$ に対して仕事は $W = 0$ となる. これは [粒子の入った箱 (体積 $V_0/2$) の左右の圧力が釣り合っているため,] $m = 1$ のとき, 粒子を箱ごと右半分に移す仕事がゼロであることから期待される結果である. また式 (4.49) を求めたときと同様に [体積依存性 $F_{\text{eq}} \sim -k_B T S_{\text{eq}} \sim -k_B T \ln V$ より]

$$\Delta F_{\text{eq}} = \frac{1}{2} (F_{\text{eq}}(Y_1) - F_{\text{eq}}(Y_0)) = \frac{k_B T}{2} \ln \frac{t}{1-t}.$$

対称メモリ $t = 1/2$ に対しては, あらかじめ期待されるように $\Delta F_{\text{eq}} = 0$ となる. さらに測定誤差がないとすると $S(M) = I(X : M)$ なので, 図 21 のプロトコルは確かに式 (4.53) の等号を達成している.

4.4.6 測定と消去のトレードオフ

測定と消去に要する仕事

$$\text{式 (4.53)} : \beta W^{\text{meas}} \geq \beta \Delta F_{\text{eq}}^{\text{meas}} - S(M) + I(X : M),$$

$$\text{式 (4.48)} : \beta W^{\text{erase}} \geq S(M) + \beta \Delta F_{\text{eq}}^{\text{erase}}$$

($S(M)$ は測定後・消去前の Shannon エントロピー) を辺々足して, メモリのサイクルに対して $\Delta F_{\text{eq}}^{\text{meas}} + \Delta F_{\text{eq}}^{\text{erase}} = 0$ となることに注意すると,

$$W^{\text{meas}} + W^{\text{erase}} \geq k_B T I(X : M) \quad (4.55)$$

となる. こうしてメモリの内部構造を考慮した上で, 改めて測定と消去のトレードオフ関係 (4.25) が得られ, ここでは相互情報量 $I(X : Y)$ が, システムとメモリの論理状態の間の相互情報量 $I(X : M)$ に置き換わっている [式 (4.53) の導出で既に $I(X : Y) = I(X : M)$ を用いたことに注意].

具体例として, 4.4.3 節の図 18 に示した非対称メモリを考える. 測定と消去の各々の最適なプロトコルに対する仕事

$$\text{式 (4.54)} : W^{\text{meas}} = \frac{k_B T}{2} \ln \frac{t}{1-t}, \quad \text{式 (4.38)} : W^{\text{erase}} = k_B T \ln 2 - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{t}{1-t}$$

を足すと, パラメータ t (したがってメモリの構造) に関する項が相殺し, $W^{\text{meas}} + W^{\text{erase}} = k_B T \ln 2$ となる. これは上式 (4.55) の等号を達成している.

■(コラム) マクスウェルのデーモンのパラドックスの解決 ここで改めて、Maxwell のデーモンのパラドックスがどのように解決されるかを整理しておく。[以下のまとめの大枠は、4.4 節を読み飛ばしても理解できる.]

第 1 に仕事の観点から考えると、測定で得た相互情報量 I を用いて、フィードバックでシステムから $k_B T I$ (以下) の仕事を取り出せる (式 (4.11)). しかしながら測定と初期化 (消去) を合わせた過程で、デーモン (メモリ) に対して $k_B T I$ 以上の仕事をしなければならない (式 (4.25),(4.55)). このためデーモンも熱力学系と考えれば、システムとデーモンの全体では第二法則 (Kelvin の原理, 1.1 節) は満たされている。ただしメモリの構造を工夫すれば、測定と消去のどちらか一方の仕事を単独でゼロにすることは可能であり (非対称メモリの式 (4.38),(4.54) の箇所), 測定と消去の仕事にはトレードオフ関係がある。

第 2 にエントロピーの観点から考えれば、初めからシステム X とメモリ Y の全系のエントロピー生成 $\sigma(X, Y)$ は非負である。ところが $\sigma(X, Y)$ から相互情報量の寄与を落とした、システムだけの「エントロピー生成」 $\sigma(X)$ に注目すると、これは相互情報量の分まで負になり得るので、あたかもデーモンが第二法則を破るように見えるにすぎない (4.3 節)。

以上の 2 つの観点は相補的であり、これをもってマクスウェルのデーモンのパラドックスは完全に理解されたと言ってよいであろう。 (p.127)

note オリジナルの Maxwell のデーモンの思考実験に対しても、これまでの一般論を適用してパラドックスを解消できると考えられる。すなわち、ここでは単にシステムの状態 x として、隔壁の通路にさしかかった粒子の運動方向 (右向き/左向き) と運動エネルギーの高低を考えさえすれば良い。(デーモンはその測定結果 y に応じたフィードバックとして、粒子を通過させるか通路をふさぐ。)

4.5 自律的なマクスウェルのデーモン

序文を引用する：

本章の最後に、自律的に動作するマクスウェルのデーモンについて考えよう。ここで「自律的なマクスウェルのデーモン」とは、システムとデーモン (メモリ) が全体として (外部パラメータによる操作なく) 自律的に動作する熱力学系になっており、お互いに測定とフィードバックが時間について連続的に起こっているような状況である。これは特に生体情報処理、たとえば細胞内のシグナル伝達に関連していると考えられる。細胞内での情報処理は、ゆらぎにさらされながら $k_B T$ のオーダーの世界で行われており、また外部の操作者なしで自律的に行われているからである。 (p.127)

4.5.1 トイモデル

まずは自律的な Maxwell のデーモンの概念を説明するためのトイモデルとして、等しい温度 $T (= 1/k_B T)$ を持つ、化学ポテンシャルの高い粒子浴 H と低い粒子浴 L の間での粒子の輸送を考える。粒子浴の間には粒子が 1 個まで入れるサイトがあり、粒子の占有数 $x = 0, 1$ をシステムの状態と見なす。何もしなければ、粒子は平均的に化学ポテンシャル勾配に沿って H から L に移動していく。

ここでデーモンによる次のようなフィードバックを考える。

- $x = 0$ のとき、壁をサイトの左隣 $y = l$ に入れて、H からの粒子の移動を禁止する。

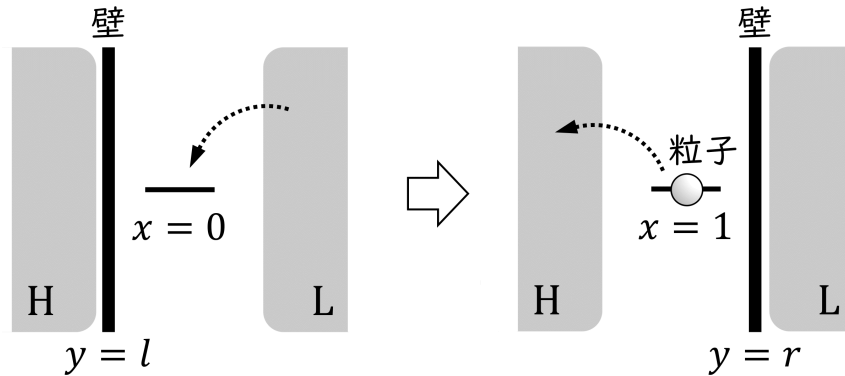


図 22 デーモンが壁を挿入することで、粒子浴の化学ポテンシャル差に逆らって粒子を輸送する

- $x = 1$ のとき、壁をサイトの右隣 $y = r$ に入れて、L への粒子の移動を禁止する。

このとき粒子は図 22 のような過程を経て、平均的に化学ポテンシャル勾配に逆らって L から H に移動すると考えられる。

自律的な Maxwell のデーモンの設定では、壁自体も (粒子浴とは別の) 化学ポテンシャルを燃料として自律的に動く。その際、壁の位置が $x = 0$ のとき $y = l$ に、 $x = 1$ のとき $y = r$ に行きやすければ、やはり粒子は L から H へと輸送されることが期待される。

4.5.2 相互情報量の流れ

本節では Markov 過程を仮定し、4.5.1 節の具体例を念頭に、共通の逆温度 β の熱浴に接した 2 つの系 X, Y の自律的な相互作用を考える。また X の状態 x と Y の状態 y は同時には遷移しないとす (二部 (bipartite) 仮定)^{*16}。このとき 4.3 節の図 14 のような「三角形」の図式を時間方向に並べ、 X と Y が微小時間 dt おきに交互に時間発展していく状況を考えられる (図 23 参照)。そこで時刻 t における 2 つの系を X_t, Y_t として、各ステップにおける「情報流」を

$$\dot{I}_X(t) = \frac{I(X_{t+dt} : Y_t) - I(X_t : Y_t)}{dt}, \quad \dot{I}_Y(t) = \frac{I(X_t : Y_{t+dt}) - I(X_t : Y_t)}{dt} \quad (4.56)$$

で定義する。このとき全微分は

$$\frac{d}{dt} I(X_t : Y_t) = \dot{I}_X(t) + \dot{I}_Y(t) \quad (4.57)$$

と表される [dt の 1 次までの近似]。情報流の正負は、「デーモン (メモリ)」と「(フィードバックされる) システム」がそれぞれ、 X, Y のどちらであるかを判定する目安である。すなわち X がシステムであればフィードバックで情報を消費されるので $\dot{I}_X(t) < 0$ 、 Y がデーモンであれば測定で情報を取得するので $\dot{I}_Y(t) > 0$ である。ただし単に相関が散逸する場合にも相互情報量は減少するため、情報流が負であっても実際にフィードバックがなされている保証はない。

そこで全系 XY および X, Y が単位時間に吸収する熱量を順に $\dot{Q}(X, Y), \dot{Q}(X), \dot{Q}(Y)$ として、各々の単位

^{*16} すなわち $x \neq x'$ かつ $y \neq y'$ のとき、遷移レートは $R(x', y' | x, y) = 0$ 。

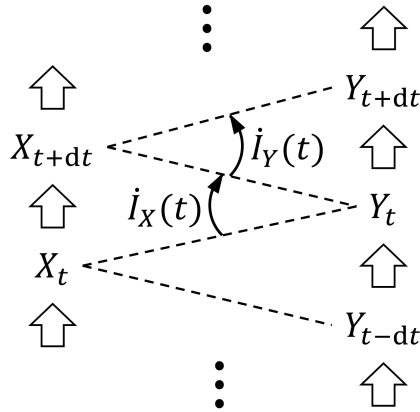


図 23 この図での \dot{I}_Y は定義式 (4.56) と比べて、 X の状態を評価する時刻が dt だけずれている。しかし式 (4.56) の分子は既に dt のオーダーなので、この差の分子への寄与は $O(dt^2)$ にすぎず、それを dt で割って $dt \rightarrow 0$ とした極限值に影響しない [以上、教科書 p.130 脚注 31 を補足した]。

時間のエントロピー生成

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(X, Y) &\equiv \frac{d}{dt} S(X, Y) - \beta \dot{Q}(X, Y), \\ \dot{\sigma}(X) &\equiv \frac{d}{dt} S(X) - \beta \dot{Q}(X), \quad \dot{\sigma}(Y) \equiv \frac{d}{dt} S(Y) - \beta \dot{Q}(Y) \end{aligned} \quad (4.58)$$

を定義する (以降、 $X_t, Y_t \rightarrow X, Y$ と略記)。もし $\dot{I}_X < 0$ に加えて $\dot{\sigma}(X) < 0$ になっていれば [これは式 (4.60) に矛盾しない]、 X はフィードバックによってエントロピーを減らされる側である (その場合、 Y がデモンである) [本稿次節で補足]。ここで $\dot{Q}(X, Y) = \dot{Q}(X) + \dot{Q}(Y)$ の関係に注意すると [本稿次節で補足]、

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(X, Y) &= \left(\frac{d}{dt} S(X) + \frac{d}{dt} S(Y) + \frac{d}{dt} I(X, Y) \right) - \beta \left(\dot{Q}(X) + \dot{Q}(Y) \right) \quad (\because \text{式 (A.17)}) \\ &= \dot{\sigma}(X) + \dot{\sigma}(Y) - \frac{d}{dt} I(X, Y) \\ &= (\dot{\sigma}(X) - \dot{I}_X) + (\dot{\sigma}(Y) - \dot{I}_Y) \end{aligned} \quad (4.60)$$

と書き換えられる。ここで最右辺の 2 つの項は、図 23 の各々の「三角形」におけるエントロピー生成に対応しているの、それぞれが非負である：

$$\dot{\sigma}(X) - \dot{I}_X \geq 0, \quad \dot{\sigma}(Y) - \dot{I}_Y \geq 0. \quad (4.61)$$

(このとき式 (4.60) 最左辺における全系のエントロピー生成の非負性 $\dot{\sigma}(X, Y) \geq 0$ も満たされる。)

上式 (4.61) に関する教科書 p.131 脚注 32 を引用する：

[式 (4.61) は一般の個々の「三角形」に関する] 4.3 節の式 (4.29) の連続極限に相当し、式 (4.35) の $\sigma^{\text{meas}}(X, Y)$ と $\sigma^{\text{erase}}(X, Y)$ の連続極限が、それぞれ [式 (4.33) の関係を通じて] $\dot{\sigma}(X) - \dot{I}_X$ と $\dot{\sigma}(Y) - \dot{I}_Y$ に対応すると言える。ただし、いまはより一般的な状況を考えており、それぞれのプロセスが測定やフィードバックであると限定しているわけではない。

Markov ジャンプ過程 (3.4 節) では、式 (4.61) を直接証明できる。

証明 ここではマスター方程式 (3.80) は

$$\frac{\partial P(x', y')}{\partial t} = \sum_{x, y} J(x', y'|x, y), \quad \sum_{x, y} J(x', y'|x, y) \equiv R(x', y'|x, y)P(x, y) - R(x, y|x', y')P(x', y')$$

と書ける [引数 t は省略]. 二部条件より, 遷移レート $R(x', y'|x, y)$ がゼロでないのは $y = y'$ または $x = x'$ のときである. そこで

$$R(x', y'|x, y) = \begin{cases} R_y(x'|x) & (y = y' \text{ のとき}) \\ R_x(y'|y) & (x = x' \text{ のとき}) \end{cases}$$

に対して

$$\begin{aligned} J_y(x'|x) & [= J(x', y'|x, y)|_{y=y'}] = R_y(x'|x)P(x, y) - R_y(x|x')P(x', y), \\ J_x(y'|y) & [= J(x', y'|x, y)|_{x=x'}] = R_x(y'|y)P(x, y) - R_x(y|y')P(x, y') \end{aligned}$$

を定義する. すると情報流は

$$\dot{I}_X = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{P(y|x')}{P(y|x)}, \quad \dot{I}_Y = \sum_{x, y' \geq y} J_x(y'|y) \ln \frac{P(x|y')}{P(x|y)} \quad (4.62)$$

と表される [本稿次節で導出]. 他方, X のエントロピー生成は

$$\dot{\sigma}(X) = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{R_y(x'|x)P(x)}{R_y(x|x')P(x')} \quad (4.63)$$

となる [本稿次節で導出]. よって

$$\dot{\sigma}(X) - \dot{I}_X = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{R_y(x'|x)P(x, y)}{R_y(x|x')P(x', y)} \geq 0 \quad (4.64)$$

となり [第 1 の等号では式 (A.12) を用いた], 式 (4.61) の第 1 式が得られる (第 2 式の導出も同様). ただし上式 (4.64) 第 2 の不等号では, 式 (3.101) の導出と同じ手法 [本稿では式 (3.127) の箇所] を適用すればよい.

定常状態では, 3.2 節で述べたような不可逆過程の熱力学の枠組みを適用できる. 具体的にはエントロピー生成を, X, Y のカレント J_X, J_Y とアフィニティ F_X, F_Y の積

$$\dot{\sigma}(X) = J_X F_X, \quad \dot{\sigma}(Y) = J_Y F_Y, \quad \dot{\sigma}(X, Y) = J_X F_X + J_Y F_Y$$

で書く. [定常状態では式 (4.60) において, 相互情報量の全微分が $\frac{d}{dt} I(X : Y) = 0$ となることを考慮した.] さらに情報流 $\dot{I} \equiv \dot{I}_X = -\dot{I}_Y$ [再び $\frac{d}{dt} I(X : Y) = 0$ を考慮した (\dot{I} と全微分の混同に注意)] に対しても, それを駆動する「情報アフィニティ」を導入できる. 4.5.1 節の図 22 の具体例で, このことを説明する*17. 状態 $x = 0, 1$ と $y = l, r$ の定常分布 $P(x, y)$ を用いて, 情報アフィニティをエントロピー的な形

$$F_I \equiv \ln \frac{P(0, r)P(1, l)}{P(0, l)P(1, r)}$$

*17 このモデルでは J_X は粒子数のカレント, F_X は粒子浴の化学ポテンシャル差, J_Y は壁の位置に対応するカレント, F_Y はそれを駆動する (粒子浴とは別の) 化学ポテンシャルである.

で定義し、共役な (情報) カレントを $J_I \equiv J_I(1|0)$ と定義すると、式 (4.61) における情報流もまたカレントとアフィニティの積

$$\dot{I} = J_I F_I$$

で書ける [本稿次節で確認].

4.5.2 節について

■「 X と Y の間でエネルギーのやり取りがない (……あったとしても仕事とカウントできる) とすると、…… $\dot{Q}(X, Y) = \dot{Q}(X) + \dot{Q}(Y)$ 」(p.130, 下から 5,4 行目) について X と Y の間に熱のやり取りがあっても、それらは $\dot{Q}(X, Y) = \dot{Q}(X) + \dot{Q}(Y)$ の右辺において相殺するので、この関係式自体は成り立つと考えられる.

■「その場合、 Y がデーモンである」(p.131, l.18) について しかし時系列において X, Y 間でシステムとデーモンの役が入れ替わることを許すならば、例えばある遷移 $X_t \rightarrow X_{t+dt}$ で X がシステムの役であり ($\dot{I}_X < 0$ かつ $\dot{\sigma}(X) < 0$)、後続の遷移 $Y_t \rightarrow Y_{t+dt}$ で Y も同時にシステムの役となることがあり得る.

■「また、……測定と消去の間の区切りをすることにあまり意味はなく」(p.131, l.18–20) について 実際 \dot{I}_Y や $\dot{\sigma}(Y)$ を考える上で、デーモンの遷移 $Y_t \rightarrow Y_{t+dt}$ が純粋な測定あるいは消去であるか、それらが混ざったものであるかは問題にならない. またエントロピーの減少 $\dot{\sigma}(Y) < 0$ が、システムとしてフィードバックを受けることによるものか、デーモンとして Shannon エントロピーを消去されることによるものかも区別できない.

