

確率熱力学 (ゆらぐ系の熱力学) 入門

Morita

2024年12月9日

1 はじめに

初めまして、Wathematica というサークルに所属している Morita(@kabi1401) です。自分で何かを記事として書く経験をしたことがなく、さらに L^AT_EX も触ったことがなかったため、いい機会と考え、アドカレに参加することにしました。本記事にて、私が興味を持っている情報熱力学に登場する Maxwell's Demon に関する定理について書こうと思っていました。しかし、時間の都合上そこまで書くのは難しく、ちゃんと基盤から話すと 30 ページほどかかってしまうと判断し、その根幹をなす**確率熱力学 (ゆらぐ系の熱力学)** のみについて書くことにしました。そして、確率熱力学のモチベや要請だけ書いても面白くないため、それによって示すことができる結果として、**ゆらぎの定理**について証明し、**熱力学第二法則**や**線形応答理論**といった結果について簡単に紹介します。ここで書く話は、(おそらく) 難しい計算はほとんど出てこないの、平衡熱力学や平衡統計力学をふわっと理解していれば、読むことができると思います。しかし、L^AT_EX で書く分野について、期日の 2 週間前まで考えあぐねていたせいで、しっかり準備して記事の作成に取り掛かることができませんでした。さらに、自分の理解度が浅いため、解釈や式変形などで間違いがあった場合 (特に第 4.4 節) は、教えてくれると助かります。

第 2 章では、平衡熱力学、平衡統計力学を簡単に復習し、確率熱力学がどのような目的で構築され、どのような結果を残したかを簡単に見ます。また、それらの相違点についても述べます。

第 3 章では、確率熱力学では、どの系を対象としており、どのようにして系を記述するかについて見ます。特に、Markov 過程とそのダイナミクスについて、数式で表します。

第 4 章では、確率熱力学にて重要となるエントロピー、熱の定義を紹介し、確率熱力学で扱う系のエントロピー生成を導入します。特に、熱力学、統計力学のエントロピーと情報理論のエントロピーの関係を見て、情報理論のエントロピーを用いる妥当性に関する議論を行います。

第 5 章では、第 3,4 章における定義を用いて、非平衡統計力学にて特に重要である、**確率的な詳細ゆらぎの定理 (Detailed Fluctuation Theorem, DFT)** 及び**積分型のゆらぎの定理 (Integrated Fluctuation Theorem, IFT)** を証明します。そして、この定理から導かれる結果として、**熱力学第二法則**や**線形応答理論**を簡単に紹介します。

ここで、確率熱力学の結果だけを知りたい人は、第 3 章、第 4.1-4.3 節、第 5 節以外を読み飛ばしても問題ありません。確率熱力学をある程度理解できている人にとっては、本記事の多くの部分で新しい知識を得られないと思います。しかし、第 4.4 節で述べている「情報理論のエントロピーを熱力学でのエントロピーとして採用することが妥当である理由」については、新たな知見を得られると思いますので、是非ご一読下さい。

目次

1	はじめに	1
2	確率熱力学の目的と結果	3
2.1	熱力学と統計力学の復習	3
2.2	確率熱力学の具体的な目的	3
2.3	確率熱力学と熱力学の相違点	5
3	系の設定とダイナミクスの定式化	5
3.1	確率熱力学で扱う系	5
3.2	確率過程のダイナミクス	7
4	熱力学的量の定式化	9
4.1	情報理論のエントロピー	9
4.2	平衡状態に関する要請	9
4.3	エントロピー生成	12
4.4	Shannon エントロピーを熱力学のエントロピーと同等に扱ってよいか?	13
5	確率熱力学で得られる結果	16
5.1	ゆらぎの定理	16
5.2	熱力学第二法則とその他の結果	20
6	おわりに	23
付録 A	Clausius エントロピーと Boltzmann エントロピーの関係	23
付録 B	確率的エントロピーの性質に関する定理	24
付録 C	詳細つりあい条件	25

2 確率熱力学の目的と結果

2.1 熱力学と統計力学の復習

まず、はじめに、平衡熱力学と平衡統計力学について復習します。

平衡熱力学では、マクロな系を記述する普遍的な構造を考察することが目的でした。つまり、系のミクロな詳細によらない自己完結した理論であるといえます。これによる嬉しさの1つとして、平衡状態間で移動可能な操作を、エントロピーという量を導入することにより判断できるという点が挙げられます。ここで、Clausius の原理 (熱力学第二法則の表し方の1つ) での表式から導入される Clausius エントロピー S_c は、以下の式のように表せます。ただし、以下の式はある等温過程での状態遷移について考えており、 dS_c はエントロピー変化、 $d'Q$ は準静的過程にて系が環境から受け取る熱量、 T は系 (環境) の温度としました。

$$dS_c = \frac{d'Q}{T} \quad (2.1)$$

この量を導入することで、エントロピーが増加する方向が、自然現象の変化の方向であることが、平衡熱力学からいえました。

また、平衡統計力学では、系のミクロな状態から出発して、そのマクロな性質、法則を導出することが目的でした。この理論は、ミクロな力学とマクロな熱力学の橋渡しの役割を担っています。例えば、Boltzmann は、多数の粒子からなるマクロな系では、各粒子がもつエネルギーの影響よりも、まわりの環境が与えるゆらぎの影響の方が大きいとみなし、系の統計的な扱いが肝要であると考えました。そして、孤立系において、系全体のとりうる状態の総数を W として、以下の式で表せる、Boltzmann エントロピー S_b を提案しました。ただし、 k_B は、Boltzmann 定数としました。

$$S_b = k_B \ln W \quad (2.2)$$

ここで、熱力学でのエントロピーと統計力学でのエントロピーは、同等のものとして見ることができます。その議論は、付録 A にて記載しています。

以上では、平衡熱力学と平衡統計力学の関係として、エントロピーを例に出して考えました。しかし、いずれの分野も、ゆらぎの効果が含まれるような系については、熱力学的量を定義することができず、系の記述を行うことができません。なぜなら、上式のエントロピーは、**平衡状態に関する量であり、非平衡状態において定義できないから**です。このことは、付録 A での議論で、平衡状態における停留条件を考えた結果、Boltzmann エントロピーが導出されたことから読み取れます。では、非平衡状態の熱力学的量は、どのように設定すればよいのでしょうか。この問題を解決するために、**熱ゆらぎを確率的なものとして捉える**ことで、平衡熱力学を拡張した確率熱力学を導入したのです。確率熱力学により、熱ゆらぎが支配的な系での熱力学的量を定義し、熱力学第二法則などの関係を見出すことができました。少し前までは、ゆらぎを無視できない小さな系では、平衡熱力学 (マクロな系での熱力学) での法則を破ることが考えられていましたが、この見方を確率熱力学により反論することができたのです。この詳細は、第3章にて話すことにします。

2.2 確率熱力学の具体的な目的

以下では、確率熱力学の具体的な目的とその簡単な結果について述べます。

第一に、**熱ゆらぎが支配的な小さな系での実験結果による動機**が挙げられます。例えば、細胞内でエネルギーを仕事に変換する分子モーターは、熱力学の観点から見ると熱機関であることがいえませんが、ゆらぎがないと近似できるような通常の熱機関とは異なります。熱ゆらぎによる仕事を無視できないからです。さらに、通常考える熱機関は外部から操作を決定しますが、分子モーターは自律的に操作が決定されるという点も異なります。また、分子モーターは、発電所などのような通常の熱機関よりも、高い効率を持つことも実験により明らかになっています。したがって、分子モーターが高い効率でエネルギーを仕事に変換する理由、および通常の熱機関との相違点を、理論的に考えることが、第一の目的でした。

これに対して、確率熱力学では、ゆらぎを確率過程として捉えることで、分子モーターは通常の熱機関とほとんど同じものであることを保証しています。ただし、一部の研究者は、分子モーターの動作を情報処理として捉えられ、その点において特異性が出現すると主張しています。これは、確率熱力学が、**情報と熱力学的量の関係性を見出した情報熱力学**の基盤を作っていることにも対応しています。また、**自律性**についても、準静的な操作をすることができないことから、効率を計算するのに議論の余地があります(すでに解決済みらしいです)。さらに、確率熱力学では**トレードオフの関係**が複数見出されており、その式から新たな効率を定義し、議論することもできるようになっています。

第二に、平衡熱力学と同様に、**ゆらぎが支配的な小さい系を記述する普遍的な構造を記述することも目的**の1つです。例えば、非平衡系をミクロな視点から不可逆性を理解することや、普遍的な非平衡系の関係を見出すことが挙げられます。ここで、不可逆性をミクロな視点から理解することは、統計力学の目的と対応しています。

実際、非平衡系での普遍的な関係は見出されており、特に、ゆらぎの定理は、**熱力学での不可逆性**に関して知見を与えています。この定理により、従来の熱力学と統計力学でのマクロな系の法則や、**線形応答理論**が再現されることも分かっています。また、Maxwell's Demon に代表される、情報処理が含まれる操作について、従来の熱力学、統計力学では十分な理解が得られていませんでしたが、情報熱力学にて、相互情報量という量を導入し、熱力学に埋め込むことで、熱力学的関係を満たすことができるようになりました。さらに、確率熱力学では、従来の熱力学では考えられなかった**エントロピー生成と操作速度の限界**を関係付けることで、捉えることができるようになりました。

以上が、確率熱力学の主な目的と結果です。このようにして、結果を見てみると、確率熱力学および情報熱力学の功績がいかにすごいかが読み取れます。ここで、確率熱力学のアプローチとは、従来の熱力学と同様のものではないことに注意すべきです。例えば、熱力学では、マクロな系の実験にて直接検証される経験則から、様々な関係式を導いていました。または、ミクロな視点からのアプローチ、つまり統計力学により、演繹的に熱力学を導出することもできるということもできます^{*1}。確率熱力学は後者のアプローチにより、理論研究が行われていると考えられます。例えば、確率熱力学では、熱浴が平衡状態であるとき重要となる平衡統計力学と、マルコフ過程などの確率過程のモデルを用いて、ゆらぎが支配的な系における、熱力学の関係式を演繹的に導出しています。このようなアプローチでは、熱力学のミクロな構造だけでなく、平衡熱力学を拡張した新たな理論を構築する可能性があるため、非常に重要であるといえます。したがって、本記事では、熱力学と統計力学は一体のものとして扱っています^{*2}。

*1 これは、熱力学が統計力学の妥当性を示しているともいえます。

*2 この議論は、[3]によるものです。

2.3 確率熱力学と熱力学の相違点

では、本章の最後に、ゆらぎが支配的である系の記述に重要である確率熱力学と従来の熱力学は、どのような相違点があるのかについて述べます。

従来の熱力学では、今までの議論でも強調していたように、観測量は全てマクロなものです。そして、系のマクロな観測量により、その平衡状態が決定するという要請もありました。また、ゆらぎの効果が無視できるほど、系の体積が大きいとしているため、観測量のゆらぎの効果は、体積 V に対して、 $o(V)$ であることがいえます。このように、従来の熱力学では、 $o(V)$ のオーダーのずれが存在しても、観測量や状態は同一のものとしてみなすことが非常に重要です。この仮定がなければ、ゆらぎの効果を無視できなくなってしまうからです。例えば、操作については、外部の機構が、 $o(V)$ のオーダーでゆらぎながら操作を行うことを許容しており、 $o(V)$ の差をもつ操作において、始状態が一致していれば終状態も一致することが予測されます。

このような点にて、確率熱力学は異なります。観測量は、ミクロなものでも良く、非常に解像度が高い測定および制御が可能であると仮定しています。また、状態においても、任意のミクロな状態における確率分布が、可能な状態として考えられています。以上より、 V に対して、 $O(1)$ の差も検出することができ、小さなゆらぎであってもその状態の差を認識可能であることを仮定しているのです。さらに、操作についても、任意のミクロな操作が可能であると仮定しています。これは、確率熱力学が、ミクロな状態の遷移を記述する力学と統合して考えていることからの表れとして考えられます。

他の相違点としては、準静的な断熱操作をした後の終状態が挙げられます。従来の熱力学では、終状態の温度が定義されており、最終的には平衡状態となることが保証されています。しかし、確率熱力学では、操作に対して、Liouville の定理が成り立つことから、終状態の確率分布は、任意の温度のカノニカル分布にならないことが示されています。つまり、どの温度においても、終状態は平衡状態とはならないのです。

以上より、平衡熱力学と確率熱力学では、仮定がかなり異なることがいえます。そのため、熱力学という枠組みではあるものの、**解像度の違い (ミクロとマクロの違い)**、**可逆な断熱過程の存在**などの様々な点で異なることに注意すべきです。ただし、本章では述べていませんが、許される操作の集合という観点における考察も可能です。これについては、第 4 章を参照して下さい。

3 系の設定とダイナミクスの定式化

では、どのような系を本記事で扱うか、またはどのようにゆらぎを考えることで扱うかについて、簡単に記述します。

3.1 確率熱力学で扱う系

本記事で考える系は、簡単にいうと「熱ゆらぎを無視できない小さな古典系」です*³。ただし、量子系でも同様の議論をすることができますが、簡単のために、今回は古典系のみを扱います。このような系として、レーザートラップされたコロイド粒子や分子モーターなどが挙げられます。このような系に関しては、先程述べたように、非平衡系であるため、平衡熱力学、平衡統計力学により扱うことができません。そこで、熱ゆら

*³ 例えば、孤立系 (ミクロカノニカル分布) では、粒子数 N を無限に飛ばすことで、ゆらぎを無視し、熱力学の関係式を得ることができます。このときの極限を熱力学的極限と呼びます。しかし、 N が十分に大きくないとき、ゆらぎを無視できません。このように、粒子数が少ない系について扱うことが、確率熱力学により可能となるということもできます。

ぎの影響を、確率的な揺れとして、確率過程の言葉で書くことを考えます。

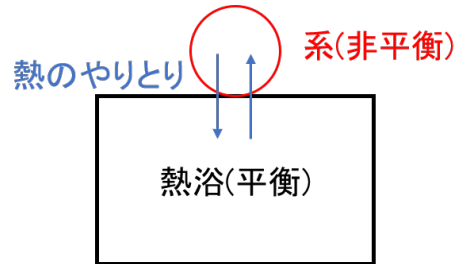


図1 確率熱力学で扱う系

そのためには、もう少しモデルをシンプルにする必要があります。そこで、注目系と巨大な熱浴が相互作用するような系を考えます。このとき、注目系は熱浴から熱ゆらぎの影響を受けるとします。また、熱浴も注目系からの影響を受けますが、熱浴は注目系よりも十分に大きいので、影響の緩和が非常に早く、常に平衡であると考えます。つまり、熱ゆらぎの影響は注目系だけが受け、それを取り巻く環境は常に平衡であると考えられます。

すると、系の変化は、**Markov 過程**という確率過程によることが考えられます。Markov 過程とは、現在の状態から未来に状態が変化するとき、過去の状態に依存せず、現在の状態のみが変化に影響を与える過程のことをいいます。例えば、時刻 t_0 から t において、 $2 \rightarrow 1$ または $3 \rightarrow 1$ という状態の遷移が、2つの同一の系で発生したとします。この2種類の過程では、同一の時刻 t に同一の状態1に遷移しています。このとき、 t の次の時刻に、どの状態へと遷移またはそのまま留まるかという確率は、過去の状態が異なる2種類の過程において一致することを、Markov 過程では意味します。