■Markov ジャンプ過程での情報流 (4.62) の確認 以下では添字や引数における時刻 t を適宜、略記する. Y の状態の不変性 $y = y'$ の下で、マスター方程式は

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial P(x', y')}{\partial t} \right|_{y=y'} &= \sum_x J(x', y'|x, y) \Big|_{y=y'} = \sum_x J_y(x'|x), \\ \therefore \left. \frac{\partial P(x')}{\partial t} \right|_{y=y'} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_{y'} P(x', y') \Big|_{y=y'} = \sum_{x, y} J_y(x'|x) \end{aligned}$$

と簡略化されると考えられる. 最右辺の $J_y(x'|x)$ は反対称性であり、 $x = x'$ のときゼロになる (これは二部条件とは関係ない). そこで式 (3.100) と同様に、遷移 $X_t \rightarrow X_{t+dt}$ (系 Y_t の状態は不変) における、系 X と全系 XY の Shannon エントロピーの変化率を計算すると、

$$\begin{aligned} \left. \frac{dS(X)}{dt} \right|_Y &= - \sum_{x'} \frac{\partial P(x')}{\partial t} \ln P(x') = - \sum_{x, x', y} J_y(x'|x) \ln P(x') = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{P(x)}{P(x')}, \\ \left. \frac{dS(X, Y)}{dt} \right|_Y &= - \sum_{x', y} \frac{\partial P(x', y)}{\partial t} \ln P(x', y) = - \sum_{x, x', y} J_y(x'|x) \ln P(x', y) = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{P(x, y)}{P(x', y)} \end{aligned}$$

となる. したがって相互情報量 (A.17): $I(X : Y) = S(X) + S(Y) - S(X : Y)$ の時間変化率に他ならない情報流は、

$$\dot{I}_X = \left. \frac{dS(X)}{dt} \right|_Y - \left. \frac{dS(X, Y)}{dt} \right|_Y = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{P(y|x')}{P(y|x)}$$

と表される (式 (A.11): $P(x', y)/P(x) = P(y|x')$, etc. を考慮した). X と Y の役割を入れ替えれば、式 (4.62) の第 2 式 (\dot{I}_Y の表式) も得られる.

■ X のエントロピー生成 (4.63) の確認 吸熱 (3.95) は

$$\dot{Q}(X) = \sum_{x'} \frac{\partial P(x')}{\partial t} E_{x'} = \sum_{x, x', y} J_y(x'|x) E_{x'} = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) (E_{x'} - E_x)$$

に置き換わる. ここで詳細つり合い (3.98) に対応して $\frac{R_y(x'|x)}{R_y(x|x')} = e^{-\beta(E_{x'} - E_x)}$ を仮定すれば, 式 (3.99) の代わりに

$$-\beta \dot{Q}(X) = \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{R_y(x'|x)}{R_y(x|x')}$$

が得られる. これを式 (4.62) の導出過程における $\left. \frac{dS(X)}{dt} \right|_Y$ の表式と足すと, X のエントロピー生成 (4.63) が導かれる.

■ 情報流の線形熱力学的な表現 「 $\dot{I} = J_I F_I$ 」 (p.133, l.3) の確認 式 (4.62) の導出時に書き下したマスター方程式より, 定常条件は

$$0 = \frac{\partial P(x' = 1)}{\partial t} = \sum_{x, y} J_y(x' = 1|x) = \sum_y J_y(1|0) = J_l(1|0) + J_r(1|0)$$

を与える. ここから $J_I \equiv J_l(1|0) = -J_r(1|0)$ が見出される. すると情報流 (4.62) は

$$\begin{aligned} \dot{I} \equiv I_X &= \sum_{x' \geq x, y} J_y(x'|x) \ln \frac{P(y|x')}{P(y|x)} = J_l(1|0) \ln \frac{P(l|1)}{P(l|0)} + J_r(1|0) \ln \frac{P(r|1)}{P(r|0)} = J_I \ln \frac{P(l|1)P(r|0)}{P(l|0)P(r|1)} \\ &= J_I \ln \frac{P(l|1)P(1) \cdot P(r|0)P(0)}{P(l|0)P(0) \cdot P(r|1)P(1)} = J_I \ln \frac{P(1, l)P(0, r)}{P(0, l)P(1, r)} = J_I F_I \end{aligned}$$

とまとめられる.

4.5.3 移動エントロピー

「情報の流れ」を表す別の概念として, 条件つき相互情報量 $I(X_t : Y_{t+dt} | Y_t)$ を用いて, 単位時間に Y が X について新たに取得した情報量

$$\dot{T}_{X \rightarrow Y} \equiv \frac{I(X_t : Y_{t+dt} | Y_t)}{dt} \quad (4.67)$$

で移動エントロピーを定義している. ただし本節は発展的な話題への形式的な言及といった性格が強いため, 本稿でも簡単なノートで済ませる.

■ 「…… Y についての条件づけは, ……時刻 t までの Y の経路すべてで行わないといけない……」 (p.133 脚注 34) について 簡易版の定義 (4.67) を採用して構わないのは, Markov 過程を考えているからだと推察される.

■ Markov ジャンプ過程での移動エントロピーの表式 (4.68) について 相互情報量の表式 (A.18) で真数の各因子を条件つき確率に置き換え, 確率 $P(x, y)$ の代わりに, 考えている遷移の確率 $R_x(y'|y)P(x, y)$ に関して, 対数の期待値をとれば良い.

■式 (4.70) 第 1 の等号について 情報流 (4.62):

$$\dot{I}_Y = \sum_{x, y' \geq y} J_x(y'|y) \ln \frac{P(x|y')}{P(x|y)} = \sum_{x, y' \neq y} R_x(y'|y) P(x, y) \ln \frac{P(x|y')}{P(x|y)}$$

と移動エントロピー (4.68) の差をとり, 式 (A.11) より

$$\frac{P(x, y'|y)}{P(y'|y)} = P(x|y', y)$$

となることを考慮すれば良い.

付録 A 情報理論入門

序文を引用する：

この付録では、情報理論の基本的な概念についてまとめる。これまで本文で用いてきた概念、特にシャノン情報量と相互情報量について、初学者を念頭において解説する。標語的に言えば、シャノン情報量は「ランダムネス」を、相互情報量は「相関」を表している。また、補足的に KL 情報量とフィッシャー (Fisher) 情報量についても解説する。この付録だけでできるだけ自己完結的になるように記述したので、ここだけ独立して読むこともできる。

A.1 シャノン情報量

確率変数 X が離散的な値 x をとる確率 $P(x)$ を用いて、 X の Shannon 情報量 (Shannon エントロピー) は

$$S(X) \equiv - \sum_x P(x) \ln P(x) \quad (\text{A.1})$$

で定義される。

この定義のモチベーションについて、順を追って説明する。まず、日常的な語感としての「情報量」は稀な事象ほど大きい [ニュースとして取り上げるに値する] と考えられる。[ここでの「情報量」は、「重要度」と言い換えた方が分かりやすい.] そこで「確率 $P(x)$ が小さい事象ほど大きい」という条件を満たす量として、事象 x の「自己情報量」

$$s(x) \equiv \ln \frac{1}{P(x)} \quad (\text{A.2})$$

を定義することが動機付けられる。右辺において対数をとっているため、情報の加法性

$$P(x, y) = P(x)P(y) \quad \rightarrow \quad s(x, y) = \ln \frac{1}{P(x, y)} = \ln \frac{1}{P(x)} + \ln \frac{1}{P(y)} = s(x) + s(y) \quad (\text{A.3})$$

が満たされる [確率変数 X を持つ独立な 2 つの系全体の確率 $P(x, y)$ と情報量 $s(x, y)$ を考えた]. Shannon 情報量は、自己情報量 (A.2) のすべての x にわたる平均である：

$$\sum_x P(x) s(x) = \sum_x P(x) \ln \frac{1}{P(x)} = - \sum_x P(x) \ln P(x) = S(X).$$

なお出現確率 $P(x) \rightarrow 0$ に対して自己情報量は $s(x) \rightarrow \infty$ であるが、平均 $S(X)$ への寄与 $P(x)s(x) = -P(x) \ln P(x)$ はゼロに近づくことに注意する [図 24 参照].

例えば 2 状態

$$x = \begin{cases} 0 & (\text{確率 } p) \\ 1 & (\text{確率 } 1-p) \end{cases}$$

から成る系 (ビット, バイナリ) の Shannon 情報量

$$S(X) = -p \ln p - (1-p) \ln(1-p) \equiv H(p) \quad (\text{A.5})$$

は図 25 のようである。[最大値について本稿次節で補足 (以下の一般式 (A.6) も参照).]

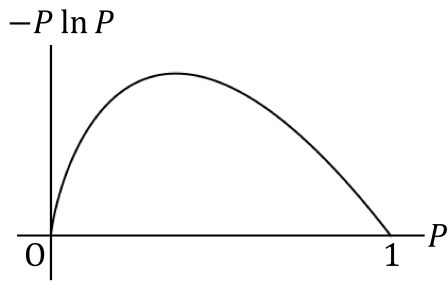


図 24 $-P(x) \ln P(x)$ のグラフ

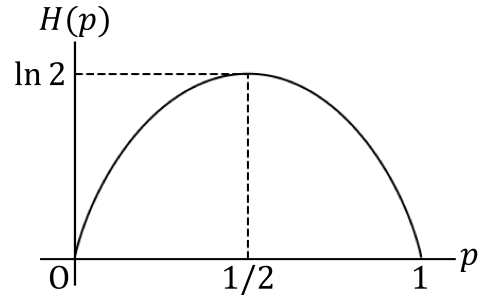


図 25 2 状態系の Shannon 情報量

より一般に x が N 通りの値をとり得るとき,

$$0 \leq S(X) \leq \ln N \quad (\text{A.6})$$

が成り立つ (等号成立条件と合わせて, 導出は下記). 最小値 $S(X) = 0$ は特定の事象 x の確率が $P(x) = 1$ となる「決定論的」な状況で実現される. 実際, 結果が分かり切っているときの情報量がゼロであるのは理に適っている. 最大値 $S(X) = \ln N$ は一様分布 $P(x) = 1/N$ に対して実現される. これはどの事象が現れるかが全くわからないとき, 実際に事象を観測したときに得られる情報量が最大となることを意味している. ここから Shannon 情報量はランダムネスの尺度と解釈できる.

式 (A.6) 第 1 の不等号の確認 $S = -\sum_x P(x) \ln P(x)$ の各項のグラフ (図 24) による. 等号が成立するのは, ある x に対し $P(x) = 1$ であり, それ以外の x で $P(x) = 0$ となるときである.

式 (A.6) 第 2 の不等号の確認 確率の規格化条件 $\sum_x P(x) = 1$ を踏まえ, Lagrange の未定乗数 λ を導入して

$$f(P(x), \lambda) = -\sum_x P(x) \ln P(x) - \lambda \left(\sum_x P(x) - 1 \right)$$

を考える. $S(X)$ の最大条件は, 変分 $\delta P(x)$ (すべて独立と見なせる) に対して

$$0 = \delta f = -\sum_x (\ln P(x) + 1 + \lambda) \delta P(x), \quad \therefore P(x) = e^{-(1+\lambda)} = C \quad (x \text{ によらない定数})$$

であり, 改めて拘束条件を考慮すると

$$1 = \sum_x P(x) = NC, \quad \therefore P(x) = C = \frac{1}{N}.$$

「A.3 節で述べるように, KL 情報量を使えばより簡潔に証明することもできる」(p.139 下から 6,5 行目). [式 (A.33) の箇所を参照.]

x が連続変数の場合には, $P(x)$ を確率密度として再定義し, Shannon エントロピー (A.1) における確率を $P(x) \rightarrow P(x)dx$ と置き換えて

$$S(X) \equiv -\int dx P(x) \ln [dx P(x)] \quad (\text{仮})$$

とすることが考えられる. 確率そのものは変数変換に対して不変なので $(P(x)dx = P(x')dx')$ [$P(x')$ にも同じ記号 P を用いているが, 誤解の恐れはない (教科書では p.141 の脚注にこの点の指摘がある)], この $S(X)$

は不変量となっているものの、 $\ln(dx)$ という発散項を含む。(これは連続変数の持つランダムネスが本来無限大であることを示唆している。) そこで発散項を省いて

$$S(X) \equiv - \int dx P(x) \ln P(x) \quad (\text{A.7})$$

と定義する。この定義は多くの場面で役に立つが、もはや上式 (A.7) は変数変換に対して不変ではない：

$$- \int dx' P(x') \ln P(x') = - \int dx P(x) \ln P(x) - \int dx P(x) \ln \left| \frac{dx}{dx'} \right|. \quad (\text{A.8})$$

[右辺第 2 項の符号を訂正した。上式 (A.8) は一般に多変数 x を想定した関係である (本稿次節で補足).]

A.1 節について

■2 状態系の Shannon 情報量 (A.5) の最大値について Shannon 情報量 $H(p)$ は置き換え $p \rightarrow 1-p$ に対して不変なので、 $p = 1/2$ に関して対称であることが分かる。改めて導関数を計算すると、

$$\frac{dH}{dp} = -\{\ln p - 1 - \ln(1-p) - 1\} = \ln \frac{1-p}{p} \geq 0 \quad \left(p \geq \frac{1}{2} \right)$$

なので、 $p = 1/2$ で H は最大となる。

■連続変数 x に対する Shannon 情報量の変換則 (A.8) について x が一般に多変数 (n 変数とする) であることを明示的に書けば、

$$P(x') d^n x' = P(x) d^n x = P(x) \left| \frac{\partial(x)}{\partial(x')} \right| d^n x'$$

より

$$\begin{aligned} - \int d^n x' P(x') \ln P(x') &= - \int d^n x P(x) \ln \left(P(x) \left| \frac{\partial(x)}{\partial(x')} \right| \right) \\ &= - \int d^n x P(x) \ln P(x) - \int d^n x P(x) \ln \left| \frac{\partial(x)}{\partial(x')} \right|. \end{aligned}$$

■情報エントロピーの形の決定 A.1 節では Shannon エントロピーが情報量として好ましい性質を備えていることを見てきた。ここでは逆に情報エントロピー $S(X)$ が以下の穏当な数理的性質を満たすことを要求すると、 $S(X)$ は Shannon エントロピーの形に限られることを示す (恣意性の排除)。

1. $S(X)$ はシステム X の状態 x におけるエントロピー $s(x)$ の平均

$$S(X) = \sum_x P(x) s(x)$$

である。

2. $s(x)$ は状態 x の出現確率 $P(x)$ のみの関数 $s\{P(x)\}$ である。
3. 独立な系 X, Y の全体系のエントロピー $S(X, Y)$ を定義すると、加法性

$$S(X, Y) = S(X) + S(Y)$$

が成り立つ (A.2 節)。

4. 正值性 $S(X) \geq 0$ が成り立つ.

まず系 X, Y の状態 x, y の同時確率分布 $P(x, y) = P(x)P(y)$ を定義すると, 条件 1, 2 の下で加法性の条件 3 の両辺はそれぞれ

$$S(X, Y) = \sum_{x, y} P(x, y) s\{P(x, y)\} = \sum_{x, y} P(x)P(y) s\{P(x)P(y)\},$$

$$S(X) + S(Y) = \sum_x P(x) s\{P(x)\} + \sum_y P(y) s\{P(y)\} = \sum_{x, y} P(x)P(y) [s\{P(x)\} + s\{P(y)\}]$$

と書き換えられる. 各々の最右辺を比較すると

$$s\{P(x)P(y)\} = s\{P(x)\} + s\{P(y)\}$$

であり, これは自己情報量の加法性 (A.3) に他ならない. ここで $P(x) \rightarrow p, P(y) \rightarrow q$ と略記し, $s(pq) = s(p) + s(q)$ と書こう. 両辺を q で微分すると

$$p \frac{\partial s(pq)}{\partial(pq)} = \frac{\partial s(q)}{\partial q}$$

であり, 次いで $q = 1$ とおくと

$$ps'(p) = k \text{ (} p \text{ によらない定数)}, \quad \therefore s(p) = k \ln p + c$$

となる. これを上式 $s(pq) = s(p) + s(q)$ に代入すると積分定数は $c = 0$ と定まるので,

$$S(X) = \sum_x ps(p) = k \sum_x p \ln p.$$

さらに正值性の条件 4 を要求すると, 確率の定義域 $0 \leq p \leq 1$ では常に $p \ln p \leq 0$ なので, $k < 0$ が課される. よってエントロピーを測る単位を適当に選べば, Shannon エントロピー $S = -\sum_x p \ln p$ が得られる.

A.2 相互情報量

次に互いに独立とは限らない 2 つの確率変数 X, Y (とり得る値 x, y) を考える. 例えば

- X : 熱力学系の状態, Y : その測定結果
- X : 送信メッセージ, Y : 受信メッセージ

である. ただし測定誤差や通信ノイズがあるため, このとき X と Y が一致するとは限らない.

A.2.1 条件つきシャノン情報量

X と Y の同時確率分布 $P(x, y)$ [$= P(y, x)$] を導入すると, 恒等的に

$$P(x) = \sum_y P(x, y), \quad P(y) = \sum_x P(x, y). \quad (\text{A.9})$$

また $P(x, y)$ を用いて Shannon 情報量

$$S(X, Y) \equiv -\sum_{x, y} P(x, y) \ln P(x, y) [= S(Y, X)]$$

を定義する。もし X と Y が独立であれば ($P(x, y) = P(x)P(y)$), 加法性 $S(X, Y) = S(X) + S(Y)$ が成り立つ [本稿次節で確認, 自己情報量 $s(x)$ の加法性 (A.3) との混同に注意]. しかし一般には加法性は破れており, 相互情報量ではそのことを相関の特徴付けに用いる [A.2.2 節].

次に Y の値が y であるという条件の下で, X の値が x となる条件つき確率

$$P(x|y) = \frac{P(x, y)}{P(y)} \quad (\text{A.11})$$

を導入する. あるいは書き換えて

$$P(x, y) = P(x|y)P(y) = P(y|x)P(x). \quad (\text{A.12})$$

[これは事象 x, y が同時に起きる確率 $P(x, y)$ が, 事象 y の起きる確率 $P(y)$ に条件つき確率 $P(x|y)$ を掛けて得られることを意味しており, ここから上式 (A.11) も理解できる.] 任意の y について条件つき確率は $\sum_x P(x|y) = 1$ を満たす [本稿次節で補足]. また X と Y が独立であれば $P(x|y) = P(x)$ となり, y 依存性はなくなる. [この結果は上式 (A.11) に $P(x, y) = P(x)P(y)$ を代入すると確かめられ, 直観的にも納得がいく.]

測定の文脈 (A.2 節冒頭) では, 測定誤差がなければ常に $x = y$ であり, この場合には

$$P(y|x) = \delta_{xy}$$

が対応する (通信の文脈では「通信路」).

ここで Y の値が y であるという条件の下での, X の条件つき Shannon 情報量

$$S(X|y) \equiv - \sum_x P(x|y) \ln P(x|y) (\geq 0 \text{ [図 24]}) \quad (\text{A.13})$$

を定義する. これをさらに y で平均すると

$$S(X|Y) \equiv \sum_y P(y) S(X|y) = - \sum_{x,y} P(x, y) \ln P(x|y) \quad (\text{A.14})$$

が得られる [第 2 の等号は式 (A.12) による]. $S(X|y) \geq 0$ より $S(X|Y) \geq 0$ である. 式 (A.11) を用いると,

$$S(X|Y) = S(X, Y) - S(Y) \quad (\text{A.15})$$

と書き換えられる [本稿次節で確認]. 同様に X と Y を入れ替えた条件つき Shannon 情報量

$$S(Y|X) = S(X, Y) - S(X) \quad (\text{A.16})$$

も定義できる [$S(X, Y) = S(Y, X)$ を考慮した].