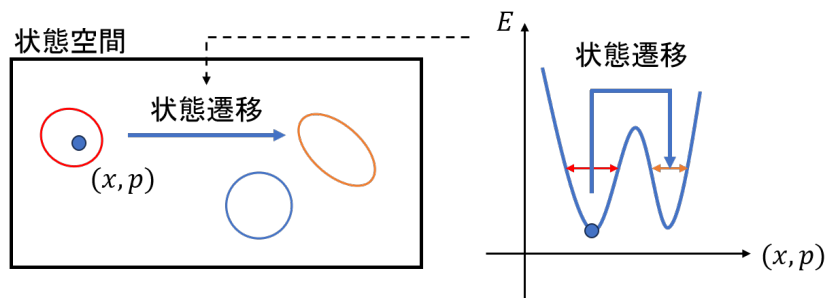


図2 状態の粗視化

ここで、状態^{*4}というものについて言及していませんでしたが、状態空間 (例えば (x, p) など) を粗視化することで得られます。例えば、図1のように、系のエネルギーが極小である点の近傍を1つの状態として考えます。すると、熱ゆらぎによりポテンシャルエネルギーの壁を越え、別の安定状態へと移動することを、ある状態から別の状態へ遷移したと考えることができます。このとき、ポテンシャルの頂点近傍における状態はと

*4 本記事で扱う系がもつ状態は、離散化されており、有限個であるとして考えていきます。

ることができないため、そのような状態をとることはないと考えています。このような記述を行うことで、非常にシンプルに系の変化を記述できるのです。

話が脱線してしまいましたが、以上をまとめると、本記事で考える系は、「Markov 過程により状態が変化する、小さな注目系と巨大な熱浴」です。

3.2 確率過程のダイナミクス

では、以下では、状態の遷移について記述します。状態の変化について、確率分布 $p = (p_1, p_2, \dots, p_m)^T$ を用いて表すことができます。ここで、確率分布とは、系が状態 k である確率を p_k とした分布です。この確率分布が時間変化すると考えることで、単一軌道ではなく、**全ての状態遷移の軌道をとる確率を定式化し、ゆらぎによる確率的な遷移を、統括的に理解することができます。**これに関連して、確率分布を状態と呼ぶことがあります。例えば、孤立系の平衡状態であるとき、状態はマイクロカノニカル分布を示します。そして、状態の変化は、Markov 過程であることから、以下のマスター方程式によって表すことができます。

定義：マスター方程式

Markov 過程において、確率分布 $p(t) = (p_1(t), p_2(t), \dots, p_m(t))^T$ の時間発展は、以下のマスター方程式により記述されます。

$$\frac{dp(t)}{dt} = R(t)p(t) \quad (3.1)$$

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_j R_{ij}(t)p_j(t) \quad (3.2)$$

ただし、 $R(t)$ は $m \times m$ の遷移行列であり、次の性質を満たす。

$$R_{ij}(t) \geq 0 \quad (i \neq j) \quad (3.3)$$

$$\sum_i R_{ij}(t) = 0 \quad (j = 1, \dots, m) \quad (3.4)$$

このマスター方程式が、Markov 過程のダイナミクスを記述していることは、時刻 t における時間発展が、時刻 t における確率分布のみによっていることから読み取れます。ここでは、定義した遷移行列の成分について考えてみます。

遷移行列の非対角成分 R_{ij} は、状態 j から状態 i への遷移レート、つまり単位時間あたりに j から i へ遷移する確率を表しています。これは次のように理解できます。式 (3.2) より、 $p_i(t + \Delta t)$ における、時刻 t において状態 j にいた確率 $p_j(t)$ の寄与は、 $p_j(t)$ に $R_{ij}(t)\Delta t$ をかけたものです。この分だけ時刻 $t + \Delta t$ にて状態 i にいる確率が増加するため、 $R_{ij}(t)$ は、単位時間あたりに状態 j から状態 i へ遷移する確率、つまり j から i への遷移レートであることがいえます。このような意味のもとで、 $R(t)$ の非対角成分は非負でなければならないため、式 (3.3) が成り立つ必要があるのです。

では、対角成分の意味について考えてみます。遷移行列の対角成分 R_{ii} は、状態 i から状態 i 以外への遷移レート、つまり単位時間あたりに i から i 以外へ遷移する確率を表しています。これは次のように理解できます。先程と同様の議論から、 $p_i(t + \Delta t)$ における、時刻 t において状態 i にいた確率 $p_i(t)$ の寄与は、 $p_i(t)$ に $(1 + R_{ii}(t)\Delta t)$ をかけたものです。ここで、 $R_{ii}(t)\Delta t$ の意味として、 Δt の間に状態 i から別の状態へと遷移したことによる、確率 $p_i(t + \Delta t)$ の減少分を表していると考えるのが自然でしょう。したがって、 $R_{ii}(t)$ は、

単位時間あたりに状態 i から i 以外の状態へ遷移する確率に負の符号を付けた値、つまり i から i 以外への遷移レートに負の符号を付けた値であることがいえます。ここで、非対角成分の意味を考えると、 i から i 以外への遷移レートは、 $\sum_{j \neq i} R_{ji}(t)$ でも表されるため、 $R_{ii} + \sum_{j \neq i} R_{ji}(t) = \sum_j R_{ji}(t) = 0$ である必要があります。これはまさに確率保存則であり、式 (3.4) でも示してあります*5。

以上より、遷移行列 $R(t)$ はそれぞれの状態の遷移レートと関係が深いことが分かりました。ここで、ゆらぎの定理の証明などでは、遷移行列 $R(t)$ が遷移レートを表していることを強調するため、以下の表式で表すこともあります。ここで、右辺は、時刻 t における j から i への遷移レートを表しています。

$$R_{ij}(t) = P_{j \rightarrow i; t} \quad (i \neq j) \quad (3.5)$$

また、ゆらぎの定理にて重要である値として、以下のエスケープレートを導入します。

定義：エスケープレート (Escape rate)

Markov 過程において、状態 j のエスケープレート $e_{j,t}$ は、以下の式により定義されます。

$$e_{j,t} := \sum_{i \neq j} P_{j \rightarrow i; t} = -R_{jj}(t) \quad (3.6)$$

では、本章の最後に、ある状態に留まり続ける確率がどのように表されるかについて述べます。このことを考えるモチベーションとして、ゆらぎの定理の証明にて、特定の軌道をとる確率を定式化することが挙げられます。留まり続ける確率について、以下の定理が成り立ちます。

定理：留まり続ける確率

Markov 過程において、時刻 0 から τ まで状態 j に留まり続ける確率 $P_{rem}(j; 0, \tau)$ は、状態 j のエスケープレート $e_{j,t}$ を用いて、以下の式のように表せます。

$$P_{rem}(j; 0, \tau) = e^{-\int_0^\tau e_{j,t} dt} \quad (3.7)$$

以下に、この証明を述べます。

Proof. $\tau = N\Delta t$ として、計 N ステップの時間発展が行われると考え、 τ を一定にしたまま、 $N \rightarrow \infty, \Delta t \rightarrow 0$ という極限を、最終的にとることを考えます。このとき、マスター方程式を用いて式変形すると、以下のよう表せます。ただし、簡単のため、 $\Delta t^2 = (\Delta t)^2$ と表記しました。

$$\begin{aligned} P_{rem}(j; 0, \tau) &= \prod_{n=0}^{N-1} (1 - e_{j,n\Delta t}\Delta t + O(\Delta t^2)) \\ &= \prod_{n=0}^{N-1} (e^{-e_{j,n\Delta t}\Delta t} + O(\Delta t^2)) \\ &= \exp\left(-\sum_{n=0}^{N-1} e_{j,n\Delta t}\Delta t\right) + O(N\Delta t^2) \\ &= \exp\left(-\sum_{n=0}^{N-1} e_{j,n\Delta t}\Delta t\right) + O(\Delta t) \\ &\rightarrow e^{-\int_0^\tau e_{j,t} dt} \end{aligned} \quad (3.8)$$

*5 式 (3.4) により、時間発展しても確率分布の総和が 1 になることが保証されているともいえます。

最初の等号は、 $n\Delta t$ から $(n+1)\Delta t$ までの時間で状態 j から別の状態へ遷移した確率による減少分の寄与を、 N ステップごとにかけていることを表しています。2つ目の等号では、指数関数の Taylor 展開を用いています。4つ目の等号では、 $N(\Delta t)^2 = \tau\Delta t$ を用いています。□

以上より、ゆらぎが支配的である系における状態の遷移について、記述することができました。

4 熱力学的量の定式化

では、ゆらぎを確率過程の言葉で書くことを理解できたので、熱力学的量についても、確率過程の言葉で定式化します。

4.1 情報理論のエントロピー

まず、準備として、情報理論のエントロピーとして、確率的エントロピーと Shannon エントロピーを導入します。確率的エントロピーは、以下の定義により導入されます。

定義：確率的エントロピー

確率試行において、 m 個の事象 x_1, x_2, \dots, x_m のどれかが発生するとし、事象 x_j が発生する確率は、 p_j であるとし、このとき、事象 x_j の確率的エントロピー $s(x_j)$ は、以下の式のように表せます。

$$s(x_j) := -\ln p_j \quad (4.1)$$

確率的エントロピーは、事象が起きたときにどれだけ驚くか、つまり驚き度を示します。例えば、事象 x_j が必ず発生する場合、その事象の確率的エントロピーは、 $s(x_j) = -\ln 1 = 0$ と表せます。確かに、必ず発生する事象については驚くこともないので、確率的エントロピーが 0 になることは、上の性質から考えると自然でしょう。逆に、 p_j が非常に小さい事象については、確率的エントロピーは非常に大きい値を示すことが、上の性質から考えられます。実際に、式 (4.1) の定義式に沿うと、大きい値を示すことが分かります。

では、確率的エントロピーの平均とも捉えられる、Shannon エントロピーを以下で定義します。

定義：Shannon エントロピー

確率試行において、 m 個の事象 x_1, x_2, \dots, x_m のどれかが発生するとし、事象 x_j が発生する確率は、 p_j であるとし、このとき、事象 x の Shannon エントロピー $H(x)$ は、以下の式のように表せます。

$$H(x) := -\sum_{j=1}^m p_j \ln p_j \quad (4.2)$$

Shannon エントロピーは、どの事象が発生するかを予測する難易度、つまり事象の不確実性を示しています。実際、 $p = (\frac{1}{m}, \dots, \frac{1}{m})^T$ のときに、Shannon エントロピーが最大となることが示されます。また、ある j が存在して $p_j = 1$ を満たすときは、Shannon エントロピーは 0 になります。以上のことから、確かに、Shannon エントロピーは事象の不確実性を意味することが分かります。

4.2 平衡状態に関する要請

次に、確率熱力学における、平衡状態における要請を述べます。

まず、平衡状態における要請として重要な概念である、時間反転に関する用語を導入します。

parity-odd とは、時間反転したとき符号が反転するような変数のことをいいます。例として、運動量が挙げられます。さらに、この概念はダイナミクスの時間反転に対しても広げられ、parity-odd である場の例として、磁場などが挙げられます。逆に、時間反転しても値が変化しない変数を、parity-even と呼び、例として位置が挙げられます。

また、状態 w の時間反転状態を、 \bar{w} と表記します。例えば、状態が位置 x と運動量 p により特徴付けられるとすると、 $w = (x, p)$ のとき、 $\bar{w} = (x, -p)$ と表せます。そして、遷移レート R 、経路 Γ をとる確率 $P(\Gamma)$ 、量 A について、時間反転したものをそれぞれ、 $R^\dagger, P^\dagger(\Gamma^\dagger), A^\dagger$ と表記します。

では、平衡状態における要請を考えていきます。

平衡状態とは、簡単にいうと「時間の向きが存在しない」、つまり「**任意の時間発展の軌道と、それを時間反転したときの時間発展の軌道について、発生する確率が等しい**」状態として、確率熱力学では考えています*6。これは、時間発展しても変化しない状態を意味する、定常状態よりもさらに狭い性質です。このことは、以下のように理解できます。

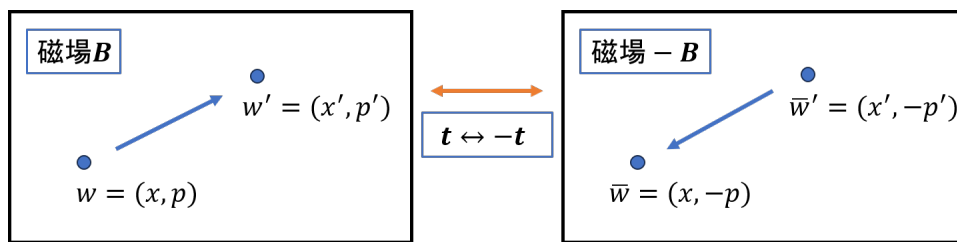


図3 状態遷移の時間反転

ある状態 x_1 から別の状態 x_2 へのダイナミクスを撮影した動画を撮影して、元の動画またはそれを逆再生した動画のどちらかを他の人に見せることを考えます。このとき、その人が、視聴した動画が本来の時間発展であるか、時間反転したときの時間発展なのかを区別することができないとすると、そのダイナミクスは「時間の向きが存在しない」ということを意味します。つまり、この場合は、ダイナミクスは平衡状態であるといえることができます。

ところで、定常状態の例として、高温の熱浴から低温の熱浴への定常的な熱流があるとします。このとき、そのダイナミクスを逆再生した動画では、低温側から高温側への熱流が存在することになるため、逆再生であると分かってしまいます。これは、時間の向きが存在することが反映された結果です。このように、定常であって平衡でない状態の例を挙げることができました。

ここで、今までの議論は、ミクロな決定論的なダイナミクスについてでしたが、確率熱力学で考えるのは、それを粗視化した確率過程であるため、確率熱力学で扱う状態遷移に対しても適用することができます。すると、平衡状態における要請は、以下のように表せます。

*6 これは、熱力学での等重率の原理を用いることで、決定論的なダイナミクスに対して証明することができます。

要請：平衡状態の時間反転対称性

平衡状態において、任意の状態遷移 $w \rightarrow w'$ と、それを時間反転したときの状態遷移 $\bar{w}' \rightarrow \bar{w}$ は等しい確率で発生します。この表現は、以下の式のように表せます。ただし、 p_w^{eq} は、平衡状態において状態 w にいる確率であり、 $P_{w \rightarrow w'}$ は、状態 w から w' への遷移レートであるとします。

$$p_w^{\text{eq}} P_{w \rightarrow w'} = p_{\bar{w}'}^{\text{eq}} P_{\bar{w}' \rightarrow \bar{w}}^{\dagger} \quad (4.3)$$

上の要請は、これから定義する熱を確率過程の言葉で書くために重要です。

式 (4.7) において、 $w = w'$ と仮定すると、左辺は状態 w に留まり続ける確率、右辺は状態 \bar{w}' に留まり続ける確率を表していると考えられます*7。つまり、式 (3.7) を用いると、エスケープレートの時間反転に対して不変であることがいえます。

また、ミクロな記述におけるエネルギーは、位置 x による位置エネルギーと運動量の 2 乗 p^2 による運動エネルギーの和で表されます。したがって、エネルギーも時間反転に対して不変であることがいえます。