■まとめ

$$P(x, y) \rightarrow S(X, Y), \quad P(x|y) \rightarrow S(X|y), S(X|Y).$$

A.2.1 節について

■独立な X, Y に対する「加法性 $S(X, Y) = S(X) + S(Y)$ 」(p.141, 1.4) の確認 X と Y の独立性 $P(x, y) = P(x)P(y)$ より,

$$\begin{aligned} S(X, Y) &\equiv - \sum_{x,y} P(x, y) \ln P(x, y) = - \sum_{x,y} P(x, y) \{ \ln P(x) + \ln P(y) \} \\ &= - \sum_x \left(\sum_y P(x, y) \right) \ln P(x) - \sum_y \left(\sum_x P(x, y) \right) \ln P(y) \\ &= - \sum_x P(x) \ln P(x) - \sum_y P(y) \ln P(y) \quad (\because \text{式 (A.1)}) \\ &= S(X) + S(Y). \end{aligned}$$

■「 $\sum_x P(x|y) = 1$ 」(p.141, 11) について これはそれ自体で明らかであり,

$$1 = \sum_x P(x|y) = \frac{1}{P(y)} \sum_x P(x, y)$$

と書き換えると, 式 (A.1): $P(y) = \sum_x P(x, y)$ と等価であることが分かる.

■式 (A.15) の導出 式 (A.14) の最右辺に $P(x|y)$ の式 (A.11) を代入すると,

$$\begin{aligned} S(X|Y) &= - \sum_{x,y} P(x, y) \{ \ln P(x, y) - \ln P(y) \} = S(X, Y) + \sum_y \left(\sum_x P(x, y) \right) \ln P(y) \\ &= S(X, Y) - S(Y) : (\text{A.15}) \quad \left(\because \text{式 (A.1)} : \sum_x P(x, y) = P(y) \right) \end{aligned}$$

となる.

A.2.2 相互情報量

確率変数 X と Y の相互情報量は

$$I(X : Y) \equiv S(X) + S(Y) - S(X, Y) \quad (\text{A.17})$$

で定義される. これは [A.2.1 節で予告したように] X と Y の相関を Shannon 情報量の加法性の破れによって表している. 実際, X と Y の情報量を図 26 のようなベン図で表し, $S(X, Y)$ が X と Y の全体系の情報量に他ならないことに注意すると, 上式 (A.17) は相互情報量 $I(X : Y)$ が X と Y の共有している情報量にあたる [それ故, 相関を表す] ことが見て取れる.

確率分布を用いて相互情報量 (A.17) をあからさまに書くと

$$I(X : Y) = \sum_{x,y} P(x, y) \ln \frac{P(x, y)}{P(x)P(y)} \quad (\text{A.18})$$

となる [本稿次節で確認]. また式 (A.15), (A.16) に注意すると, 相互情報量 (A.17) は条件つき Shannon 情報量を用いて

$$I(X : Y) = S(X) - S(X|Y) = S(Y) - S(Y|X) \quad (\text{A.19})$$

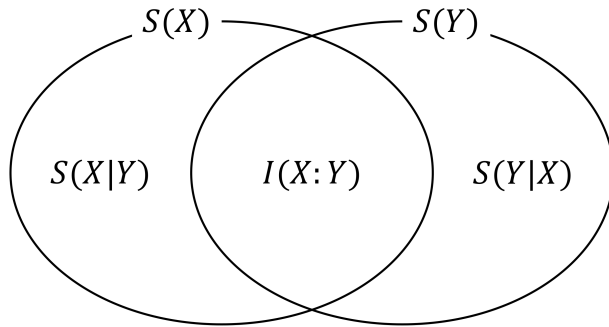


図 26 情報量の相互関係を表すベン図. 2つの円の全体が $S(X, Y)$ を表す.

と書くこともできる. [このように $I(X : Y)$ は $S(X, Y)$ と $S(X|Y)$ のいずれでも表せることから, 「,」と「|」のいずれとも異なる記号「:」で表記しているものと推察される.] 式 (A.19) は [第 2 辺に関して言えば,] $I(X : Y)$ が Y についての情報を得る (Y についての条件づけを行う) ことによる, X の Shannon 情報量の減少量であることを意味している. これは図 26 のベン図と整合している. [あるいは逆にここから $S(X|Y)$ を, 情報量 $S(X)$ から Y と共有された情報量 $I(X : Y)$ を除いた情報量と解釈することが正当化される.]

相互情報量は非負である (証明は A.3 節 [具体的には A.3.1 節 (p.147, 1.15–20)]) :

$$I(X : Y) \geq 0. \quad (\text{A.20})$$

ところで我々は既に, X と Y が独立であれば $I(X : Y) = 0$ となることを知っている. 実際, 式 (A.18) から直接分かるように, 上式 (A.20) の等号成立条件は $P(x, y) = P(x)P(y)$ である [A.3.1 節の証明からも明瞭に理解できる]. また相互情報量の非負性 (A.20) は

- 定義式 (A.17) より, Shannon 情報量の「劣加法性」

$$S(X) + S(Y) \geq S(X, Y) \quad (\text{A.21})$$

を含意する (等号成立は X と Y が独立なとき).

– マクロ系の平衡統計力学においてエントロピーが加法的であるのは,

$$(\text{系のエントロピー}) \sim (\text{体積}), \quad (\text{系の間の相互情報量}) \sim (\text{表面積})$$

であり (長距離相互作用がないとき), 熱力学極限 [体積 $\rightarrow \infty$] で後者を無視できるからである (p.143 脚注).

- 式 (A.19) とより,

$$S(X) \geq S(X|Y), \quad S(Y) \geq S(X|Y)$$

を含意する. これは条件づけを行うとランダムネス (したがって Shannon 情報量) が減少するという直観に整合している.

さらに式 (A.19) において $S(X|Y), S(Y|X) \geq 0$ [A.2.1 節] を考慮すると

$$I(X : Y) \leq S(X), \quad I(X : Y) \leq S(Y) \quad (\text{A.23})$$

が得られる. これは図 26 のベン図から期待される結果である.

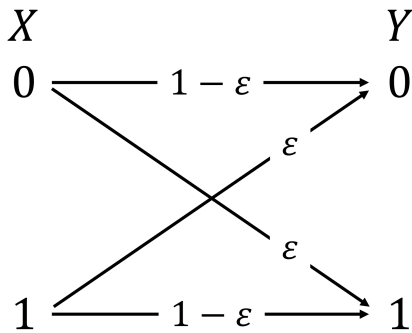


図 27 二値対称通信路の模式図

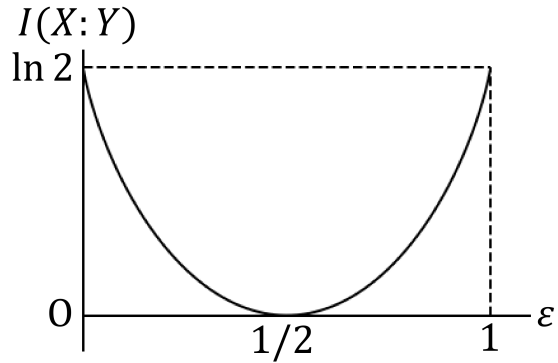


図 28 二値対称通信路の相互情報量

ここで簡単な例として、図 27 のような 2 つの 2 状態系 X, Y から成る「二値対称通信路 (binary symmetric channel)」を考え、「誤り確率」を ε (ただし $0 \leq \varepsilon \leq 1$) とする：

$$P(0|0) = 1 - \varepsilon, \quad P(1|0) = \varepsilon, \quad P(0|1) = \varepsilon, \quad P(1|1) = 1 - \varepsilon.$$

[対称性の仮定より 2 つの誤り確率 $P(1|0), P(0|1)$ は等しい.] また $P(x)$ は一様分布 $P(0) = P(1) = 1/2$ と仮定する. このとき $P(y)$ も一様分布 $P(0) = P(1) = 1/2$ となり [本稿次節で確認], 相互情報量は

$$I(X : Y) = \ln 2 + \varepsilon \ln \varepsilon + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon) (= \ln 2 - H(\varepsilon)) \quad (\text{A.25})$$

と計算される [本稿次節で確認]. [A.1 節のノートで調べた $H(p)$ の概形 (図 25) より] $I(X : Y)$ の ε 依存性は図 28 のようであり,

- 誤り確率 $\varepsilon = 0, 1$ のとき相互情報量 $I(X : Y)$ は最大値 $\ln 2$ をとる.
 - これは受信 (測定) した値 y がもとの値 x と完全に一致するとき ($\varepsilon = 0$), および完全に逆になるとき ($\varepsilon = 1$), X と Y の相関が最大になることに対応している.
- 誤り確率 $\varepsilon = 1/2$ のとき相互情報量 $I(X : Y)$ は最小値 0 をとる.
 - これは y から x を推定することがまったく不可能な状況に対応する.

連続変数 x, y に対しては $P(x), \text{etc.}$ を確率密度に改め, $I(X : Y)$ の式 (A.18) において確率を $P(x) \rightarrow P(x)dx, \text{etc.}$ と置き換えた式

$$I(X : Y) = \int dx dy P(x, y) \ln \frac{P(x, y)}{P(x)P(y)} \quad (\text{A.26})$$

で相互情報量を定義できる. このとき [Shannon 情報量の場合 (式 (A.7-8)) とは対照的に], $I(x, y)$ は連続変数 x, y の変換に対して不変となる.

具体例として, 連続的な値をとる入力信号 x が Gauss 分布

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \exp\left(-\frac{x^2}{2S}\right)$$

に従う場合を考える. ここで分散 $S (> 0)$ はシグナル強度と呼ばれる. また出力 y の条件つき確率密度 [定義は本稿次節] も Gauss 分布

$$P(y|x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{(y-x)^2}{2N}\right)$$

で与えられるとする (Gauss 型通信路, $N(> 0)$: ノイズ強度). [分散 N が大きいほど測定誤差 $|y - x|$ の大きな値が現れやすいため, N はノイズと呼べる.] このとき出力 y の確率密度は

$$P(y) = \int P(y|x)P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi(S+N)}} \exp\left(-\frac{y^2}{2(S+N)}\right) \quad (\text{A.29})$$

であり (分散 $S + N$ の Gauss 分布) [本稿次節で導出], 定義式 (A.26) に基づき, 相互情報量は

$$I(X : Y) = \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{S}{N}\right) \quad (\text{A.30})$$

と計算される [本稿次節で導出]. これは測定 (通信) の正確さの指標である S/N 比 (signal-to-noise ratio) だけで特徴付けられており, $S/N \rightarrow 0$ とすると $I(X : Y) \rightarrow 0$ となる (情報が伝わらない状況に対応).

A.2.2 節について

■相互情報量の表式 (A.18) の確認

$$S(X) = -\sum_x P(x) \ln P(x) = -\sum_{x,y} P(x,y) \ln P(x)$$

より,

$$\begin{aligned} I(X : Y) &= S(X) + S(Y) - S(X, Y) = -\sum_{x,y} P(x,y) \{\ln P(x) + \ln P(y) - \ln P(x,y)\} \\ &= \sum_{x,y} P(x,y) \ln \frac{P(x,y)}{P(x)P(y)} : (\text{A.18}). \end{aligned}$$

■Shannon 情報量の「劣加法性」(A.21) について ここでは状態変化を考えているわけではなく, 2つの系が“合体”する際のエントロピー増大則との混同に注意する.

■式 (A.23) の等号 $I(X : Y) = S(X)$ の成立条件 (p.144) について $I(X : Y) = S(X)$ のとき

$$0 = S(X|Y) = \sum_y P(y)S(X|y)$$

であり, これが与えられた $P(y)$ に対して成り立つことを要求すると,

$$0 = S(X|y) = -\sum_x P(x|y) \ln P(x|y) \quad (\text{all } y)$$

となる. すると A.1 節で見たように, これは確かに「『任意の y に対して, ある x があって $P(x|y) = 1$ となる』ことと等価である」(p.144, 1.6-7).

■「 Y についても $P(0) = P(1) = 1/2$ 」(p.144, 1.19) について

$$P(y) = \sum_{x=0,1} P(x,y) = \sum_{x=0,1} P(y|x)P(x) = \varepsilon \cdot \frac{1}{2} + (1-\varepsilon) \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad (y = 0, 1)$$

による.

■二値対称通信路の相互情報量 (A.25) の導出 まず

$$S(X) = S(Y) = H(1/2) = \ln 2$$

である。また $P(x, y) = P(y|x)P(x)$ の値を右辺の表式に従って求めると

$$P(0, 0) = \frac{1-\varepsilon}{2}, \quad P(0, 1) = \frac{\varepsilon}{2}, \quad P(1, 0) = \frac{\varepsilon}{2}, \quad P(1, 1) = \frac{1-\varepsilon}{2}$$

となるので、

$$S(X, Y) = - \sum_{x, y} P(x, y) \ln P(x, y) = -2 \left(\frac{\varepsilon}{2} \ln \frac{\varepsilon}{2} + \frac{1-\varepsilon}{2} \ln \frac{1-\varepsilon}{2} \right) = \ln 2 - \varepsilon \ln \varepsilon - (1-\varepsilon) \ln(1-\varepsilon)$$

を得る。以上より

$$I(X : Y) = S(X) + S(Y) - S(X, Y) = \ln 2 + \varepsilon \ln \varepsilon + (1-\varepsilon) \ln(1-\varepsilon) : (A.25).$$

■条件つき確率密度 $P(y|x)$ の定義について 式 (A.12) に対応して、 x と y の値をそれぞれ幅 dx, dy の中に見出す確率を

$$P(x, y)dx dy = \{P(y|x)dy\} \times P(x)dx \quad (21)$$

と書いて条件つき確率密度 $P(y|x)$ を定義する。このとき右辺において $P(y|x)dy$ は、 x が区間 dx 内の値をとるという条件の下で y が区間 dy に含まれる確率と解釈できる。実際、上式 (21) を x で積分すると

$$P(y)dy = \int_x P(x, y)dx dy = \int_x P(y|x)P(x)dx dy$$

となって、式 (A.29) の第 1 の等号が得られる。

■出力 y の確率密度 (A.29) の導出 第 1 の等号については条件つき確率密度 $P(y|x)$ の定義に関連して確認済みである。 $P(x)$ と $P(y|x)$ の表式を代入して、式 (A.29) 第 2 辺の Gauss 積分を実行すると、

$$\begin{aligned} \int P(y|x)P(x)dx &= \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int \exp \left\{ - \left(\frac{x^2}{2S} + \frac{(y-x)^2}{2N} \right) \right\} dx \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int \exp \left[- \left\{ \frac{S+N}{2SN} \left(x - \frac{S}{S+N}y \right)^2 + \frac{y^2}{2(S+N)} \right\} \right] dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(S+N)}} \exp \left(- \frac{y^2}{2(S+N)} \right) \end{aligned}$$

を得る。

■Gauss 型通信路の相互情報量 (A.30) の導出 式 (21) より

$$P(x, y) = P(y|x)P(x) = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \exp \left\{ - \left(\frac{x^2}{2S} + \frac{(y-x)^2}{2N} \right) \right\}$$

であり、また $P(y)$ の式 (A.29) より

$$\frac{P(x, y)}{P(x)P(y)} \left(= \frac{P(y|x)}{P(y)} \right) = \sqrt{\frac{S+N}{N}} \exp \left\{ - \frac{(y-x)^2}{2N} + \frac{y^2}{2(S+N)} \right\}$$

となる。これらを $I(X : Y)$ の定義式 (A.26) に代入すると

$$I(X : Y) = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int dx dy \exp \left\{ - \left(\frac{x^2}{2S} + \frac{(y-x)^2}{2N} \right) \right\} \times \left[\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{S}{N} \right) + \left\{ -\frac{(y-x)^2}{2N} + \frac{y^2}{2(S+N)} \right\} \right] \\ \equiv I_1 + I_2$$

となる。ここに I_1 は $[\dots]$ 内の第 1 項の寄与

$$I_1 \equiv \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{S}{N} \right) \times \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int dx dy \exp \left\{ - \left(\frac{x^2}{2S} + \frac{(y-x)^2}{2N} \right) \right\} \\ = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{S}{N} \right) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi(S+N)}} \int dy \exp \left(-\frac{y^2}{2(S+N)} \right) \\ (\because x \text{ に関する積分は式 (A.29) で計算済み}) \\ = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{S}{N} \right)$$

である。次に

$$I_2 \equiv \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int dx dy \left\{ -\frac{(y-x)^2}{2N} + \frac{y^2}{2(S+N)} \right\} \exp \left\{ - \left(\frac{x^2}{2S} + \frac{(y-x)^2}{2N} \right) \right\} \\ = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \int dy \exp \left(-\frac{y^2}{2(S+N)} \right) \int dx \left\{ -\frac{(y-x)^2}{2N} + \frac{y^2}{2(S+N)} \right\} \exp \left\{ -\frac{S+N}{2SN} \left(x - \frac{S}{S+N}y \right)^2 \right\}$$

を計算する (第 2 の等号では式 (A.29) 導出時の指数の平方完成を再利用した)。新しい積分変数 $x' \equiv x - \frac{S}{S+N}y$ を導入すると、指数の前の因子 $\{\dots\}$ は

$$-\frac{(y-x)^2}{2N} + \frac{y^2}{2(S+N)} = -\frac{1}{2N} \left(\frac{N}{S+N}y - x' \right)^2 + \frac{y^2}{2(S+N)} \\ = -\frac{1}{2N}x'^2 + \frac{1}{S+N}x'y + \frac{S}{2(S+N)^2}y^2$$

と書き換えられるので、

$$(x \text{ に関する積分}) = \int dx' \left\{ -\frac{1}{2N}x'^2 + \frac{1}{S+N}x'y + \frac{S}{2(S+N)^2}y^2 \right\} \exp \left(-\frac{S+N}{2SN}x'^2 \right) \\ = -\frac{1}{2N} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2SN}{S+N} \right)^{3/2} + \frac{S}{2(S+N)^2}y^2 \sqrt{\frac{2\pi SN}{S+N}}$$

と計算される。次いで y に関する積分を実行すると、

$$I_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \left[-\frac{1}{2N} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2SN}{S+N} \right)^{3/2} \int dy \exp \left(-\frac{y^2}{2(S+N)} \right) + \frac{S}{2(S+N)^2} \sqrt{\frac{2\pi SN}{S+N}} \int dy y^2 \exp \left(-\frac{y^2}{2(S+N)} \right) \right] \\ = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \left[-\frac{1}{2N} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2SN}{S+N} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi(S+N)} + \frac{S}{2(S+N)^2} \sqrt{\frac{2\pi SN}{S+N}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \{2(S+N)\}^{3/2} \right] \\ = \frac{1}{2\pi\sqrt{SN}} \left[-\frac{\pi S^{3/2} N^{1/2}}{S+N} + \frac{\pi S^{3/2} N^{1/2}}{S+N} \right] \\ = 0$$

となる。以上より式 (A.30):

$$I(X : Y) = I_1 + I_2 = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{S}{N} \right)$$

を得る。

A.3 カルバック・ライブラー (KL) 情報量

序文を引用する：

カルバック・ライブラー (Kullback-Leibler, KL) 情報量はシャノン情報量や相互情報量の性質を统一的に理解するうえで重要な概念であり、熱力学とも密接に結びついている。KL 情報量は情報理論の分野では KL ダイバージェンス (Kullback-Leibler divergence) と呼ばれることが多いが、物理ではしばしば相対エントロピー (relative entropy) と呼ばれる。

[実際この A.3 節で KL 情報量を利用し、教科書の諸々の関係式を証明すると約束してあり、KL 情報量は少なくとも数学的に便利な道具立てであることが否応なく分かる.]

A.3.1 定義と基本性質

同じ確率変数 X 上の 2 つの確率分布 $P_1(x), P_2(x)$ に対して、KL 情報量は

$$S(P_1 \| P_2) \equiv \sum_x P_1(x) \ln \frac{P_1(x)}{P_2(x)} \quad (\text{A.31})$$

で定義され ($P_1(x)$ と $P_2(x)$ に関して非対称)、 $P_1(x), P_2(x)$ がどれだけ異なるかを特徴付ける [この解釈を正当化する議論は非負性 (A.32) の箇所にしか見られない]。

まず KL 情報量は非負性

$$S(P_1 \| P_2) \geq 0 \quad (\text{A.32})$$

を満たす。等号成立は分布 $P_1(x), P_2(x)$ が (すべての x で) 一致する場合である。

証明 $t > 0$ に対して $\ln(t^{-1}) \geq 1 - t$ である (等号成立は $t = 1$ のときのみ) [図 29 を参照]。 $t = P_2/P_1$ とおくと $[\ln(P_1/P_2) \geq 1 - (P_2/P_1)]$ であり、両辺に P_1 を掛けて x で和をとると、

$$S(P_1 \| P_2) \equiv \sum_x P_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \geq \sum_x P_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) = \sum_x P_1 - \sum_x P_2 = 0$$

が得られる。導出過程より、等号成立条件 $P_1(x) \equiv P_2(x)$ も理解される。

ここで P_2 が一様分布 $P_2(x) = 1/N$ (N は状態 x のとり得る場合の数) を考えると、KL 情報量は Shannon 情報量 $S(P_1) = -\sum_x P_1(x) \ln P_1(x)$ と

$$S(P_1 \| P_2) = \ln N - S(P_1) \quad (\text{A.33})$$

で関係付けられる [本稿次節で確認]。これを非負性 (A.32) と合わせると、式 (A.6) における不等式 $S(P_1) \leq \ln N$ が得られる [等号成立は $P_1(x) = P_2(x) = 1/N$]。

次に P_1 と P_2 をともに確率変数 X, Y の同時確率分布

$$P_1(x, y) = P(x, y), \quad P_2(x, y) = P(x)P(y)$$

に設定すると、式 (A.18) より KL 情報量は相互情報量になる：

$$S(P_1 \| P_2) = I(X : Y).$$

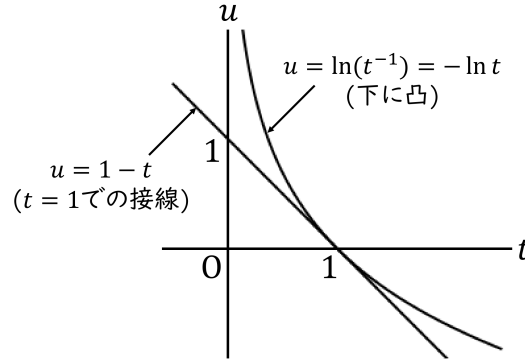


図 29 $t > 0$ に対して $\ln(t^{-1}) \geq 1 - t$ (等号成立は $t = 1$ のときのみ)

このとき式 (A.31) は相互情報量の非負性 (A.20): $I(X : Y) \geq 0$ を意味する [等号成立条件 $P_1 = P_2$ はやはり $P(x, y) = P(x)P(y)$ を与える].

互いに近い分布 P_1, P_2 を考え $\Delta P \equiv P_1 - P_2 \sim \varepsilon$ とすると,

$$S(P_1 \| P_2) \equiv \frac{1}{2} \sum_x \frac{\Delta P(x)^2}{P_1(x)} + O(\varepsilon^3) \quad (\text{A.34})$$

と表される [本稿次節で確認]. これは 2 次の微小量であり, 右辺第 1 項は Fisher (フィッシャー) 情報量に関連している (A.4 節で論じる).

さらに P_2 をカノニカル分布 (2.5): $P_{\text{can}} = e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)}$ に選んで, 熱力学との関係調べる ($P_1 = P$ は一般の分布). このとき平均エネルギー $E = \sum_x P(x)E_x$ と非平衡自由エネルギー (2.30): $F = E - \beta^{-1}S(P)$ を用いて, KL 情報量は

$$S(P \| P_{\text{can}}) = \beta(F - F_{\text{eq}}) \quad (\text{A.35})$$

と表される [本稿次節で確認]. これが非負なので, 不等式 (2.32):

$$F \geq F_{\text{eq}}$$

が得られる (等号成立は $P = P_{\text{can}}$ のとき). ここで平均エネルギー E を固定すると, [これは両辺に共通の E を用いて $E - \beta^{-1}S(P) \geq E - \beta^{-1}S(P_{\text{can}})$ と書けるので]

$$S(P) \leq S(P_{\text{can}})$$

と書き換えられる. すなわち「平均エネルギーを固定すれば, シヤノン・エントロピーが最大になる分布はカノニカル分布である」(2.2 節).

A.3.1 節について

■Shannon 情報量との関係 (A.33) の確認 KL 情報量の定義式 (A.31) に一様分布 $P_2(x) = 1/N$ を代入すると,

$$S(P_1 \| P_2) = \sum_x P_1 \ln(NP_1) = (\ln N) \sum_x P_1 + \sum_x P_1 \ln P_1 = \ln N - S(P_1) : (\text{A.33})$$

を得る.

■ ΔP による展開 (A.34) の確認

$$\begin{aligned}
S(P_1 \| P_2) &= \sum_x P_1 \ln \frac{P_1}{P_1 - \Delta P} = \sum_x P_1 \ln \frac{1}{1 - (\Delta P / P_1)} \\
&= \sum_x P_1 \ln \left\{ 1 + \frac{\Delta P}{P_1} + \left(\frac{\Delta P}{P_1} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right\} \\
&= \sum_x P_1 \left[\left\{ \frac{\Delta P}{P_1} + \left(\frac{\Delta P}{P_1} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \frac{\Delta P}{P_1} + \left(\frac{\Delta P}{P_1} \right)^2 + O(\varepsilon^3) \right\}^2 + O(\varepsilon^3) \right] \\
&= \sum_x \Delta P + \frac{1}{2} \sum_x \frac{(\Delta P)^2}{P_1} + O(\varepsilon^3).
\end{aligned}$$

ここで最右辺における ΔP の 1 次の項は

$$\sum_x \Delta P = \sum_x P_1 - \sum_x P_2 = 1 - 1 = 0$$

となって消えるので, 式 (A.34) を得る.

■ カノニカル分布との間の KL 情報量 (A.35) の確認

$$\begin{aligned}
S(P \| P_{\text{can}}) &= \sum_x P(x) \ln \frac{P(x)}{e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)}} = \sum_x P(x) \{ \ln P(x) - \beta(F_{\text{eq}} - E_x) \} = -S(P) - \beta F_{\text{eq}} + \beta E \\
&= \beta(F - F_{\text{eq}}) : (\text{A.35}).
\end{aligned}$$

最後の等号では非平衡エントロピーの定義式 (2.30): $F \equiv E - \beta^{-1}S(P)$ を用いた.

A.3.2 KL 情報量の単調性

確率分布 $P(x)$ の時間発展 (変換) は

$$P'(x') = \sum_x T(x'|x)P(x) \quad (\text{A.36})$$

と書ける. ここに確率遷移行列 $T(x'|x)$ [離散値 x', x を行列成分のラベルと見る] は x という条件の下で x' になる確率であり, [条件つき確率の規格化条件 (A.2.1 節) と同様に] $\sum_{x'} T(x'|x) = 1$ を満たす.

さて, 2 つの確率分布 P_1, P_2 が共通の確率遷移行列 T で P'_1, P'_2 に変換されるとき, KL 情報量に対して「単調性」

$$S(P_1 \| P_2) \geq S(P'_1 \| P'_2) \quad (\text{A.37})$$

が成り立つ (証明は下記). これは KL 情報量が非増加であることを意味しており, 時間発展に伴って一般に 2 つの分布は互いに区別しにくくなると解釈できる.

KL 情報量の単調性 (A.37) の証明 結合確率分布 [式 (A.12) と同様の同時確率分布]

$$P_i(x', x) \equiv T(x'|x)P_i(x) \quad (i = 1, 2)$$

を導入する. このとき [$\sum_{x'} P_i(x', x) = P_i(x) \sum_{x'} T(x'|x) = P_i(x)$ より],

$$S(P_1 \| P_2) \equiv \sum_x P_1(x) \ln \frac{P_1(x)}{P_2(x)} = \sum_{x, x'} P_1(x', x) \ln \frac{P_1(x)}{P_2(x)} = \sum_{x, x'} P_1(x', x) \ln \frac{P_1(x', x)}{P_2(x', x)}$$

と変形できる。ここで [再び式 (A.12) にならい]

$$P_i(x', x) = P_i(x|x')P'_i(x')$$

と書いて [“逆向きの” 条件つき確率] $P_i(x|x')$ を導入すると, $[\sum_x P_i(x|x') = 1$ に注意して] さらに

$$\begin{aligned} S(P_1||P_2) &= \sum_{x,x'} P_1(x|x')P'_1(x') \ln \frac{P_1(x|x')P'_1(x')}{P_2(x|x')P'_2(x')} \\ &= \sum_{x'} \left(\sum_x P_1(x|x') \right) P'_1(x') \ln \frac{P'_1(x')}{P'_2(x')} + \sum_{x'} P'_1(x') \left(\sum_x P_1(x|x') \ln \frac{P_1(x|x')}{P_2(x|x')} \right) \\ &= S(P'_1||P'_2) + \sum_{x'} P'_1(x') S(P_{1,x'}||P_{2,x'}) \end{aligned}$$

と書き換えられる。ここで最右辺において条件つき分布間の KL 情報量

$$S(P_{1,x'}||P_{2,x'}) \equiv \sum_x P_1(x|x') \ln \frac{P_1(x|x')}{P_2(x|x')}$$

は非負なので, 不等式 (A.37) が成り立つ。

特に P_2 が T によって変化しない場合 ($P'_2 = P_2$), 単調性 (A.37) は

$$S(P_1||P_2) \geq S(P'_1||P_2) \quad (\text{A.40})$$

となる。ここで一様分布 $P_2(x) = 1/N$ をとると, 式 (A.33) より上式 (A.40) は

$$S(P_1) \leq S(P'_1)$$

を与える。これは一様分布を変化させない変換に対して, Shannon エントロピーが非減少となることを意味する [等エネルギー面上の時間発展に対応すると考えられる]。またカノニカル分布 (Gibbs 分布ともいう) $P_{\text{can}} = e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)}$ [式 (2.5)] は [温度 $(k_B\beta)^{-1}$ での平衡状態を表すので], 熱浴 (逆温度 β) の下でのダイナミクス T によって変化しないと考えられる。(このとき T を Gibbs 保存写像という。) そこで P_2 を P_{can} に選ぶと, 単調性 (A.40) は

$$\begin{aligned} 0 \leq S(P'_1||P_{\text{can}}) - S(P_1||P_{\text{can}}) &= S(P'_1) - S(P_1) - \beta \sum_x (P'_1(x) - P_1(x)) E_x \quad (\text{A.42}) \\ &= \Delta S - \beta Q \quad [Q \text{ の定義は 2.3 節}] \end{aligned}$$

と書き換えられ [本稿次節で補足], 第二法則 (2.25) を再現する。ただしこの証明ではエネルギー準位が変化せず, それ故, 系が仕事をしない過程 (緩和過程) を仮定していることに注意する [2.3 節の仕事の定義を参照]。

■(コラム) いろいろなエントロピー, そして熱力学リソース理論

- KL 情報量の一般化 …… Rényi (レニー) ダイバージェンス, f -ダイバージェンス
- 情報量の量子版 (von Neumann エントロピーなど) → 豊かな数学的構造
- 熱力学リソース理論 …… ゆらぎの熱力学と相補的なアプローチで, (量子) 情報理論に近い

A.3.2 節について

■KL 情報量の単調性 (A.37) と、始・終状態に関する非対称性 KL 情報量の単調性 (A.37) は、問題設定が始状態 P_1, P_2 と終状態 P'_1, P'_2 に関して非対称であることを意味する。(さもなくば式 (A.37) で不等号の向きを入れ替えた式も成り立つことになる。) 実際、式 (A.37) の証明において、遷移確率 $T(x'|x)$ は 2 つの分布 P_1, P_2 に共通であるのに対し $(P_i(x', x) = T(x'|x)P_i(x))$, “逆向きの” 条件つき確率 $P_i(x|x')$ に関しては 2 種類を考えている点で $(P_i(x', x) = P_i(x|x')P'_i(x'))$, 非対称性が導入されている。

■式 (A.42) について 式 (A.35) の箇所で見たように

$$S(P_1 \| P_{\text{can}}) = \beta(E - F_{\text{eq}}) + \beta E - S(P_1)$$

である。ここで $E = \sum_x P_1(x)E_x$ は分布の形 $P_1(x)$ に依存するのに対し、

$$F_{\text{eq}} = -\beta^{-1} \ln Z, \quad Z \equiv \sum_x e^{-\beta E_x}$$

は与えられた逆温度 β と準位 $\{E_x\}$ だけで決まり、分布によらない。よって式 (A.42) における等号

$$S(P'_1 \| P_{\text{can}}) - S(P_1 \| P_{\text{can}}) = S(P'_1) - S(P_1) - \beta \sum_x (P'_1(x) - P_1(x))E_x$$

が成り立つ。

A.4 フィッシャー情報量

未知の実数パラメータ θ で特徴付けられる確率分布 $P_\theta(x)$ が与えられたとき、 x の値の測定を通して θ の値を推定することを考える。ここで少し毛色の違う「情報量」として Fisher (フィッシャー) 情報量

$$f_\theta \equiv \sum_x \frac{(\partial_\theta P_\theta(x))^2}{P_\theta(x)} = - \sum_x P_\theta(x) \partial_\theta^2 [\ln P_\theta(x)] \quad (\text{A.43})$$

を定義すると [第 2 の等号は本稿次節で確認]、これは θ の推定精度 [の限界] を特徴付ける [そのことは式 (A.45) の箇所で判明する]。

さて、任意の確率変数 A_x の確率分布 $P_\theta(x)$ による平均と分散をそれぞれ

$$\langle A \rangle_\theta \equiv \sum_x A_x P_\theta(x), \quad \langle \Delta A^2 \rangle_\theta \equiv \langle A^2 \rangle_\theta - \langle A \rangle_\theta^2$$

と書こう。このとき Fisher 情報量と推定精度の基本的な関係は、Cramer-Rao (クラメール・ラオ) 不等式

$$\langle \Delta A^2 \rangle_\theta f_\theta \geq (\partial_\theta \langle A \rangle_\theta)^2 \quad (\text{A.44})$$

で与えられる [本稿次節で教科書を補足しつつ導出]。

ここで全ての θ に対して $\langle A \rangle_\theta = \theta$ となるような A_x (θ の不偏推定量という) があれば、 A_x を測定して得た期待値がそのまま求める θ となる。そして分散 $\langle \Delta A^2 \rangle_\theta$ が小さいほど、推定精度は良いことになる。ところが不偏推定量 A_x に対して、式 (A.44) は

$$\langle \Delta A^2 \rangle_\theta f_\theta \geq 1 \quad (\text{A.45})$$

となるので (狭義の Cramer-Rao 不等式), [これを $\langle \Delta A^2 \rangle_\theta \geq f_\theta^{-1}$ と書き換えれば分かるように] 不偏推定の精度の限界は Fisher 情報量の逆数 f_θ^{-1} で与えられる.

このことを別の角度から検討しよう. θ の微小変化に伴う分布 P_θ の変化が大きいほど, θ の推定は容易であると考えられる. ところで θ の値が微小に異なる 2 つの分布 $P_1 = P_\theta, P_2 = P_{\theta-\Delta\theta}$ の間の「距離」として, KL 情報量の式 (A.34): $f_\theta \Delta\theta^2/2$ を用いることができる. よって [θ の推定は f_θ が大きいほど容易であり], このことは推定精度の限界が f_θ^{-1} であることと定性的に整合している.

なお KL 情報量は本来, 2 つの分布間の非対称な「距離」であったのに対し, その微小展開の最低次の項 $f_\theta \Delta\theta^2/2$ は対称な距離となっており [実際 $P_1 \leftrightarrow P_2$ としても $\Delta\theta^2$ の項は不変], 係数 f_θ はパラメータ空間の計量と見なせることが示唆される (\rightarrow 情報幾何).

確率分布 $P(x)$ と物理量 A_x , 規格化因子 $g(\theta)$ に対して, 指数型分布族

$$P_\theta(x) \equiv P(x)e^{\theta A_x - g(\theta)} \quad (\text{A.46})$$

を定義すると, これは

$$\partial_\theta g(\theta) = \langle A \rangle_\theta, \quad \partial_\theta^2 g(\theta) = \langle \Delta A^2 \rangle_\theta = f_\theta \quad (\text{A.47})$$

を満たすので [教科書の指示に従い, 本稿次節で確認], Cramer-Rao 不等式 (A.44) の等号を達成する. 指数型分布族 (A.46) と熱力学との関係については, 本稿次節で教科書を補足しつつまとめる.