以上をまとめると、以下の時間反転不変性を、要請として加えることができます。

要請：エスケープレートの時間反転不変性

十分大きな熱浴により誘導される確率過程において、エスケープレートは時間反転に対して不変です。

$$e_{w,t} = e_{\bar{w},t}^{\dagger} \quad (4.4)$$

要請：エネルギーの時間反転対称性

エネルギーは時間反転に対して不変です。

$$E_w = E_{\bar{w}}^{\dagger} \quad (4.5)$$

以上で、平衡状態に関する要請を提示することができました。この要請を用いることで、熱の量を確率過程の言葉で定義することができます。

状態が離散化されている場合、熱は以下のように定義することができます*8。

定義：確率熱力学で扱う系における熱

逆温度が $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である熱浴により誘導される状態遷移 $w \rightarrow w'$ において、系から熱浴への吸熱量 $Q_{w \rightarrow w'}$ は、以下の式のように表せます。

$$Q_{w \rightarrow w'} := E_w - E_{w'} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{P_{w \rightarrow w'}}{P_{\bar{w}' \rightarrow \bar{w}}^{\dagger}} \quad (4.6)$$

ここで、定義式 (4.6) の 1 つ目の等号では、系の状態が w から w' へと遷移するときにおける系のエネルギー変化 $E_{w'} - E_w$ と、エネルギー保存則*9 が成り立つことを用いました。また、定義式 (4.6) の 2 つ目の等号については、平衡状態の分布がカノニカル分布 $p_w^{\text{eq}} \propto e^{-\beta E_w}$ であることと、要請における式 (4.3)(4.5) を

*7 ここでの議論は、「同じ状態」への「遷移」レートを考えているため、非常に大雑把な議論であるといえます。

*8 ここでの定義は、単一の熱浴のみが系に接していることを暗に仮定していますが、複数の熱浴が系に接しているときでも、状態遷移が 1 つの熱浴のみによるものであれば、この定義を用いることができます。

*9 系と熱浴の複合系が孤立系であることからいえます。

用いて、次のように変形しました。

$$\begin{aligned}
 E_w - E_{w'} &= E_w - E_{\bar{w}'}^\dagger \\
 &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{p_{\bar{w}'}^{\text{eq}}}{p_w^{\text{eq}}} \\
 &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{P_{w \rightarrow w'}}{P_{\bar{w}' \rightarrow \bar{w}}^\dagger}
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

上の定義式において、熱浴が系から受け取る熱について、系の確率過程の言葉で書くことができました。これは、熱浴のエントロピー変化を記述するとき、系のエントロピー変化と同じように確率過程の言葉で書けるという点で、非常に重要になってきます。この話については、以下に説明していきます。

4.3 エントロピー生成

本節では、確率熱力学で扱う系における、エントロピー生成を確率過程の言葉で定式化します。

エントロピー生成とは、ある時間発展において発生した、系のエントロピー増加量と、それに接している熱浴のエントロピー増加量の和のことです。まり、確率熱力学で扱う系の全エントロピー増加量を意味しています。これを扱うモチベーションは、遷移の非可逆性の程度を示す量を定義することであり、従来の熱力学の法則との整合性を確かめることも挙げられます。

平均エントロピー生成は、以下の式のように定義されます。ここで、平均とは、始状態の確率分布と終状態の確率分布を固定した任意の軌道に関する平均のことです。また、以降の議論では、Boltzmann 定数を 1 に規格化して考えていきます。このとき、例えば、逆温度 $\beta = \frac{1}{T}$ となります。

定義：平均エントロピー生成

逆温度がそれぞれ $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ である k 個の熱浴に接している注目系を考えます。時刻 $0 \leq t \leq \tau$ の間に発生した、始状態 $p(0)$ から終状態 $p(\tau)$ への遷移における平均エントロピー生成 σ は、系のエントロピー変化 ΔS_s と、熱浴のエントロピー変化 ΔS_β を用いて、以下の式により定義されます。ただし、 Q_ν は、熱浴 ν の平均的な吸熱量を、 H は Shannon エントロピーを表しています。

$$\sigma := \Delta S_s + \Delta S_\beta \tag{4.8}$$

$$\Delta S_s := H(p(\tau)) - H(p(0)) \tag{4.9}$$

$$\Delta S_\beta := \sum_{\nu=1}^k \beta_\nu Q_\nu \tag{4.10}$$

この定義では、系のエントロピー変化は Shannon エントロピーを用いて定義しており、熱浴のエントロピー変化は熱力学のエントロピー (Clausius エントロピー) を用いて定義していることが分かります。今までで情報理論のエントロピーを導入していたモチベーションとしては、非平衡である系のエントロピーを表示するというものがあったので、この定義のように導入することは、これまでの流れからいうと自然でしょう。また、熱浴のエントロピー変化については、仮定として常に平衡状態であることが考えられていたので、等温過程におけるエントロピー変化として、従来の熱力学の結果を用いて問題ないでしょう。

ところで、上で定義したのは、あくまで確率過程のダイナミクスの平均の量でした。そこで、単一の軌道における**確率的なエントロピー生成**を、以下のように定義することができます。このとき、平均エントロピー生成については全軌道の平均をとるため、遷移レートの時間発展と、始状態と終状態の分布を指定すれば求まりますが、確率的なエントロピー生成は、遷移レートの時間発展と状態遷移の軌道を指定することで得られます。

定義：確率的なエントロピー生成

逆温度がそれぞれ $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ である k 個の熱浴に接している注目系を考えます。時間 $0 \leq t \leq \tau$ の間に発生した、始状態 $w(0)$ から終状態 $w(\tau)$ への遷移における確率的なエントロピー生成 $\hat{\sigma}$ は、系のエントロピー変化 $\Delta \hat{S}_s$ と、熱浴のエントロピー変化 $\Delta \hat{S}_\beta$ を用いて、以下の式により定義されます。ただし、 \hat{Q}_ν は、単一の軌道を通じた熱浴 ν の吸熱量を、 $\hat{s}(w; \tau)$ はそのときの確率分布を用いて定義される、時刻 t における状態 w の確率的エントロピーを表しています。

$$\hat{\sigma} := \Delta \hat{S}_s + \Delta \hat{S}_\beta \quad (4.11)$$

$$\Delta \hat{S}_s := \hat{s}(w(\tau); \tau) - \hat{s}(w(0); 0) \quad (4.12)$$

$$\Delta \hat{S}_\beta := \sum_{\nu=1}^k \beta_\nu \hat{Q}_\nu \quad (4.13)$$

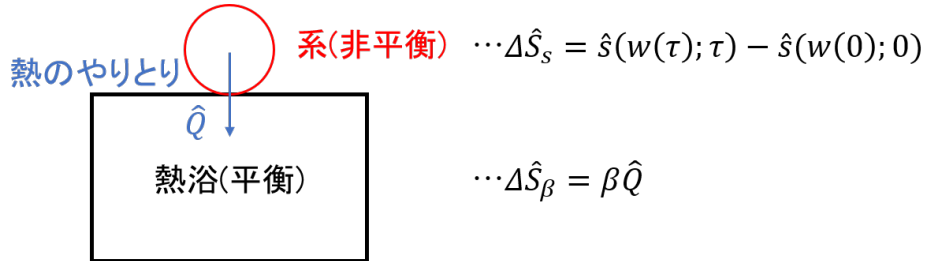


図4 確率熱力学で扱う系における確率的なエントロピー生成 (熱浴が1つの場合)

系の確率的エントロピー変化については、確率的エントロピーの確率分布に関する平均が Shannon エントロピーであることから、平均エントロピー生成の定義からの自然な結果であるといえます。また、確率的なエントロピー生成の定義は、確率過程が Markov 過程であることを基盤として含んでいないため、ハミルトン力学でのダイナミクスや、非 Markov 過程でも適用できることがいえます。

ここで、記法に関する事項をまとめます。上の定義のように、確率変数を表現するとき、ハット $\hat{\cdot}$ を用います。また、ハットを用いていないとき、その値は軌道に関する平均量であるとし、さらに、確率変数の平均を意味するときは、 $\langle \cdot \rangle$ の記法を用います。例えば、平均エントロピー生成 σ と確率的なエントロピー生成 $\hat{\sigma}$ の関係は、 $\sigma = \langle \hat{\sigma} \rangle = \int d\Gamma P(\Gamma) \hat{\sigma}(\Gamma)$ と表します。ここで、 Γ は軌道の特徴付ける変数であるとし、 $P(\Gamma)$ を軌道 Γ をとる確率密度であるとし、この議論については、第5章で行います。本記事では、以上の記法を一貫して用いていきます。

4.4 Shannon エントロピーを熱力学のエントロピーと同等に扱ってよいか？

ところで、エントロピー生成の定義式において、Shannon エントロピーと熱力学でのエントロピーを同等のものとして扱っています。この妥当性は、以下の3つの事柄から確認することができます。

第一に、Shannon エントロピーの不変性という観点から述べます。Shannon エントロピーは、実は、ハミルトン力学のもとで不変であることがいえます。これは、Liouville の定理から示すことができます。Liouville

の定理とは、系を記述する相空間の体積が、時間発展しても保存されることを意味しています。ここで、相空間座標を (x, p) とします。時刻 t に相空間の体積素片 $dx dp$ 上にいる全ての状態が、時刻 t' に相体積素片 $dx' dp'$ に移動したとすると、 $dx dp = dx' dp'$ であることを、Liouville の定理が保証しています。ここで、確率密度^{*10}を $\rho(x, p, t)$ とすると、仮定より、

$$\rho(x, p, t) dx dp = \rho(x', p', t') dx' dp' \quad (4.14)$$

を満たします。ゆえに、Liouville の定理より、

$$\rho(x, p, t) = \rho(x', p', t') \quad (4.15)$$

であることがいえます。したがって、Shannon エントロピーの定義式に含まれる確率密度、または離散化した状態における確率は変化しないため、Shannon エントロピーは保存することが分かります。このことは、ハミルトン力学での操作において、不可逆性の議論ができないことを意味しており、系のエントロピー変化として、Shannon エントロピーを採用するのは間違っているように見えます。しかし、この疑問は、次のような解釈により解決できます。

平衡熱力学での不可逆性は、マクロ的な操作のみを考えており、個々の粒子に対するミクロな操作が不可能であることから見出されていました。それに対し、確率熱力学では、個々の粒子を動かすような任意の操作が可能であることを保証しています。そして、確率熱力学での不可逆性は、熱浴をコントロールすることができないことからきていると考えられます。したがって、確率熱力学にて許される操作の集合は、**熱浴に対しては操作を行わないような、注目系に対する任意の操作**であるという仮定をおいています。

では、系のエントロピー変化について考えます。従来の熱力学では、外部からマクロな操作を行うことで、エントロピーは増加すると考えていました。しかし、確率熱力学では、先程の議論から、許される操作は全て可逆であることが分かります。なぜなら、許される操作の集合は、注目系に対する任意の操作であるからです。したがって、このような操作において、**系のエントロピー変化は不変であるべき**でしょう。ゆえに、系のエントロピー変化として、Shannon エントロピーを考えることは、確率熱力学の文脈では正しいことがいえます。

第二に、Shannon エントロピーを系のエントロピー変化として採用すると、それによる結果として、熱力学での法則を満たすことがいえるからです。この理由は非常に単純で、結果として上手くいっており、それに反するような結果が得られていないため、とりあえず今は Shannon エントロピーを採用しても問題ないことがいえる、としたものです。その結果の例として、Shannon エントロピーに関する熱力学第二法則が挙げられます。ここでは、エントロピー生成率を導入して、熱力学第二法則との整合性がとれていることを確認します。エントロピー生成率 $\dot{\sigma}$ とは、以下の式により導入されます。

$$\dot{\sigma} := \frac{d\sigma}{dt} = \sum_{w, w'} p_w P_{w \rightarrow w'} \ln \frac{p_w P_{w \rightarrow w'}}{p_{w'} P_{\bar{w}' \rightarrow \bar{w}}} \quad (4.16)$$

ここで、式 (4.19) の 2 つ目の等号は、定義式から導出することができます。熱力学第二法則では、熱浴が平衡分布 (カノニカル分布) であるとき、初期時刻からのエントロピー変化が常に非負であることを要請しています。つまり、確率熱力学において、熱力学第二法則が成り立つことは、エントロピー生成率が常に非負であることを意味します。実際に、 $\dot{\sigma} \geq 0$ であることが、Kullback-Leibler divergence という量の非負性を用い

^{*10} Shannon エントロピーの定義では、離散化した状態の確率について議論していましたが、ここでは簡単のため連続的な状態の確率密度を用いて議論します。

て、証明することができます*11。この点からも、熱力学との整合性がとれていることが分かります。その他の確率熱力学の結果については、第5章にて述べています。

第三に、確率分布が平衡状態、つまりカノニカル分布を示すとき、平衡状態のエントロピーと合致する点においても、整合性がとれているといえます。カノニカル分布 $\pi_i = \frac{e^{-\beta E w_i}}{Z}$ (Z は分配関数) を実際に Shannon エントロピーの定義式 (4.4) に代入すると、

$$\begin{aligned} H(\pi) &= - \sum_i \pi_i \ln \pi_i \\ &= \sum_i \pi_i \ln Z - \beta \sum_i \pi_i E w_i \\ &= \beta(-F + E^{\text{eq}}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

と表せます。ここで、 F は Helmholtz の自由エネルギーを、 E^{eq} はエネルギーの平衡分布に関する平均を表しています。熱力学における Helmholtz の自由エネルギーの式 $F = E - TS_c$ から、確かに平衡分布であるとき、 $H(\pi) = S_c$ を満たすことが分かります。以上の議論より、平衡状態でのみ定義される熱力学のエントロピーを、平衡分布にて値が合致するという形で、拡張したものとして Shannon エントロピーを考えることができることがいえます。

以上3つの理由が、Shannon エントロピーを採用しても問題ない理由ですが、Shannon エントロピーと熱力学のエントロピーは、全く別物であることに注意する必要があります。

Attard[7][8] は、熱力学 (統計力学) でのエントロピーでは、ミクロな状態に対する重み付けの影響が反映されているが、情報理論でのエントロピーでは、ミクロな状態に対する重み付けが全て一様であると考えているため、熱力学でのエントロピーの一部分しか示していないと述べています*12。例えば、状態を特徴付ける量を粒子的配置 (分子の重心の位置や運動量など) であると考えます。このとき、1つの粒子的配置をとる状態において、よりミクロな記述として、原子的配置 (粒子内の電子配置, 原子配置など) も存在していますが、これを無視するという事です。現実的な系においては、原子的配置までの詳細な記述を無視することは、少なからずあるでしょう。このような場合、系のミクロな状態は等確率では出現しないことが考えられます。なぜなら、等重率の原理が適用できる、つまりそのような近似が妥当であるのが、より詳細なレベルの記述であるならば、1つの粒子的配置に対する原子的配置の状態数が異なるときに、粒子的配置は異なる確率で出現することがいえるからです。

今までの議論をより一般化しましょう。今考えるミクロな状態 i (上の例では粒子的配置) の重み付けを w_i とすると、全状態数 W を用いて、

$$W = \sum_i w_i \quad (4.18)$$

が成り立ちます。このとき、状態 i の確率およびその状態に対応する Boltzmann エントロピーはそれぞれ、 $p_i = \frac{w_i}{W}$, $S_i = \ln w_i$ と表せます。したがって、エントロピーを用いて、状態 i の確率は、以下の式のように表せます。

$$p_i = \frac{e^{S_i}}{W} \quad (4.19)$$

これは、エントロピーと確率の一般的な関係式といえます。このとき、一様でない確率分布における Shannon

*11 この証明については、[1] を参照して下さい。

*12 ここからの議論では、非常に細かい話になるため、飛ばしても大丈夫です。本音を言いますと、私自身の理解が甘く、正確な議論ができていない部分もあると思いますので、間違っている点がありましたらご連絡いただけると幸いです。