A.4 節について

■ Fisher 情報量 (A.43) 第 2 の等号の確認

$$\begin{aligned} -\sum_x P_\theta \partial_\theta^2 [\ln P_\theta] &= -\sum_x P_\theta \partial_\theta \left(\frac{\partial_\theta P_\theta}{P_\theta} \right) = -\sum_x \left\{ -\frac{(\partial_\theta P_\theta)^2}{P_\theta} + \partial_\theta^2 P_\theta \right\} \\ &= \sum_x \frac{(\partial_\theta P_\theta)^2}{P_\theta} - \underbrace{\partial_\theta^2 \sum_x P_\theta}_1 = \sum_x \frac{(\partial_\theta P_\theta)^2}{P_\theta}. \end{aligned}$$

■ Cramer-Rao 不等式 (A.44) の導出 まず $Z_{\theta,x} \equiv \partial_\theta [\ln P_\theta(x)]$ とおくと

$$\langle Z_\theta \rangle_\theta = \sum_x P_\theta(x) Z_{\theta,x} = \sum_x P_\theta(x) \partial_\theta [\ln P_\theta(x)] = \partial_\theta \sum_x P_\theta(x) = 0.$$

次に任意の $\{a_x\}, \{b_x\}$ (θ に依存していても良い) に対して, Cauchy-Shwarz の不等式

$$\left(\sum_x a_x^2 \right) \left(\sum_x b_x^2 \right) \geq \left(\sum_x a_x b_x \right)^2$$

を考える. ここで $a_x \rightarrow \sqrt{P_\theta(x)} a_x, b_x \rightarrow \sqrt{P_\theta(x)} b_x$ と置き換えると, 公式

$$\left(\sum_x P_\theta(x) a_x^2 \right) \left(\sum_x P_\theta(x) b_x^2 \right) \geq \left(\sum_x P_\theta(x) a_x b_x \right)^2$$

が得られる. これを

$$a_x = \Delta A_{\theta,x} \equiv A_x - \langle A \rangle_\theta, \quad b_x = Z_{\theta,x}$$

とにおいて用いると

$$\langle \Delta A^2 \rangle_\theta \langle Z_\theta^2 \rangle_\theta \geq \left(\sum_x P_\theta(x) (\Delta A_{\theta,x}) Z_{\theta,x} \right)^2 \equiv (\langle (\Delta A) Z_\theta \rangle_\theta)^2$$

となる．ところが最左辺と最右辺において

$$\begin{aligned} \langle Z_\theta^2 \rangle_\theta &= \sum_x P_\theta(x) [\ln P_\theta(x)]^2 = \sum_x P_\theta(x) \left(\frac{\partial_\theta P_\theta(x)}{P_\theta(x)} \right)^2 = \sum_x \frac{(\partial_\theta P_\theta(x))^2}{P_\theta(x)} = f_\theta, \\ \langle (\Delta A) Z_\theta \rangle_\theta &= \langle (A - \langle A \rangle_\theta) Z_\theta \rangle_\theta = \langle AZ_\theta \rangle_\theta - \langle A \rangle_\theta \langle Z_\theta \rangle_\theta = \langle AZ_\theta \rangle_\theta \quad (\because \langle Z_\theta \rangle_\theta = 0) \\ &= \sum_x P_\theta(x) (A_x Z_{\theta,x}) = \sum_x P_\theta(x) A_x \partial_\theta [\ln P_\theta(x)] = \sum_x A_x \partial_\theta P_\theta(x) = \partial_\theta \langle A \rangle_\theta \end{aligned}$$

と書き換えられるので，Cramer-Rao 不等式 (A.44) が導かれる．

■式 (A.47) の確認 指数型分布族 (A.46): $P_\theta(x) \equiv P(x)e^{\theta A_x - g(\theta)}$ に対して

$$0 = \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_x P_\theta(x) = \sum_x (A_x - \partial_\theta g(\theta)) P_\theta(x) = \langle A \rangle_\theta - \partial_\theta g$$

なので，第 1 式 $\partial_\theta g(\theta) = \langle A \rangle_\theta$ を得る．この下で同様に

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \sum_x P_\theta(x) = \sum_x \{-\partial_\theta^2 g(\theta) + (A_x - \partial_\theta g(\theta))^2\} P_\theta(x) \\ &= -\partial_\theta^2 g(\theta) + \langle A^2 \rangle_\theta - 2(\partial_\theta g(\theta)) \langle A \rangle_\theta + (\partial_\theta g(\theta))^2 \\ &= -\partial_\theta^2 g(\theta) + \langle A^2 \rangle_\theta - \langle A \rangle_\theta^2 \\ &= -\partial_\theta^2 g(\theta) + \langle \Delta A^2 \rangle_\theta \end{aligned}$$

となるので，第 2 式の第 1 の等号 $\partial_\theta^2 g(\theta) = \langle \Delta A^2 \rangle_\theta$ が示される．他方，Fisher 情報量の定義式 (A.43) に式 (A.46) を代入すると

$$\begin{aligned} f_\theta &= \sum_x \frac{(\partial_\theta P_\theta(x))^2}{P_\theta(x)} = \sum_x (A_x - \partial_\theta g(\theta))^2 P_\theta(x) = \langle (\langle A \rangle - \partial_\theta g(\theta))^2 \rangle_\theta \\ &= \langle (\langle A \rangle - \langle A \rangle_\theta)^2 \rangle_\theta = \langle \Delta A^2 \rangle_\theta \end{aligned}$$

なので，第 2 の等号も成り立っている．

■指数型分布族 (A.46) と熱力学の関係 (最終段落) 指数型分布族 (A.46) の右辺における確率密度を一様分布 $P(x) = \text{const.}$ に選び，これをあらかじめ規格化因子 $g(\theta)$ に吸収させて

$$P_\theta(x) = e^{\theta A_x - g(\theta)}$$

と再定義する．するとこれはカノニカル分布 (2.5): $P_{\text{can}}(x) = e^{\beta(F_{\text{eq}} - E_x)}$ と完全に同じ形になり，

$$\theta \leftrightarrow -\beta, \quad A_x \leftrightarrow E_x, \quad g(\theta) \leftrightarrow -\beta F_{\text{eq}} \quad (\theta^{-1} g(\theta) \leftrightarrow F_{\text{eq}})$$

と対応付けられる．

このとき

$$\theta^2 \partial_\theta \langle A \rangle_\theta = -\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C}{k_B}$$

は無次元化した比熱である (教科書ではエントロピーと同様, これを比熱 C と定義している). 他方, 式 (A.47) より

$$\theta^2 \partial_\theta \langle A \rangle_\theta = \theta^2 \partial_\theta^2 g(\theta) = \theta^2 \langle \Delta A^2 \rangle_\theta = \beta^2 \langle \Delta E^2 \rangle$$

と書き換えられる. これらを等置すると, 平衡統計力学でよく知られた, 比熱とエネルギーの分散の関係

$$C = \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{k_B T^2}$$

が再現される.

なお式 (A.47) 第 1 式は両辺がそれぞれ

$$\partial_\theta g(\theta) = -\partial_\beta(-\beta F_{\text{eq}}) = F_{\text{eq}} + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} F_{\text{eq}} = F_{\text{eq}} - T \frac{\partial}{\partial T} F_{\text{eq}} = F_{\text{eq}} + T(k_B S_{\text{eq}}), \quad \langle A \rangle_\theta = E$$

と書き換えられるので, $F_{\text{eq}} = E - T(k_B S_{\text{eq}})$ を再現する. (この下で第 2 式からは, 改めて $C = \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{k_B T^2}$ が得られる.)

A.5 モーメントとキュムラント

確率分布 $P(x)$ を用いて, 任意の確率変数 A_x (\hat{A} とも書く) の $n(=0, 1, 2, \dots)$ 次のモーメントは

$$\langle \hat{A}^n \rangle = \sum_x (A_x)^n P(x)$$

と定義される [これは $(A_x)^n$ の期待値に他ならない]. (x が連続変数のときは $[P(x) \rightarrow P(x)dx]$ として] 和を積分に置き換える.) 対応するモーメント関数は

$$M(\chi) \equiv \langle e^{-\chi \hat{A}} \rangle = \sum_x e^{-\chi A_x} P(x) \left[= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\chi)^n}{n!} \left(\sum_x (A_x)^n P(x) \right) \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle \hat{A}^n \rangle}{n!} (-\chi)^n \quad (\text{A.48})$$

と定義される (第 3 章の表記と合わせるため, ここでは実変数 χ の前に負号を含めて定義した). その意味は, $M(\chi)$ を微分するとモーメント $\langle \hat{A}^n \rangle$ が得られるということの中に含まれている:

$$\langle \hat{A}^n \rangle = (-1)^n \left. \frac{d^n M(\chi)}{d\chi^n} \right|_{\chi=0}.$$

また \hat{A} のキュムラント生成関数は, モーメント関数の対数 $\Phi(\chi) \equiv -\ln M(\chi)$ として定義される (ここでも右辺に負号を導入した). これを

$$\Phi(\chi) \equiv -\ln M(\chi) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa_n}{n!} (-\chi)^n \quad (\text{A.50})$$

と書いたときの展開係数として, \hat{A} の n 次のキュムラント κ_n を定義する [$n=0$ の項が現れないことを本稿次節で確認する]. (律儀に書けば $\kappa_n \equiv (-1)^{n-1} \left. \frac{d^n \Phi(\chi)}{d\chi^n} \right|_{\chi=0}$ であり, キュムラント生成関数を微分するとキュムラントが得られる.) このとき 1 次のキュムラントは平均 $\kappa_1 = \langle \hat{A} \rangle$, 2 次のキュムラントは分散 $\kappa_2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$ を与える [本稿次節で確認].

なお \hat{A} が Gauss 分布に従う場合 (3 次以上のキュムラントはゼロ) については, 本稿次節で補足しつつまとめる.

A.5 節について

■キユムラント κ_n の計算 モーメント生成関数 (A.48):

$$M(\chi) = 1 - \langle \hat{A} \rangle \chi + \frac{\langle \hat{A}^2 \rangle}{2!} \chi^2 - \frac{\langle \hat{A}^3 \rangle}{3!} \chi^3 + O(\chi^4)$$

に対して, キユムラント生成関数を χ の 3 次まで正確に調べると

$$\begin{aligned} \Phi(\chi) &\equiv -\ln M(\chi) = -\ln \left\{ 1 - \langle \hat{A} \rangle \chi + \frac{\langle \hat{A}^2 \rangle}{2!} \chi^2 - \frac{\langle \hat{A}^3 \rangle}{3!} \chi^3 + O(\chi^4) \right\} \\ &= - \left[\left\{ -\langle \hat{A} \rangle \chi + \frac{\langle \hat{A}^2 \rangle}{2!} \chi^2 - \frac{\langle \hat{A}^3 \rangle}{3!} \chi^3 + O(\chi^4) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left\{ -\langle \hat{A} \rangle \chi + \frac{\langle \hat{A}^2 \rangle}{2!} \chi^2 + O(\chi^3) \right\}^2 + \frac{1}{3} \left\{ -\langle \hat{A} \rangle \chi + O(\chi^2) \right\}^3 + O(\chi^4) \right] \\ &= \langle \hat{A} \rangle \chi + \left(-\frac{\langle \hat{A}^2 \rangle}{2!} + \frac{\langle \hat{A} \rangle^2}{2} \right) \chi^2 + \left(\frac{\langle \hat{A}^3 \rangle}{3!} - \frac{\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{A}^2 \rangle}{2} + \frac{\langle \hat{A} \rangle^3}{3} \right) \chi^3 + O(\chi^4) \end{aligned}$$

となる. (このように展開は χ の 1 次からはじまる.) これを式 (A.50):

$$\Phi(\chi) = \kappa_1 \chi - \frac{\kappa_2}{2!} \chi^2 + \frac{\kappa_3}{3!} \chi^3 + O(\chi^4)$$

と比較すると, 展開係数は

$$\kappa_1 = \langle \hat{A} \rangle, \quad \kappa_2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2, \quad \kappa_3 = \langle \hat{A}^3 \rangle - 3 \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{A}^2 \rangle + 2 \langle \hat{A} \rangle^3$$

と同定される.

■多変数でのキユムラント展開 やや記述が冗長となるが, 3.3.1 節への応用を念頭に, 確率変数が多変数 $\{\hat{A}_\alpha\}$ の場合を想定して同様の議論を繰り返す. $\vec{\chi} \equiv \{\chi_\alpha\}$ を実変数の組として, 多変数 $\{\hat{A}_\alpha\}$ に対するモーメント生成関数は

$$M(\vec{\chi}) \equiv \langle e^{-\sum_\alpha \chi_\alpha \hat{A}_\alpha} \rangle = 1 - \sum_\alpha \langle \hat{A}_\alpha \rangle \chi_\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \rangle \chi_\alpha \chi_{\alpha'} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \alpha', \alpha''} \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \hat{A}_{\alpha''} \rangle \chi_\alpha \chi_{\alpha'} \chi_{\alpha''} + O(\vec{\chi}^4)$$

で定義される. これに対して, キユムラント生成関数 $\Phi(\vec{\chi})$ を $\vec{\chi}$ の 3 次まで正確に調べると

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{\chi}) &\equiv -\ln M(\vec{\chi}) \\ &= - \left[\left\{ -\sum_\alpha \langle \hat{A}_\alpha \rangle \chi_\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \rangle \chi_\alpha \chi_{\alpha'} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \alpha', \alpha''} \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \hat{A}_{\alpha''} \rangle \chi_\alpha \chi_{\alpha'} \chi_{\alpha''} + O(\vec{\chi}^4) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left\{ -\sum_\alpha \langle \hat{A}_\alpha \rangle \chi_\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \rangle \chi_\alpha \chi_{\alpha'} + O(\vec{\chi}^3) \right\}^2 + \frac{1}{3} \left\{ -\sum_\alpha \langle \hat{A}_\alpha \rangle \chi_\alpha + O(\vec{\chi}^2) \right\}^3 + O(\vec{\chi}^4) \right] \\ &= \sum_\alpha \langle \hat{A}_\alpha \rangle \chi_\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \alpha'} \left(\langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \rangle - \langle \hat{A}_\alpha \rangle \langle \hat{A}_{\alpha'} \rangle \right) \chi_\alpha \chi_{\alpha'} \\ &\quad + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \alpha', \alpha''} \left(\langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_{\alpha'} \hat{A}_{\alpha''} \rangle - 3 \langle \hat{A}_\alpha \rangle \langle \hat{A}_{\alpha'} \hat{A}_{\alpha''} \rangle + 2 \langle \hat{A}_\alpha \rangle \langle \hat{A}_{\alpha'} \rangle \langle \hat{A}_{\alpha''} \rangle \right) \chi_\alpha \chi_{\alpha'} \chi_{\alpha''} + O(\vec{\chi}^4) \end{aligned}$$

となる。ここからキュムラントに対応する展開係数を読み取ることができ、また1変数に対する結果の自然な一般化となっている。

■「 \hat{A} の分布がガウス分布……3次以上のキュムラントはゼロになる」(p.154 下から3,2行目)について ここでは確率変数 A_x として、連続変数 x そのものを想定していると考えられる。実際、平均 μ 、分散 S の Gauss 分布 (確率密度)

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2S}\right)$$

と $A_x = x$ に対し、モーメント生成関数 (A.48) は

$$\begin{aligned} M(\chi) &= \int e^{-\chi x} P(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \int \exp\left[-\left\{\frac{(x-\mu)^2}{2S} + \chi x\right\}\right] dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \int \exp\left[-\left\{\frac{x^2}{2S} + \chi(x+\mu)\right\}\right] dx \\ &= \exp\left(\frac{S}{2}\chi^2 - \mu\chi\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} \int \exp\left\{-\frac{(x+S\chi)^2}{2S}\right\} dx \end{aligned}$$

と計算されるので、キュムラント生成関数は

$$\Phi(\chi) \equiv -\ln M(\chi) = \mu\chi - \frac{S}{2}\chi^2$$

となる。これを式 (A.50): $\Phi(\chi) = \kappa_1\chi - \frac{\kappa_2}{2!}\chi^2 + \dots$ と比べると、ここでも1次と2次のキュムラントはそれぞれ平均と分散

$$\kappa_1 = \mu, \quad \kappa_2 = S$$

であり、また3次以上のキュムラントはゼロになることが分かる。

付録 B ランジュバン系

序文を引用する：

ランジュバン方程式とは、水中にある微粒子のブラウン運動のようなランダムな運動を記述する、確率的な微分方程式である。この付録ではランジュバン系について、できるだけ自己完結的な解説を行う。特に実際の計算において重要な伊藤公式 (Itô formula) やフォッカー・プランク方程式 (Fokker-Planck) 方程式などの解説を行う。それを基にしてゆらぎの熱力学について議論し、非平衡定常熱力学や熱力学不確定性関係についても述べる。

B.1 伊藤公式とフォッカー・プランク方程式

B.1.1 ランジュバン方程式

温度 $T (= 1/k_B\beta)$ の媒質中で 1 次元的な Brown 運動を行う粒子 (質量 m , 運動量 $p = m\dot{x}$) の運動方程式は、外力を $F(x(t), t)$, 粘性係数を γ とし、Langevin 方程式

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}p(t) + F(x(t), t) + g\xi(t) \quad (\text{B.1})$$

で与えられる。ここにホワイトノイズ $\xi(t)$ の項は周囲の溶媒分子からのランダムな揺動力を表し、アンサンブル平均 $\langle \dots \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0, & (\text{揺動力の等方性}) \\ \langle \xi(t)\xi(t') \rangle &= 0 & (t \geq t' \text{ で相関ゼロ (Markov性)}) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

を満たす。第 2 式のデルタ関数 $\delta(t' - t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t' - t)}$ はすべての周波数成分を一様に含んでいるので [白色光に比せられ], $\xi(t)$ は「ホワイト」ノイズと呼ばれる (教科書では B.1.2 節)。さらに, $\xi(t)$ は Gauss 分布をしているとする [この仮定は B.1.3 節で用いる]。

このとき (x, p) の確率分布 $P(x, p, t)$ の時間発展は Fokker-Planck 方程式

$$\frac{\partial P(x, p, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} \frac{p}{m} - \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\gamma p}{m} + F(x, t) \right) + \frac{g^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right] P(x, p, t) \quad (\text{B.4})$$

で記述される (微分演算子は自身より右側のすべての因子に作用する)。特に上式 (B.4) の形の Fokker-Planck 方程式は Kramers 方程式と呼ばれる。B.1.4 節で、より簡単な場合 [オーバーダンプな式 (B.6)] について Fokker-Planck 方程式を導出する [本稿次節も参照]。時間に依存しない保存力 $F(x) = -dV(x)/dx$ に対して方程式 (B.4) はカノニカル分布

$$P_{\text{SS}}(x, p) \sim \exp \left(-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \right) \quad (\text{B.5})$$

を定常解に持ち、そのための条件として

$$g = \sqrt{2\gamma k_B T} \quad (\text{B.2})$$

が見出される。上式 (B.5) は揺動力の大きさと粘性係数 γ を関係づけているので、第二種揺動散逸定理と呼ばれる。

運動方程式 (B.1) は、摩擦の大きい水中のコロイド粒子などを念頭に、 γ の項に比べて dp/dt の項を無視すると、 x のみの方程式

$$\gamma \frac{dx(t)}{dt} = F(x(t), t) + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t) \quad (\text{B.6})$$

に簡略化される。これをオーバーダンブな (overdamped) Langevin 方程式という*18。

B.1.1 節について

■揺動散逸定理まとめ 統計力学のノートでまとめたように [7, pp.90–97], Langevin 方程式

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R} \quad (\text{粘性係数から } m \text{ を括り出した, } \mathbf{R}: \text{揺動力, 外力は } \mathbf{F} = 0)$$

を用いて熱平衡状態におけるゆらぎを調べると、ホワイトノイズの仮定を $\langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = 2D_u\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t')$ と書いて定義される「ランダムな力の強さ」 D_u は

$$D_u = m\gamma k_B T$$

と表されることが見出される。これは揺動力と粘性係数を関係付けており、第二種揺動散逸定理と呼ばれる (g の式 (B.2) に対応)。電気回路の場合は雑音と抵抗を関係づける Nyquist の定理である (p.156 脚注 3)。さらに手堅く解析を進めると、ランダムウォーク・拡散方程式の結果 $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = 6Dt$ (D は拡散係数) と整合する結果

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \rightarrow \frac{6k_B T}{m\gamma} t = 6D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 t \quad (t \rightarrow \infty \text{ のとき})$$

が得られることが分かる。よって外力 \mathbf{F} の下での終端速度 $\langle \mathbf{u} \rangle_\infty = \frac{\mathbf{F}}{\gamma}$ に関する易動度 $\beta \equiv \frac{1}{m\gamma}$ を定義すると、 D_u は拡散係数 D と

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} = D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 = \beta k_B T$$

で関係付けられる (議論の大枠を図 30 に整理した)。これは Einstein の関係と呼ばれ、拡散係数 (ゆらぎ) と易動度 (外力への応答) の比例関係を表しているため、第一種揺動散逸定理 (の具体例) と見なせる (B.1.3 節)。線形応答理論における第一種揺動散逸定理の一般的な形は、応答 (しばしば散逸に関係) と平衡状態における相関 (ゆらぎ) を関係付ける、久保公式で与えられる (3.3.2 節)。実際、Brown 粒子の例でも拡散係数は速度相関関数で表される。文献 [8, pp.123–124] では流体系に対して具体的に、Green-久保公式 (揺動散逸定理) を導いた。

■Fokker-Planck 方程式 統計力学のノートでまとめたように [4, pp.73–78] [7, pp.108–116], Markov 過程におけるマスター方程式を Kramers-Moyal 展開の形に書き、Langevin 系に対して 2 次までのモーメントを具体的に計算すると、Kramers 方程式が導かれる。そこから B.1.1 節 (本編) の論法で改めて第二種揺動散逸定理 (B.2) が得られる。特に外力がゼロで、確率分布 $P(u, t)$ が位置 x に依存しないとき、Kramers 方程式はオーソドックスな Fokker-Planck 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(u, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial u} \left(u + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial u} \right) P(u, t)$$

になる (確率分布 $P(u, t)$ に対する“場の方程式”)。

*18 それとの対比でもとの式 (B.1) はアンダーダンブな (underdamped) Langevin 方程式と呼ばれる (p.157 脚注 4)。

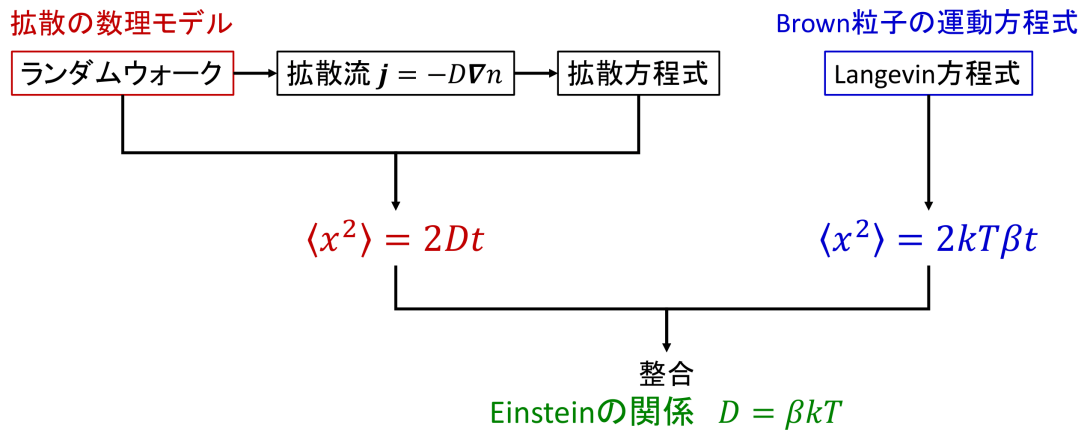


図 30 1次元のランダムウォーク，拡散方程式，Langevin 方程式の関係

B.1.2 ウィーナー・ヒンチンの定理

第 1 段落を引用する：

ここで，ランジュバン方程式をフーリエ変換した周波数領域での議論を簡単に述べておこう．ここを飛ばして伊藤公式の議論に進んでも差し支えない．

一般に定常的な (すなわち確率分布が時間に依存しない) 確率過程 $a(t)$ に対して，Fourier 変換を

$$\tilde{a}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} a(t)e^{i\omega t} dt$$

で定義すると，その周波数相関は

$$\langle \tilde{a}(\omega)\tilde{a}^*(\omega') \rangle = 2\pi I_a(\omega)\delta(\omega - \omega')$$

という形をとる．そして上式で定義されるスペクトル強度 $I_a(\omega)$ は，時間相関関数の Fourier 変換

$$\tilde{C}_a(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle a(t)a(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

に他ならない：

$$I_a(\omega) = \tilde{C}_a(\omega). \tag{B.7}$$

これが **Wiener-Khintchine** (ウィーナー・ヒンチン) の定理である [本稿次節で教科書を補足しつつ証明]．

式 (B.1) で $F = 0$ の場合を考えよう*19．このとき Wiener-Khintchine の定理を用いると，運動量の時間相関関数は

$$\langle p(t)p(0) \rangle = mk_B T e^{-\gamma|t|/m}$$

となる (証明は下記)．これは緩和時間 m/γ 程度，相関が持続することを意味しており*20，エネルギー等分配則 $\langle p^2(0) \rangle / 2m = k_B T / 2$ と整合している．

*19 これは Ornstein-Uhlenbeck 過程と呼ばれる (p.157 脚注 5) [文献 [8, p.105] で学んだ]．

*20 オーバーダンブ極限では緩和時間 $m/\gamma \rightarrow 0$ となり， $p(t)$ 自身がホワイトノイズになると見なせる (p.158 脚注 7)．

上式の導出 Fokker-Planck 方程式 (外力 $F = 0$) の Fourier 変換をとると,

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}p(t) + g\xi(t) \quad \rightarrow \quad -i\omega\tilde{p}(\omega) = -\frac{\gamma}{m}\tilde{p}(\omega) + g\tilde{\xi}(\omega), \quad \therefore \tilde{p}(\omega) = \frac{g\tilde{\xi}(\omega)}{(\gamma/m) - i\omega}$$

となる. よって相関関数

$$\begin{aligned} \tilde{C}_p(\omega) &= I_p(\omega) \quad (\because \text{Wiener-Khintchine の定理}) \\ &= \left| \frac{g}{(\gamma/m) - i\omega} \right|^2 I_\xi(\omega) \quad (\because \text{上式と, スペクトル強度 } I_a(\omega) \text{ の定義}) \\ &= \frac{2\gamma k_B T}{\omega^2 + (\gamma/m)^2} \quad (\because g \text{ の式 (B.2), ホワイト性 } I_\xi(\omega) = 1) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

は Lorentz 型 [本稿次節で補足] となる. これを Fourier 逆変換すると,

$$\langle p(t)p(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{C}_p(\omega) e^{-i\omega t} = mk_B T e^{-\gamma|t|/m} \quad (\text{B.10})$$

を得る [第 2 の等号を本稿次節で確認].

B.1.2 節について

■ Wiener-Khintchine の定理 (B.7) の証明 $a(t)$ が実である条件 $\tilde{a}^*(\omega') = \tilde{a}(-\omega')$ に注意すると,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{a}(\omega)\tilde{a}^*(\omega') \rangle &= \langle \tilde{a}(\omega)\tilde{a}(-\omega') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle a(s)a(t) \rangle e^{i\omega s} e^{-i\omega' t} ds dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle a(t+t')a(t) \rangle e^{i\omega(t+t')} e^{-i\omega' t} dt' dt \quad \left(s = t+t', \frac{\partial(s,t)}{\partial(t',t)} = 1 \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle a(t')a(0) \rangle e^{i\omega t'} dt' \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega-\omega')t} dt \quad (\text{定常性の仮定 } \langle a(t+t')a(t) \rangle = \langle a(t')a(0) \rangle) \\ &= \tilde{C}_a(\omega) \cdot 2\pi\delta(\omega - \omega') \end{aligned}$$

となる. よってスペクトル強度 $I_a(\omega)$ は, 周波数表示の時間相関関数 $\tilde{C}_a(\omega)$ に同定される.

■ 式 (B.9) の「相関関数はローレンツ型になっている」(p.158, 1.4) ことについて 周期的な外力の下での強制振動における共鳴曲線と同じ形であり [9, p.98], この例でも摩擦 $\gamma \rightarrow 0$ とすると分布はデルタ関数に移行する.

■ 式 (B.10) 第 2 の等号の確認 教科書 p.158 脚注 6 には, 「最右辺を得るには複素積分を用いるのが標準的」とある. そこで評価したい積分

$$\langle p(t)p(0) \rangle = 2\gamma k_B T I, \quad I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega - i\gamma/m)(\omega + i\gamma/m)}$$

を複素 ω 平面上で考えると, Jordan の補助定理より $t \leq 0$ に応じて図 31 無限遠の半円に沿う積分がゼロになるから,

$$I = \pm \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi i \cdot \text{Res}[\pm i\gamma/m] = \pm i \cdot \frac{e^{\pm\gamma t/m}}{\pm 2i\gamma/m} = \frac{m}{2\gamma} e^{\gamma t/m} \quad (t \leq 0, \text{複号同順})$$

となる. まとめると式 (B.10): $\langle p(t)p(0) \rangle = \frac{m}{2\gamma} e^{-\gamma|t|/m}$ を得る.

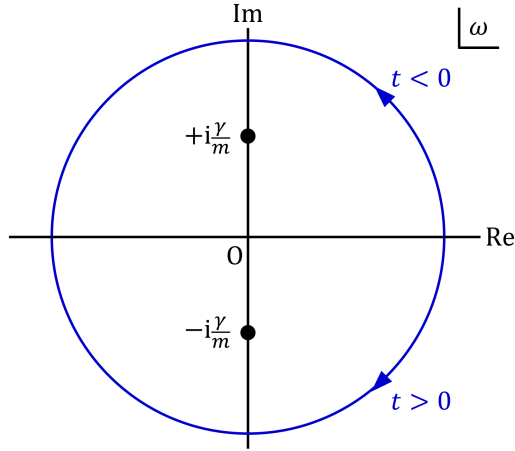


図 31 式 (B.10) 第 2 辺を評価するための積分路

B.1.3 伊藤公式

オーバーダンパな Langevin 方程式 (B.6) を微小時間 Δt おきに離散化しよう。各時刻 $t_n \equiv n\Delta t$ における物理量を添字 n で表すと、式 (B.6) は

$$\gamma \Delta x_n = F_n \Delta t + \sqrt{2\gamma k_B T} \Delta W_n \quad (\text{B.11})$$

と書ける。ここに「Wiener (ウィーナー) 増分」 $\Delta W_n \equiv \xi(t_n) \Delta t$ は、期待値が 0、分散が Δt の Gauss 分布

$$P(\Delta W_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} \exp\left(-\frac{\Delta W_n^2}{2\Delta t}\right) \quad (\text{B.12})$$

に従う。実際、このとき $\langle (\Delta W_n / \Delta t)^2 \rangle = 1/\Delta t$ となるので、白色性 (B.3) の $\langle \xi(t)^2 \rangle = \delta(0)$ と整合する [高さ $1/\Delta t$ の矩形パルスは幅 $\Delta t \rightarrow 0$ でデルタ関数に移行]。また式 (B.3) は異なる時刻の $\xi(t)$ が無相関であることも含意するため、 $n \neq n'$ に対して ΔW_n と $\Delta W_{n'}$ は独立として扱わなければならない。このとき

$$\text{式 (B.6) [および式 (B.3) と Gauss 分布の仮定]} \Leftrightarrow \text{式 (B.11), (B.12)}$$

であり、数値積分では各ステップ Δt ごとに独立に確率分布 (B.12) から ΔW_n をサンプルし、Euler 法 (B.11) を適用すれば良い。

さて、 ΔW_n の分散は $\langle \Delta W_n^2 \rangle = \Delta t$ である。さらに無限小時間 dt における Wiener 増分 $dW(t)$ に対しては、アンサンブル平均をとらなくても

$$dW(t)^2 = dt \quad (\text{B.13})$$

が成り立つ (伊藤公式) [本稿次節で補足]。ここから $dW(t)$ は \sqrt{dt} のオーダーの量として扱わねばならないことが分かる [これは分散 $\langle \Delta W_n^2 \rangle = \Delta t$ の段階で予期できる]。

$\xi(t) = dW(t)/dt$ がデルタ関数的な特異性を持つことに起因して、 $W(t) \equiv \int_0^t dW(t')$ (Wiener 過程という) や $x(t)$ は時間微分不可能な「ギザギザ」した関数になることが知られている。このような特異性由来して、 $x(t)$ の関数 $A(x(t))$ と $dW(t)$ の積は時間の離散化の方法に依存する [それは式 (B.35) の箇所で明らかになる]。そこで $A(x(t))$ を増分 ΔW_n の最初の時刻 $t = t_n$ において評価し、

$$A(x(t)) \cdot dW(t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} A(x_n) \Delta W_n \quad (\text{B.18})$$

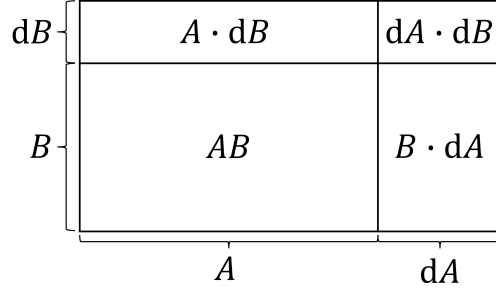


図 32 積 AB の変化 (B.21): $d(AB) = (A + dA) \cdot (B + dB) - AB = A \cdot dB + B \cdot dA + dA \cdot dB$ の図形的解釈

とするのが伊藤積 (Itô product) であり, 左辺の「 \cdot 」で表す. 時刻 t_n における x_n と, 続く時間 Δt のホワイトノイズ ΔW_n は統計的に独立なので [時刻 t_n の共有は問題ない],

$$\langle A(x_n) \Delta W_n \rangle = \langle A(x_n) \rangle \langle \Delta W_n \rangle = 0, \quad \langle A(x(t)) \cdot dW(t) \rangle = 0$$

が成り立つ.

伊藤公式の下で, 関数 $A(x(t), t)$ の時間微分を調べよう. 差分方程式 (B.11) の短時間極限は

$$\gamma dx(t) = F(x(t), t)dt + \sqrt{2\gamma k_B T} dW(t) \quad (\text{B.16})$$

であり, これは $dW(t) (\sim \sqrt{dt})$ を含んでいることに注意すると, $A(x(t), t)$ の時間変化を dt の 1 次まで求めるには, dx の 2 次まで考慮しなければならない. すると

$$\begin{aligned} dA &= \frac{\partial A}{\partial t} dt + \frac{\partial A}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} dx^2 \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} dt + \frac{\partial A}{\partial x} \cdot \left(\frac{F}{\gamma} dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} dW \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \frac{2k_B T}{\gamma} dt \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{F}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right) dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} \frac{\partial A}{\partial x} \cdot dW \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

となる (これも伊藤公式, あるいは伊藤の補題という). [2 行目では \cdot を dt の項との通常の積と, dW の項との伊藤積の意味で用いており, 最右辺を dt で割れば時間微分 dA/dt が得られる (その際 $dW/dt = \xi$). dW との積を伊藤積と解釈するのは, 1 行目の Taylor 展開が伊藤積 (B.16) 右辺の差分化と同じ意味だからである.] このアンサンブル平均は

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{F}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right\rangle \quad (\text{B.20})$$

である [右辺第 3 項は生き残った白色ノイズの寄与]. なお関数 $A(x), B(x)$ の積の微分

$$d(AB) = A \cdot dB + B \cdot dA + dA \cdot dB \quad (\text{B.21})$$

における $dA \cdot dB$ も [dt の 1 次の寄与をするため], 残す必要があることに注意する [図 32 参照].

上式 (B.20) の応用として, $F = 0$ の場合を考え $A(x) = x^2$ とすると,

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{\gamma}, \quad \therefore \langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} t$$

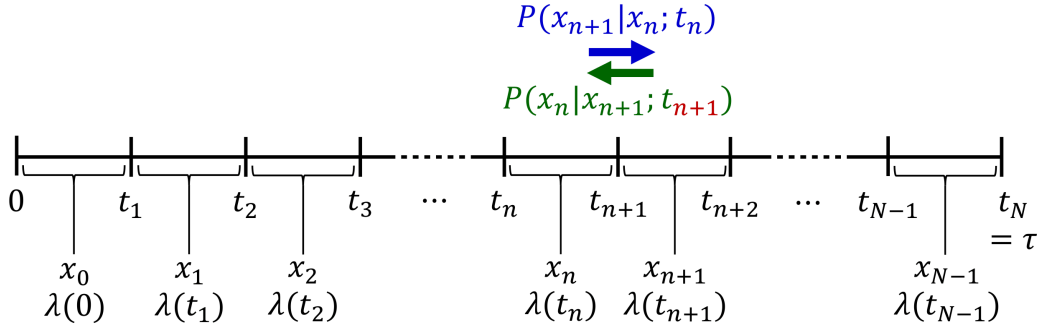


図 33 Markov ジャンプ過程 (3.4.3 節) では遷移 $x_{k-1} \rightarrow x_k$ の起きる時刻 t_k における遷移レート $R_{\nu_k}(x_k|x_{k-1}; t_k)$ を用いたのに対し、ここでは操作パラメータ λ を t_n から t_{n+1} まで一定に保つという離散化を考えているので (教科書 B.2.2 節), 条件つき確率 (B.23) の時間の引数には遷移 $x_n \rightarrow x_{n+1}$ の直前までの値 $\lambda(t_n)$ の引数を用いている. 逆過程の遷移確率については B.2.2 節のノートを参照.

となる ($x = 0$ に局在した初期分布に対して). よって拡散係数は

$$D = \gamma^{-1} k_B T \quad (\text{B.22})$$

と同定される (Einstein の関係, 第一種揺動散逸定理) [本稿では B.1.1 節のノートで説明済み].

最後に時間 $\tau = N \Delta t$ において, 粒子がある経路 $\mathbf{x}_\tau = \{x(t)\}_{t=0}^\tau$ を通る経路確率を調べよう. 式 (B.11) を ΔW_n について解き, 確率分布 (B.12) に代入すると, x_n から x_{n+1} への遷移確率は

$$P(x_{n+1}|x_n; t_n) \propto \exp\left(-\frac{\gamma\beta}{4\Delta t} \left(x_{n+1} - x_n - \frac{F_n}{\gamma} \Delta t\right)^2\right) \quad (\text{B.23})$$

と表される [図 33 参照]. この $n = 0, \dots, N-2$ に関する積をとって $\Delta t \rightarrow 0 (N \rightarrow \infty)$ の極限をとると, 経路確率の表式

$$P[\mathbf{x}_\tau|x(0)] \propto \exp\left(-\frac{\gamma\beta}{4} \int_0^\tau \left(\frac{dx(t)}{dt} - \frac{F(x(t), t)}{\gamma}\right)^2 dt\right) \quad (\text{B.24})$$

が得られる.