エントロピー $H(\{p_i\})$ と、熱力学での全エントロピーの関係 S_{total} は、以下の式のように表せます。

$$\begin{aligned}
 H(\{p_i\}) &= - \sum_i p_i \ln p_i \\
 &= - \sum_i p_i \ln \frac{e^{S_i}}{W} \\
 &= - \sum_i p_i S_i + \ln W \sum_i p_i \\
 &= S_{total} - \sum_i p_i S_i
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

ゆえに、ミクロな状態の重み付けが一律でない場合、Shannon エントロピーと Boltzmann エントロピーが異なることがいえました。ここで、ミクロな状態の重み付けが一律である場合、 $w_i = 1$ であるため、 $S_i = 0$ より、式 (4.20) は $H(\{p_i\}) = S_{total}$ に帰着されます。式 (4.17) の導出においても、 $w_i = 1$ を仮定しています。

以上より、ミクロな状態の重み付けの影響がきちんと反映されていない Shannon エントロピーは、熱力学でのエントロピーとは異なる量であることが分かりました。このことから、今までの議論において用いる確率分布がどのレベルまでの記述によるものなのか、等重率の原理によるある種の近似 (モデル化) がどの範囲まで適用しているのかを明示する必要があることがいえます。本記事での議論では、最初の仮定として状態の粗視化という操作を行っているため、割とマクロな状態において等重率の原理を適用しているだろうと読み取れます。

他に注意すべき点は、平衡熱力学または平衡統計力学のエントロピーは、マクロな平衡状態に対してのみ定義され、Shannon エントロピーは、確率的な事象に対して定義される点です。つまり、どちらのエントロピーを使うかにより、その事象の見方が変わってしまうので注意が必要です。

ここまで長々と説明してきましたが、言いたかったことは、情報理論のエントロピーと熱力学のエントロピーは全くの別物であり、特定の条件下においては、同一視できる量であるということです。以下では、Shannon エントロピーを用いて、系のエントロピー変化を記述していきます。

5 確率熱力学で得られる結果

5.1 ゆらぎの定理

本章では、以上の定式化を用いて、様々な結果を実際に導出します。まず、確率的な詳細ゆらぎの定理を証明します。ここで、DFT の仮定として、1つの熱浴のみが系に接していると考えていることに注意して下さい。実は、複数の熱浴が系に接しており、熱の定常流が存在する場合は、DFT は成り立ちません。なぜなら、定常熱流によるエントロピー生成 (過剰エントロピー生成) も考える必要があるからです。この場合に関しては、Hatano-Sasa 等式という別の定理により、過剰エントロピー生成もエントロピー生成に加えることで、以下に述べる IFT と同様の式が成り立つことがいえます。

定理：確率的な詳細ゆらぎの定理 (DFT)

熱浴が系に1つだけ接しているような場合を考えます。確率的エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ が値 Σ をとる確率を、 $\text{Prob}(\hat{\sigma} = \Sigma)$ とします。また、時間の向きを逆にした逆過程にて、確率的エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ が値 $-\Sigma$ をとる確率を $\text{Prob}^\dagger(\hat{\sigma} = -\Sigma)$ とします。このとき、以下の式 (5.1) が成り立ちます。

$$\frac{\text{Prob}(\hat{\sigma} = \Sigma)}{\text{Prob}^\dagger(\hat{\sigma} = -\Sigma)} = e^\Sigma \quad (5.1)$$

この定理では、正の値のエントロピー生成を示す確率と、逆過程にて負の値のエントロピー生成を示す確率との関係を示しており、エントロピー生成が負の値となるイベントは非常に稀であることを示しています。また、parity-odd の量が存在しない場合、逆過程を考えるにあたって \dagger をとって、順過程と区別する必要がありません。ゆえに、このような場合、同一プロセス内において、エントロピーが増大する通常の事象と、エントロピーが減少する稀な事象の確率の関係を、DFT は表現できています。さらに、任意の軌道において、エントロピー生成が非負ではなく、負のエントロピー生成が発生する軌道が必ず存在することも、上の式から直接いうことができます。

ここで、重要なのは、2点存在します。1点目は、DFT が詳細ゆらぎ^{*13}を仮定としていないことです。つまり、平衡状態の要請を満たすような任意の物理系において、上の定理が成り立つため、普遍的な性質として見ることができます。2点目は、DFT の根底にあるのは、「任意の軌道において対応する時間反転の軌道が存在する」としたミクロな視点の力学を含んでいることです。ここでは、Loschmidt のパラドックスを例にして説明します。このパラドックスでは、時間反転対称性が力学では成立しているため、順過程でエントロピーが増加している場合、エントロピーが減少する逆過程も可能であるが、これは熱力学第二法則に矛盾しているとしたものです。これは、力学での時間反転対称性をもつ方程式と、熱力学第二法則が矛盾していることを主張しています。しかし、両者の分野の考えを統合している確率熱力学の1つの結果である DFT により、このパラドックスの説明は可能となります。つまり、実際にエントロピーが減少する過程は存在するが、増加する過程となる確率が支配的であるために、マクロで見るとエントロピーが増加するという熱力学第二法則が成り立つと考えることができます。このとき、エントロピーが増加するという第二法則の主張は、平衡状態からの遷移過程における統計的な傾向にすぎないことも読み取れます。

以上から、ゆらぎの定理は、確率熱力学の根底にあるものを再確認させ、任意の物理系での普遍的な性質として読み取ることができます。さらに、この定理から様々な結果を導くことができますが、一旦 DFT の証明^{*14}を記述します。

Proof. はじめに、 $P(\hat{\sigma} = \Sigma)$ を定めるために、ある軌道 Γ をとる確率密度 $P(\Gamma)$ を、時間を離散化することで定式化します。系の操作は、時間 $0 \leq t \leq \tau$ の間に行われるとします。また、軌道 Γ において、ジャンプ (状態が遷移) する回数を N 回とし、軌道における n 番目のジャンプは、時刻 t^n に発生した状態 w^{n-1} から状態 w^n への遷移であるとし、便宜上 $t^0 = 0, t^{N+1} = \tau$ であるとし、

これらの記法を用いると、 $P(\Gamma)$ は、第3章で述べてきた議論に基づき、以下の式のように表せます^{*15}。ただし、 p_{w^0, t^0} は、時刻 t^0 に状態 w^0 である確率、 $P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n}$ は、時刻 t^n における w^{n-1} から w^n への遷移

^{*13} この条件については付録 C を参照して下さい。

^{*14} この証明は経路積分を離散化して考えるため、厳密ではないことに注意して下さい。

^{*15} ここで、式 (5.2) の第1項と第3項は $O(1)$ であるが、第2項は $O((\Delta t)^N)$ であることから、上で定義した $P(\Gamma)$ が確率密度であることが分かります。つまり、軌道 Γ をとる「確率」は、 $P(\Gamma)(\Delta t)^N$ と表せます。ここで、 Δt とは、経路積分を行うために、時間を離散化したときのスケールのことです。ところで、経路積分では、 $\{w^0, \dots, w^N\}$ に関する和をとり、ジャンプの回数 N に

レート, $e_{w^n,t}$ は, 時刻 t における w^n のエスケープレートを表しています。

$$P(\Gamma) = p_{w^0,t^0} \prod_{n=1}^N P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n} \prod_{n=0}^N e^{-\int_{t^n}^{t^{n+1}} e_{w^n,t} dt} \quad (5.2)$$

この式の右辺において, 第1項は始状態の寄与, 第2項は状態の遷移が発生する部分の寄与, 第3項はジャンプから次のジャンプまでの間にある状態に留まり続ける部分の寄与を示しています。特に, 第3項では, 「定理: 留まり続ける確率」の結果を用いています。