B.1.3 節について

■伊藤公式 (B.13) について 考えている時刻を $t = 0$ に選び, 微小な経過時間 τ を $\Delta t = \tau/N$ おきに N 等分して, 時刻 $t_n = n\Delta t$ を定義すると,

$$\Delta W(0)^2 = \left(\sum_{n=0}^{N-1} \Delta W(t_n)\right)^2 = \sum_{n=0}^{N-1} \Delta W(t_n)^2 + \sum_{n=0}^{N-1} \Delta W(t_n) \sum_{m(\neq n)} \Delta W(t_m).$$

ここで各 $\Delta W(t_n)$ の統計的独立性を踏まえると, アンサンブル平均を $0 \leq t \leq \tau$ における相加平均

$$\langle \Delta W(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \Delta W(t_n), \quad \langle \Delta W(0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \Delta W(t_n)^2$$

に置き換えることが許される*21. すると

$$\Delta W(0)^2 = N \langle \Delta W(0)^2 \rangle + N \langle \Delta W(0) \rangle \cdot (N-1) \langle \Delta W(0) \rangle = N \Delta t + N(N-1) \cdot 0^2 = \tau$$

となる. これは伊藤公式 (B.13) に他ならない.

B.1.4 フォッカー・プランク方程式

オーバーダンプな Langevin 方程式 (B.6) の下での伊藤公式 (B.20) は, x の確率分布 $P(x, t)$ に対する Fokker-Planck 方程式 [Smoluchowski (スモルコフスキー) 方程式]

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{F(x, t)}{\gamma} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) P(x, t) \quad (\text{B.27})$$

を含意する. [これは拡散方程式 (B.32) に外力の寄与を付加した形になっており, ここでも微分演算子は後ろの全ての因子に作用する].

上式 (B.27) の導出 確率分布 $P(x, t)$ を用いて平均操作 $\langle A \rangle = \int dx P(x, t) A(x, t)$, etc. を明示すると, 伊藤公式 (B.20) は

$$\begin{aligned} \int dx \left(\frac{\partial P}{\partial t} A + P \frac{\partial A}{\partial t} \right) &= \int dx P \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{F}{\gamma} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right) \\ &= \int dx \left\{ P \frac{\partial A}{\partial t} + \left(-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\gamma} P \right) + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right) A \right\} \end{aligned}$$

となる. ただし第2の等号では部分積分の際, 境界項が落ちる境界条件として, 常套的に $x \rightarrow \pm\infty$ で $P(x, t)$ が素早くゼロになること (や, 周期境界で不連続性がないこと) を仮定すればよい. 両辺に共通の $\partial A / \partial t$ の項を相殺して, これが任意の A に対して成り立つことを要求すると, 局所的な関係として Fokker-Planck 方程式 (B.27) を得る.

式 (B.27) は連続の式の形

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, \quad J \equiv \frac{F}{\gamma} P - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P}{\partial x} : \text{確率流} \quad (\text{B.28-29})$$

に書ける. [ここから全確率の保存が保証される. $F = 0$ のとき, 確率流は通常の拡散流の形に帰着する (拡散方程式 (B.32) に対応).] さらに局所平均速度

$$v \equiv \frac{J}{P} = \frac{F}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \ln P \quad (\text{B.30})$$

を定義できる (これは局所熱力学力とも呼ばれる [エントロピー (3.4): $s = -\ln P$ (自己情報量 (A.2)) の空間微分と実際の力 F の項から成る]).

時間に依存しない保存力 $F(x) = -dV(x)/dx$ に対して, Fokker-Planck 方程式はカノニカル分布 $P_{\text{can}}(x) \sim e^{-\beta V(x)}$ [本稿次節で補足] を定常解に持つ [直接の代入により確認できる].

$F = 0$ の場合は [式 (B.6): $\dot{x} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} \xi$ を初期条件 $x(0) = 0$ の下で積分し, Einstein の関係 $D = \frac{k_B T}{\gamma}$ を考慮すると],

$$x(t) = \sqrt{2DW(t)} \quad (\text{22})$$

*21 これを $t = 0$ でのアンサンブル平均と見なせるのは時間幅 τ が微小であるためであるものの, 確率分布 (B.12) はそもそも時間によらないため, この点は最初から問題にならないと考えられる.

となる [これはランダム・ウォークを表している]. 他方, このとき Fokker-Planck 方程式は拡散方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad \left(\because \text{Einstein の関係 } D = \frac{k_B T}{\gamma} \right) \quad (\text{B.32})$$

になり, [対応する] 初期条件 $P(x, 0) = \delta(x)$ の下で解は

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{B.33})$$

となる [本稿次節で補足]. 上式 (B.33) は x が分散 $2Dt$ の Gauss 分布に従うことを意味しており, そのことは式 (22) の下で, $W(t)$ が分散 t の Gauss 分布に従うこと [教科書では B.1.3 節 (式 (B.12) の n に関する積をとると分かる)] と整合している.

B.1.4 節について

■カノニカル分布 (B.31) について カノニカル分布は x に関する分布

$$P_{\text{can}}(x) \sim \int dp e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)} \sim e^{-\beta V(x)}$$

を与える*22. そこで変数 x に関する一様な状態数密度を ρ として $P_{\text{can}}(x) = \frac{\rho e^{-\beta V(x)}}{Z}$ と書くと, 分配関数は

$$Z = \int dx \rho e^{-\beta V(x)}$$

であり, 自由エネルギー $F_{\text{eq}} = -k_B T \ln Z$ を用いて $P_{\text{can}}(x) = e^{-\beta(F_{\text{eq}} - V(x))}$: (B.31) と書ける.

教科書では簡単のため ρ を省略しているのので, F_{eq} の式において真数 Z が長さの次元を持つことを受け入れなければならない. ただしカノニカル分布 (B.31) が適切に規格化されていることには変わりない (冒頭の表式 $P_{\text{can}}(x) = \frac{\rho e^{-\beta V(x)}}{Z}$ において ρ は分子・分母で相殺し, 結果に残らないから).

■拡散方程式の解 (B.33) について よく知られているように, これは Fourier 変換を経由して導出できる (統計力学のノート参照). この結果はランダム・ウォークによる拡散の性質を引き継ぎ, 確率分布が \sqrt{t} に比例してすそ野の広がる Gauss 分布で与えられることを表す.

B.1.5 ストラトノビッチ積

伊藤積 (B.18) の代わりに, 関数 $A(x(t))$ に増分 ΔW_n の始・終時刻 $t = t_n, t_{n+1}$ の平均値を用い,

$$A(x(t)) \circ dW(t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{A(x_n) + A(x_{n+1})}{2} \Delta W_n \quad (\text{B.34})$$

とするのが **Stratonovich** (ストラトノビッチ) 積であり, 左辺の「 \circ 」で表す. この定義は熱力学で役立つ. $A(x_{n+1})$ と ΔW_n は独立ではないので, 一般に $\langle A(x(t)) \circ dW(t) \rangle \neq \langle A(x(t)) \rangle \langle dW(t) \rangle$ である.

Stratonovich 積と伊藤積は

$$A \circ dW = A \cdot dW + \sqrt{\frac{k_B T}{2\gamma}} \frac{dA}{dx} dt \quad (\text{B.35})$$

*22 もっともオーバーダンブ極限では運動量は素早くゼロに緩和するので, はじめから運動エネルギーは考えなくてよい.

で関係付けられる [本稿次節で確認]*²³. ここから $dx = \frac{F}{\gamma} dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} dW$:(B.16) との Stratonovich 積は

$$A \circ dx = \left(\frac{F}{\gamma} A + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{dA}{dx} \right) dt + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} A \cdot dW \quad (\text{B.36})$$

となる [dW を含まない項との Stratonovich 積は通常の積 $A \circ \frac{F}{\gamma} dt = A \frac{F}{\gamma} dt$ として良い]. さらに式 (B.36) から, 便利な公式

$$\left\langle A \circ \frac{dx}{dt} \right\rangle = \int dx JA, \quad [\text{本稿次節で導出}] \quad (\text{B.37})$$

$$\therefore \left\langle \delta(x - x_0) \circ \frac{dx}{dt} \right\rangle = J(x_0) = P(x_0)v(x_0) \quad (\text{B.38})$$

が見出される. また合成関数 $A(x(t))$ の全微分 (B.19) は, 式 (B.36) で $A \rightarrow dA/dx$ と置き換えた式に一致しているため, Stratonovich 積に対して通常の微分公式と同じ形の関係

$$dA(x(t)) = \frac{dA}{dx} \circ dx(t) \quad (\text{B.39})$$

が成り立つことになる.

B.1.5 節について

■Stratonovich 積と伊藤積の関係 (B.35) の導出 Stratonovich 積の定義式 (B.34):

$$A(x(t)) \circ dW(t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{A(x_n) + A(x_{n+1})}{2} \Delta W_n = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(A(x_n) + \frac{A(x_{n+1}) - A(x_n)}{2} \right) \Delta W_n$$

において, 式 (B.11) を用いて変化量 $A(x_{n+1}) - A(x_n)$ を $\Delta W_n (\sim \sqrt{\Delta t})$ のオーダーまで調べると

$$A(x_{n+1}) - A(x_n) = \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x_n} \Delta x_n = \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x_n} \Delta W_n$$

となる. これを上式に代入し, 伊藤積の定義式 (B.18) と $(\Delta W_n)^2 \rightarrow dt$ に注意すると, 式 (B.35) を得る.

このように伊藤積 $A \cdot dW$ と Stratonovich 積 $A \circ dW$ は, 値が異なることを受け入れなければならない. それは式の上では, dx が dt ではなく, \sqrt{dt} 程度の量であることに起因していることが見て取れる.

■式 (B.37) の導出 式 (B.20) と同様, 式 (B.36) を dt で割ってアンサンブル平均をとると, $\xi = dW/dt$ の項は消えるので,

$$\left\langle A \circ \frac{dx}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{F}{\gamma} A + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{dA}{dx} \right\rangle = \int P \left(\frac{F}{\gamma} A + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{dA}{dx} \right) dx = \int \left(\frac{F}{\gamma} P - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P}{\partial x} \right) A dx = \int dx JA$$

となる (J は式 (B.28) の確率流).

*²³ 式 (B.35) より, x 依存性のない量 A に対しては Stratonovich 積と伊藤積の区別はないことになる. [従っていずれも通常の積を表すと考えられる. もっともそれは定義式 (B.18),(B.34) からほぼ自明であり, あらかじめ期待されることである.] Langevin 方程式 (B.16) における dW の項はそのような例である (p.164 脚注 11).

B.2 ランジュバン系の熱力学

序文を引用する：

オーバーダンブなランジュバン方程式 (B.6) の熱力学を考えよう．たとえば水中のコロイド粒子の運動はオーバーダンブであるとみなせるので，これは実験的に重要な状況である．

B.2.1 熱力学第二法則

時間に依存するポテンシャル $V(x, t)$ から導かれる力 $F = -\partial V/\partial x$ の下で，2.3 節で定義した粒子の平均のエネルギーと吸熱は

$$E(t) \equiv \int dx P(x, t) V(x, t), \quad (\text{B.41})$$

$$\dot{Q} \equiv \int dx \frac{\partial P}{\partial t} V = - \int dx \frac{\partial J}{\partial x} V = - \int dx J F \quad (\text{第2の等号は式 (B.29) による}) \quad (\text{B.42})$$

で与えられる [オーバーダンブ極限では運動量は素早く (ゼロに) 緩和するので，運動エネルギーの寄与は無視]．次に外力 $F(x, t)$ が一様な非保存力 $f(t)$ を含み，

$$F(x, t) = - \frac{\partial V(x, t)}{\partial x} + f(t) \quad (\text{B.43})$$

と書ける場合を考える．エネルギーの定義式は (B.41) のままで良く，吸熱も式 (B.42) の最右辺をそのまま採用して

$$\dot{Q} \equiv - \int dx J F = - \int dx J \left(- \frac{\partial V}{\partial x} + f \right) \quad (\text{B.44})$$

で定義しよう．このとき仕事は， f の付加的な寄与を

$$\dot{W} \equiv \int dx P \frac{\partial V}{\partial t} + \int dx J f \quad (\text{B.45})$$

という形で含めて定義すれば良い [第一法則 $\dot{E} = \dot{Q} + \dot{W}$ が満たされるから]．

吸熱の定義 (B.44) の下で，オーバーダンブな Langevin 系に対して第二法則 $\dot{\sigma} \equiv \frac{dS}{dt} - \beta \dot{Q} \geq 0$ が次のように直接示される [証明はもちろん，非保存力 $f = 0$ の簡単な場合を含んでいる]．

第二法則の証明 Shannon エントロピー $S(t) \equiv - \int dx P(x, t) \ln P(x, t)$ の時間変化は，式 (B.42) と同様に

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= - \int dx \frac{\partial P}{\partial t} \ln P \quad (\because \text{式 (2.12)}) \\ &= \int dx \frac{\partial J}{\partial x} \ln P \quad (\because \text{式 (B.29)}) \\ &= - \int dx J \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (\text{部分積分した}) \\ &= \int dx J \left(\gamma \beta \frac{J}{P} - \beta F \right) \quad \left(\because J \text{ の定義式 (B.28) : } \frac{\partial P}{\partial x} = \beta \gamma \left(\frac{F}{\gamma} P - J \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

と計算される．吸熱の定義 (B.44) とより，エントロピー生成は

$$\dot{\sigma} \equiv \frac{dS}{dt} - \beta \dot{Q} = \gamma \beta \int dx \frac{J^2}{P} \geq 0 \quad (\text{B.47})$$

となるので、示された。なお上式 (B.47) 第 3 辺の被積分関数は $J^2/P = Pv^2$ 、係数は Einstein の関係より $\gamma\beta = 1/D$ と書き換えられる。

B.2.2 ゆらぎの定理

Langevin 系に対してゆらぎの定理を定式化する準備として、確率的な熱力学量を定義しよう。まず非保存力 $f = 0$ のとき、式 (B.39) を用い、確率的な熱は $V(x, t)$ の x を通した変化

$$\hat{Q}dt \equiv \frac{\partial V}{\partial x} \circ dx \quad \text{i.e.} \quad \hat{Q} \equiv -F \circ \frac{dx}{dt} \quad (\text{B.48})$$

として定義できる。実際、公式 (B.37) より上式 (B.48) のアンサンブル平均は吸熱 (B.42): $\dot{Q} = -\int dx JF$ に一致する。非保存力がある場合も、 $[\hat{Q}$ のアンサンブル平均が式 (B.44) となるように]

$$\hat{Q}dt \equiv \frac{\partial V}{\partial x} \circ dx - f dx = -F \circ dx \quad (\text{B.49})$$

と定義する。これは Langevin 方程式 (B.6) を用いると、熱浴からの散逸力 $-\gamma \frac{dx}{dt}$ と揺動力 $\sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t)$ が粒子にする「仕事」の形

$$\hat{Q}dt = \left(-\gamma \frac{dx}{dt} + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t) \right) \circ dx \quad (\text{B.50})$$

に書き換えられるので、熱の定義として理に適っている。

なお、操作パラメータを通して粒子がされる仕事は

$$\hat{W}dt \equiv \frac{\partial V}{\partial t} dt + f dx \quad (\text{B.51})$$

と定義できる [このアンサンブル平均が式 (B.45) に一致することを本稿次節で確認する]。このとき、経路レベルでの熱力学第一法則

$$\hat{Q} + \hat{W} = - \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \cancel{+ f} \right) \circ \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial V}{\partial t} \cancel{+ f} \frac{dx}{dt} \right) = \frac{dV(x(t), t)}{dt} \quad (\text{B.52})$$

が満たされる。

note $f = 0$ の場合は簡単に、

$$\frac{dV(x(t), t)}{dt} = \frac{\partial V}{\partial x} \circ \frac{dx}{dt} + \frac{\partial V}{\partial t}$$

における第 1 項が \hat{Q} に、第 2 項が \hat{W} に同定される。

さて、確率的な熱の定義 (B.49) の下で、Langevin 系に対して局所詳細釣り合い (3.6) が直接示される。

ゆらぎの定理 (局所詳細釣り合い (3.6)) の証明 x_n から x_{n+1} への遷移確率は (B.23) で与えられる。同様に、逆方向の遷移確率は

$$P(x_n | x_{n+1}; t_{n+1}) \propto \exp \left(-\frac{\gamma\beta}{4\Delta t} \left(x_n - x_{n+1} - \frac{F_{n+1}}{\gamma} \Delta t \right)^2 \right) \quad (\text{B.53})$$

である。

note オーバーダンブな Langevin 系の変数は粒子の位置 x のみであり, これは時間反転で符号を変えない. このことと B.1.3 節の図 33 に注意して立式した. 式 (B.53) の「左辺の時間の引数が t_n なのは, ……」(p.168, 1.6-8) という記述は誤りと判断した (これは以降の計算結果には影響しない). そこで順過程と逆過程の経路確率

$$P[\mathbf{x}_\tau|x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau] = \prod_{n=0}^{N-2} P(x_{n+1}|x_n; t_n), \quad P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger] = \prod_{n=0}^{N-2} P(x_n|x_{n+1}; t_{n+1})$$

の比をとると,

$$\begin{aligned} \frac{P[\mathbf{x}_\tau^\dagger|x^\dagger(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau^\dagger]}{P[\mathbf{x}_\tau|x(0), \boldsymbol{\lambda}_\tau]} &= \prod_{n=0}^{N-2} \exp \left[-\frac{\gamma\beta}{4\Delta t} \left\{ \left(x_{n+1} - x_n - \frac{F_n}{\gamma} \Delta t \right)^2 - \left(x_n - x_{n+1} - \frac{F_{n+1}}{\gamma} \Delta t \right)^2 \right\} \right] \\ &= \exp \left[\beta \sum_{n=0}^{N-2} \left\{ \frac{F_{n+1} + F_n}{2} (x_{n+1} - x_n) + o(\Delta t) \right\} \right] \end{aligned}$$

となる. ただし

$$(F_{n+1}^2 - F_n^2) \Delta t = (F_{n+1} + F_n)(F_{n+1} - F_n) \Delta t = o(\Delta t) \quad (\because F_{n+1} - F_n = O(\Delta x) = O(\sqrt{\Delta t}))$$

に注意した. ここで $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると, 熱の定義 (B.49) より最右辺の和は

$$\sum_{n=0}^{N-2} \left\{ \frac{F_{n+1} + F_n}{2} (x_{n+1} - x_n) + o(\Delta t) \right\} \rightarrow \int_{\mathbf{x}_\tau} F(x(t)) \circ dx(t) = \int_0^\tau \hat{Q}(t) dt = \hat{Q}[\mathbf{x}_\tau, \boldsymbol{\lambda}_\tau]$$

と移行するので, 局所詳細つり合い (3.6) が得られる.

B.2.2 節について

■確率的な仕事 (B.51) のアンサンブル平均が式 (B.45) に一致することの確認 式 (B.51):

$$\hat{W} dt \equiv \frac{\partial V}{\partial t} dt + f dx = \frac{\partial V}{\partial t} dt + f \left(\frac{F}{\gamma} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma}} \xi \right)$$

のアンサンブル平均は

$$\langle \hat{W} \rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial t} \right\rangle + \frac{f \langle F \rangle}{\gamma}$$

となる. 他方, 確率流 J の定義式 (B.28) より

$$\int dx J f = f \int dx \left(\frac{F}{\gamma} P - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = \frac{f \langle F \rangle}{\gamma} - \cancel{f \frac{k_B T}{\gamma} [P]_{x=-\infty}^{x=+\infty}}$$

となるので,

$$\langle \hat{W} \rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial t} \right\rangle + \int dx J f$$

と書き換えられる. これは仕事 (B.45) に一致している.

■第二法則 (B.2.1 節) との関係 B.2.1 節と B.2.2 節ではオーバーダンブな Langevin 系に対して, 第二法則とゆらぎの定理を個別的に証明した. これは 3.1.3 節で一般論として, ゆらぎの定理から第二法則を導くことと整合している.

B.2.3 非平衡定常熱力学

3.5 節と同様に Langevin 系でも, エントロピー生成 (B.47): $\dot{\sigma} = \gamma\beta \int dx P v^2$ を, 過剰エントロピー生成 $\dot{\sigma}_{\text{ex}}$ と維持エントロピー生成 $\dot{\sigma}_{\text{hk}}$ に分解できる. 非保存力によって非平衡定常状態になる場合を考え, 時刻 t の操作パラメータにおける定常分布 $P_{\text{SS}}(x; t)$ と対応する確率流 $J_{\text{SS}}(x; t) = P_{\text{SS}}(x; t)v_{\text{SS}}(x; t)$ を導入しよう. 操作パラメータの時間変化があるときは, 実際の分布と確率流は $P(x, t), J(x, t) = P(x, t)v(x, t)$ にずれる. このとき, 過剰・維持エントロピー生成は具体的には, $\dot{\sigma}$ において v だけを v_{SS} やずれ $v - v_{\text{SS}}$ に置き換えた式

$$\dot{\sigma}_{\text{ex}} \equiv \gamma\beta \int dx P (v - v_{\text{SS}})^2 \geq 0, \quad \dot{\sigma}_{\text{hk}} \equiv \gamma\beta \int dx P v_{\text{SS}}^2 \geq 0 \quad (\text{B.56-57})$$

で定義できる. 実際, これらの和は $\dot{\sigma}$ になる [本稿次節で確認].

$\dot{\sigma}_{\text{ex}} + \dot{\sigma}_{\text{hk}} = \dot{\sigma}$ の証明の際に見出された関係を次式にまとめておく.

$$\gamma\beta \int dx P (v - v_{\text{SS}})v_{\text{SS}} = - \int dx J_{\text{SS}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{P_{\text{SS}}} \right) = 0. \quad (\text{B.58})$$

すると過剰・維持エントロピー生成 (B.56-57) は

$$\dot{\sigma}_{\text{ex}} \equiv \gamma\beta \int dx J (v - v_{\text{SS}}), \quad \dot{\sigma}_{\text{hk}} \equiv \gamma\beta \int dx J v_{\text{SS}} \quad (\text{B.59})$$

と書き換えられることになる.

note

$$(\text{式 (B.59)}) - (\text{式 (B.56-57)}) = (\text{式 (B.58)})$$

となることによる.

- 式 (B.56-57) はエントロピー生成 (B.47): $\dot{\sigma} = \gamma\beta \int dx P v^2$ における v を置き換えて得られる表現であり, 非負性が明白である.
- 他方, 式 (B.59) はエントロピー生成 (B.47): $\dot{\sigma} = \gamma\beta \int dx J v$ における J をそのままに, v のみを置き換えて得られる表現であり, $\dot{\sigma}_{\text{ex}} + \dot{\sigma}_{\text{hk}} = \dot{\sigma}$ を満たすことが明白である.

さらに [3.5 節と同様に], $\dot{\sigma}_{\text{ex}}$ から Shannon エントロピー変化 dS/dt を分離して

$$\dot{\sigma}_{\text{ex}} = \frac{dS}{dt} - \beta \dot{Q}_{\text{ex}}, \quad \dot{Q}_{\text{ex}} \equiv - \int dx J (F - \gamma v_{\text{SS}}) \quad (\text{B.60})$$

と書き, 過剰熱 \dot{Q}_{ex} を定義できる. [上式 (B.60) は本稿次節で確認する.]

note v_{SS} を粒子の速度のように見なすならば,

\dot{Q}_{ex} は \dot{Q} の式 (B.44) で, 外力 F に“抵抗力” $-\gamma v_{\text{SS}}$ を付け加えた形をしていると言える.

対応して, $\dot{Q}_{\text{hk}} \equiv - \int dx J \gamma v_{\text{SS}}$ は維持熱と呼ばれる [このとき, $\dot{Q}_{\text{ex}} + \dot{Q}_{\text{hk}} = \dot{Q}$ が満たされる]. ただし実際に定常分布 $P(x, t) = P_{\text{SS}}(x; t)$ となっているときの熱

$$\dot{Q}_{\text{SS}} \equiv - \int dx J_{\text{SS}} F = - \int dx J_{\text{SS}} \gamma v_{\text{SS}} \quad (\text{23})$$

[第 2 の等号は本稿次節で確認する] は, \dot{Q}_{hk} とは微妙に異なっていることに注意する.

■(コラム) 非平衡定常系の揺動散逸定理 3.3.2節で議論したような第一種揺動散逸定理(久保公式)は, 平衡状態まわりの摂動についてのものであった. 他方, 非平衡定常状態まわりの摂動では, 第一種揺動散逸定理の破れによって定常状態の熱流 \dot{Q}_{SS} が特徴付けられることが, 原田・佐々のアプローチによって見出された. これは分子モーターに対して実験から熱を推定する手段にもなる.

B.2.3 節について

■過剰・維持エントロピー生成 (B.56–57) の和が $\dot{\sigma}$ になることの確認 教科書の式 (B.58) の説明を補足しつつ確認を行う. エントロピー生成 (B.47) は

$$\dot{\sigma} = \gamma\beta \int dx P((v - v_{SS}) + v_{SS})^2 = \dot{\sigma}_{\text{ex}} + \dot{\sigma}_{\text{hk}} + 2\gamma\beta \int dx P(v - v_{SS})v_{SS}$$

となるので, 最右辺の第3項がゼロになることを示せば良い. ところで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{P_{SS}} \right) &= \frac{P}{P_{SS}} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{P}{P_{SS}} \quad (\text{比 } P/P_{SS} \text{ を塊と見て第2辺の微分を実行すると最左辺に戻る}) \\ &= \frac{P}{P_{SS}} \frac{\partial}{\partial x} (\ln P - \ln P_{SS}) \\ &= \frac{P}{P_{SS}} \left(\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{1}{P_{SS}} \frac{\partial P_{SS}}{\partial x} \right) \\ &= \frac{P}{P_{SS}} \left\{ \frac{1}{P} (\beta F P - \gamma\beta J) - \frac{1}{P_{SS}} (\beta F P_{SS} - \gamma\beta J_{SS}) \right\} \quad (\because J \text{ の定義式 (B.28)}) \\ &= -\gamma\beta \frac{P}{P_{SS}} (v - v_{SS}) \end{aligned}$$

が成り立つので,

$$\gamma\beta \int dx P(v - v_{SS})v_{SS} = - \int dx J_{SS} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{P_{SS}} \right)$$

と書き換えられる. 右辺はさらに部分積分を施し, P_{SS} を定義する連続の式 $\frac{\partial J_{SS}}{\partial x} = 0$ を考慮するとゼロになるから, 示された.

■式 (B.60) の確認 式 (B.59) の $\dot{\sigma}_{\text{ex}}$ と式 (B.46) の dS/dt の差をとると,

$$\dot{\sigma}_{\text{ex}} - \frac{dS}{dt} = \gamma\beta \int dx J \left\{ (\psi - v_{SS}) - \left(\psi - \frac{F}{\gamma} \right) \right\} = \beta \int dx J (F - \gamma v_{SS}) \equiv -\beta \dot{Q}_{\text{ex}}$$

となることによる.

■ \dot{Q}_{SS} の式 (23) 第2の等号の確認 式 (B.30): $v_{SS} = \frac{F}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \ln P_{SS}$ を用いて F を消去すると,

$$\int dx J_{SS} F = \int dx J_{SS} \left(\gamma v_{SS} + k_B T \frac{\partial}{\partial x} \ln P_{SS} \right)$$

となる. 右辺第2項は, 部分積分を施し, P_{SS} を定義する連続の式 $\frac{\partial J_{SS}}{\partial x} = 0$ を考慮するとゼロになるから, 式 (23) が成立する.

B.2.4 熱力学不確定性関係

任意の関数 $D(x)$ (拡散係数との混同に注意) に対して

$$\text{一般のカレント } \hat{J}_D \equiv D(x) \circ \frac{dx}{dt}, \quad \Delta_D \equiv \frac{2}{\gamma\beta} \int dx D^2 P$$

を定義する. 公式 (B.37) より, カレントのアンサンブル平均は

$$J_D \equiv \langle \hat{J}_D \rangle = \int dx DJ$$

となる. これらとエントロピー生成 (B.47): $\dot{\sigma} = \gamma\beta \int dx \frac{J^2}{P}$ に対して, Langevin 系でも短時間の熱力学不確定性関係 (3.134) と同じ形の不等式

$$\frac{\dot{\sigma} \Delta_D}{2} = \frac{1}{2} \left(\gamma\beta \int dx \frac{J^2}{P} \right) \left(\frac{2}{\gamma\beta} \int dx D^2 P \right) \geq \left(\int dx DJ \right)^2 = J_D^2 \quad (\text{B.62})$$

が成り立つ. Markov ジャンプ過程の場合の式 (3.134) と違って, 上式 (B.62) では大小関係の評価に Cauchy-Schwarz の不等式しか用いていないので, Langevin 系ではその等号を達成できる. 実際, 等号成立条件は

$$\frac{J}{\sqrt{P}} \propto D\sqrt{P} \quad \text{i.e.} \quad D \propto \frac{J}{P} = v, \quad \therefore J_D = \int dx DJ \propto \int dx vJ = \frac{1}{\gamma\beta} \dot{\sigma}.$$

3.6.4 節と同様にスケール変換を利用して, Langevin 系でも有限時間の熱力学不確定性関係 (3.131) を証明できる. [式 (3.131) のときと同様,] 分布が定常分布 $P_{\text{SS}}(x)$ である場合を考えよう (その前提として時間に陽に依らない F を仮定する). 実パラメータ θ を用いて新たなダイナミクス

$$\gamma dx = F(x)dt + \theta \gamma v_{\text{SS}}(x)dt + \sqrt{2\gamma k_B T} dW \quad (\text{B.63})$$

を導入すると (ただし $v_{\text{SS}}(x)$ はもとの $\theta = 0$ のダイナミクス (B.16) に対する局所平均速度), 確率分布 $P_\theta(x)$ は

$$\frac{\partial P_\theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left((1+\theta) \frac{F}{\gamma} P_\theta - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P_\theta}{\partial x} - \theta \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P_{\text{SS}}}{\partial x} \frac{P_\theta}{P_{\text{SS}}} \right) \quad (\text{B.64})$$

に従う [本稿次節で確認]. 右辺に $P_\theta(x, t) = P_{\text{SS}}(x)$ を代入するとゼロになるので [本稿次節で確認], 新たなダイナミクスの定常分布も $P_{\text{SS}}(x)$ である. ここから新たな定常流は $J_{\theta, \text{SS}}(x) = (1+\theta)J_{\text{SS}}(x)$ のように, 割合 θ だけ変化することが分かる [本稿次節で確認]. 以上を踏まえて 3.6.4 節と同様の手順を繰り返すと, Langevin 系に対しても熱力学不確定性関係 (3.131) が導かれる [本稿次節で教科書を大幅に補足しつつ確認].

B.2.4 熱力学不確定性関係

■式 (B.64) の導出 θ で特徴付けられるダイナミクス (B.63) に対して, 伊藤の補題 (B.19) と Fokker-Planck 方程式 (B.27) はそれぞれ, 単に $\frac{F}{\gamma} \rightarrow \frac{F}{\gamma} + \theta v_{\text{SS}}$ と置き換えた関係

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle_\theta}{dt} &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} + \left(\frac{F}{\gamma} + \theta v_{\text{SS}} \right) \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right\rangle_\theta, \\ \frac{\partial P_\theta}{\partial t} &= \left(-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\gamma} + \theta v_{\text{SS}} \right) + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) P_\theta = -\frac{\partial}{\partial x} J_\theta \end{aligned}$$

に修正されることが見て取れる。ただし第1式における $\langle \dots \rangle_\theta$ は P_θ によるアンサンブル平均であり、第2式では新たな確率流

$$J_\theta \equiv \left(\frac{F}{\gamma} + \theta v_{\text{SS}} - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \right) P_\theta$$

を定義した。ここで定義式 (B.30) によって、もとの $\theta = 0$ での局所平均速度に $v_{\text{SS}} = \frac{F}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{1}{P_{\text{SS}}} \frac{\partial P_{\text{SS}}}{\partial x}$ を代入すると、

$$J_\theta = (1 + \theta) \frac{F}{\gamma} P_\theta - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P_\theta}{\partial x} - \theta \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial P_{\text{SS}}}{\partial x} \frac{P_\theta}{P_{\text{SS}}}$$

となって、式 (B.64) 右辺の微分 $-\frac{\partial}{\partial x}$ 以降の因子 (\dots) に一致するので、示された。

■ 「 $P_\theta(x) = P_{\text{SS}}(x)$ を代入すると $\dots J_{\theta, \text{SS}}(x) = (1 + \theta) J_{\text{SS}}(x)$ とスケール \dots 」 (p.171 一番下 ~ p.172, l.2) について $P_\theta(x, t) = P_{\text{SS}}(x)$ のとき

$$J_\theta = (1 + \theta) \left(\frac{F}{\gamma} P_{\text{SS}} - \frac{k_B T}{\gamma} \frac{dP_\theta}{dx} \right) = (1 + \theta) J_{\text{SS}}$$

となるので (第2の等号は定義式 (B.28) による), P_{SS} を定義する連続の式 $\frac{dP_{\text{SS}}}{dx} = 0$ とより, $\frac{dJ_\theta}{dx} = 0$ が成り立つ。これはもとの定常分布 $P_{\text{SS}}(x)$ が, 新たなダイナミクスの定常分布でもあることを意味する。すると新たな定常流 $J_{\theta, \text{SS}}(x)$ は J_θ に $P_\theta(x, t) = P_{\text{SS}}(x)$ を代入した量となるから, たった今計算した $(1 + \theta) J_{\text{SS}}$ で与えられる。

■ 熱力学不確定性関係 (3.131) の導出 3.6.4 節と同様に, 一般化 Cramer-Rao 不等式 (3.147):

$$\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle_\theta f_\theta \geq \left(\partial_\theta \langle \hat{J}_D \rangle_\theta \right)^2$$

の右辺と f_θ を評価することになる。

まず右辺について, 3.6.1 節にあるように, 外部操作がなく, かつ分布が定常のときは $\tau J_D = \langle \hat{J}_D \rangle$ が成り立つ。これを本節冒頭の $J_D = \int dx D J$ と組合せると

$$\langle \hat{J}_D \rangle = \tau J_D = \tau \int dx D J$$

とまとめられる。ところが我々は最右辺の確率流 J として定常流 J_{SS} を考えており, 既に

$$J_{\theta, \text{SS}}(x) = (1 + \theta) J_{\text{SS}}(x)$$

を得ている。よって式 (3.151) の代わりに

$$\partial_\theta \langle \hat{J}_D \rangle_\theta = \tau \partial_\theta \int dx D J_{\theta, \text{SS}} = \tau \partial_\theta (1 + \theta) \int dx D J_{\text{SS}} = \langle \hat{J}_D \rangle$$

が成り立つので, Cramer-Rao 不等式 (3.147) が式 (3.147'):

$$\langle \Delta \hat{J}_D^2 \rangle_\theta f_\theta \geq \langle \hat{J}_D \rangle^2$$

に帰着することには変わらない。

次に Fisher 情報量 f_θ を, 式 (A.43) の最右辺 $f_\theta = -\langle \partial_\theta^2 (\ln P_\theta[\mathbf{x}_\tau]) \rangle_\theta$ に基づいて計算する。経路確率 (B.24) は $\frac{F}{\gamma} \rightarrow \frac{F}{\gamma} + \theta v_{\text{SS}}$ と置き換えた式

$$P_\theta[\mathbf{x}_\tau] \propto P_\theta[\mathbf{x}_\tau | x(0)] \propto \exp \left(-\frac{\gamma \beta}{4} \int_0^\tau \left(\frac{dx(t)}{dt} - \frac{F(x(t))}{\gamma} - \theta v_{\text{SS}}(x(t)) \right)^2 dt \right)$$

に修正されるので,

$$\begin{aligned}\partial_{\theta}^2(\ln P_{\theta}[\mathbf{x}_{\tau}]) &= -\frac{\gamma\beta}{2} \int_0^{\tau} dt v_{SS}^2, \\ \therefore f_{\theta=0} &= \frac{\gamma\beta}{2} \int_0^{\tau} dt \int dx P_{SS} v_{SS}^2 = \frac{\sigma}{2}\end{aligned}$$

となる。(最後の等号はエントロピー生成 $\dot{\sigma}$ の式 (B.47) による。「式 (3.155) とは異なり等号になる」(p.172, 1.3-4).)

以上を式 (3.147') に代入すると,

$$\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle \frac{\sigma}{2} \geq \langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2, \quad \therefore \sigma \geq 2 \frac{\langle \hat{\mathcal{J}}_D \rangle^2}{\langle \Delta \hat{\mathcal{J}}_D^2 \rangle} : (3.131)$$

を得る.

参考文献

- [1] 中村伝, 1997, 統計力学 物理テキストシリーズ 10, 株式会社岩波書店, 東京.
- [2] W. グライナー他, 2002, 熱力学・統計力学 (伊藤伸泰, 青木圭子訳), シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 東京.
- [3] J.J.Sakurai, 2017, 現代の量子力学 (上)(桜井明夫訳), 株式会社吉岡書店, 京都.
- [4] 北原和夫, 吉川研一, 1994, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィック, 東京.
- [5] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 2015, ランダウ=リフシッツ理論物理学教程 場の古典論 (原書第 6 版)(恒藤敏彦, 広重徹訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [6] F. マンドル, G. ショー, 2013, 場の量子論 第 2 巻 素粒子の相互作用 (樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [7] 北原和夫, 1997, 非平衡系の統計力学 岩波基礎物理シリーズ 8, 株式会社岩波書店, 東京.
- [8] 香取眞理, 2016, 裳華房テキストシリーズ-物理学, 非平衡統計力学, 株式会社裳華房, 東京.
- [9] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 2013, ランダウ=リフシッツ理論物理学教程 力学 (増訂第 3 版)(広重徹, 水戸巖訳), 東京図書株式会社, 東京.