以上で準備が終わったので, 本格的に証明に移ります。式 (5.2) により確率密度が表される軌道 Γ について, その軌道によるエントロピー生成 $\hat{\sigma}(\Gamma)$ は, 以下の式のように表せます。ここで, 熱の定義の結果を用いました。また, 系のエントロピー変化は始状態と終状態にしかよらないこと, 熱浴のエントロピー変化は状態のジャンプが起きるときにのみ発生することに注意して下さい。

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(\Gamma) &= \hat{s}(w^N; \tau) - \hat{s}(w^0; 0) + \sum_{n=1}^N \beta \hat{Q}_{w^{n-1} \rightarrow w^n} \\ &= \ln \frac{p_{w^0,0}}{p_{w^N,\tau}} + \beta \sum_{n=1}^N \frac{1}{\beta} \ln \frac{P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n}}{P_{\bar{w}^n \rightarrow \bar{w}^{n-1}; t^n}^\dagger} \\ &= \ln \left(\frac{p_{w^0,0}}{p_{w^N,\tau}} \prod_{n=1}^N \frac{P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n}}{P_{\bar{w}^n \rightarrow \bar{w}^{n-1}; t^n}^\dagger} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

よって, 以下の式が成り立ちます。

$$e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} = \frac{p_{w^N,\tau}}{p_{w^0,0}} \prod_{n=1}^N \frac{P_{\bar{w}^n \rightarrow \bar{w}^{n-1}; t^n}^\dagger}{P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n}} \quad (5.4)$$

式 (5.2)(5.4) の表現を用いると, 以下の式が成り立ちます。ただし, エスケープレートの時間反転不変性を用いました。ここでいう時間反転とは, t を $\tau - t$ とする操作のことです。

$$\begin{aligned} P(\Gamma) e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} &= \left(p_{w^0,t^0} \prod_{n=1}^N P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n} \prod_{n=0}^N e^{-\int_{t^n}^{t^{n+1}} e_{w^n,t} dt} \right) \cdot \left(\frac{p_{w^N,\tau}}{p_{w^0,0}} \prod_{n=1}^N \frac{P_{\bar{w}^n \rightarrow \bar{w}^{n-1}; t^n}^\dagger}{P_{w^{n-1} \rightarrow w^n; t^n}} \right) \\ &= p_{w^N,\tau} \prod_{n=1}^N P_{\bar{w}^n \rightarrow \bar{w}^{n-1}; t^n}^\dagger \prod_{n=0}^N e^{-\int_{t^n}^{t^{n+1}} e_{\bar{w}^n,t}^\dagger dt} \\ &= P^\dagger(\Gamma^\dagger) \end{aligned} \quad (5.5)$$

最後の等号では, 左辺が軌道の確率密度を示す式 (5.2) の形になっていることを用いて, 新たな軌道 Γ^\dagger を導入しました。ここで, Γ^\dagger とは, Γ を時間反転したものであり, 状態については $w^\dagger(t) = \bar{w}(\tau - t)$ を満たす軌道であることが, 式 (5.5) から読み取れます。この軌道における遷移レートも時間反転していることに注意して下さい。

ついても和をとることで, 以下の式のように表せます。

$$\int d\Gamma = \sum_{N=0}^{\infty} \int dt^1 dt^2 \dots dt^N \sum_{w^0, w^1, \dots, w^N}$$

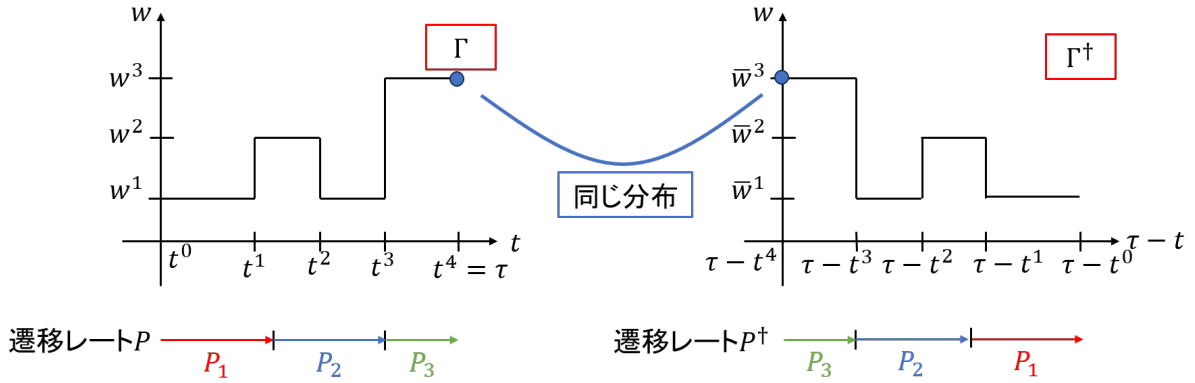


図5 軌道 Γ と Γ^\dagger の概略図

したがって、エントロピー生成が Σ となる確率との関係式は、以下の式のように表せます。

$$\begin{aligned}
 \text{Prob}(\hat{\sigma} = \Sigma)e^{-\Sigma} &= \int_{\hat{\sigma}(\Gamma)=\Sigma} d\Gamma P(\Gamma)e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} \\
 &= \int_{\hat{\sigma}(\Gamma)=\Sigma} d\Gamma P^\dagger(\Gamma^\dagger) \\
 &= \int_{\hat{\sigma}(\Gamma^\dagger)=-\Sigma} d\Gamma^\dagger P^\dagger(\Gamma^\dagger) \\
 &= \text{Prob}^\dagger(\hat{\sigma} = -\Sigma)
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

最初の等号では、経路積分の範囲において、 $\hat{\sigma}(\Gamma) = \Sigma$ であることを用いて、 $e^{-\Sigma}$ を軌道 Γ の関数であるとしてきました。2つ目の等号では、式 (5.5) の結果を用いていました。3つ目の等号では、順過程から逆過程へのヤコビアンが1であることと、エントロピー生成が時間反転で符号が反転することを用いました。□

ところで、上の確率的な DFT において、決定論的な操作に関するゆらぎの定理も成り立ちます。つまり、熱浴が初期状態にてカノニカル分布であり、決定論的なハミルトン方程式に従い、系が時間発展すると仮定するとしても、確率的な DFT と同様の式が成り立ちます。ただし、本記事では証明をしません。

では、この DFT からすぐに示せる**積分型のゆらぎの定理 (IFT)** を証明します。

定理：積分型のゆらぎの定理 (IFT)

DFT を満たす全ての過程において、エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ について、以下の等式が成り立ちます。

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1 \tag{5.7}$$

Proof. 式変形により、以下の式が成り立ちます。

$$\begin{aligned}
 \langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle &= \int d\Gamma P(\Gamma)e^{-\hat{\sigma}} \\
 &= \int d\Gamma P^\dagger(\Gamma^\dagger) \\
 &= \int d\Gamma^\dagger P^\dagger(\Gamma^\dagger) \\
 &= 1
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

ただし、2つ目の等号では DFT を、3つ目の等号では $d\Gamma = d\Gamma^+$ を、4つ目の等号では確率密度の規格化条件を用いました。□

IFT に関して見ると、DFT を証明するときに用いた P^+ が、手法として選ばれる必然性はないことがいえます。一般に、 $P(\Gamma)e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} = P'(\Gamma^+)$ という関係が成り立つのであれば、わざわざ P^+ をとらずに、 P' をとって問題ありません。そのため、遷移レートが時間反転しているような確率過程を選んだのは、あくまで手段であり普遍的な手法ではないことは、強調しておきます。また、このように、 P' を新しくとるような証明の方法は、情報熱力学で重要な Sagawa-Ueda 関係式を証明するときによく使われます。

また、上の証明から分かるように、IFT は DFT よりも情報量は少ないです。しかし、IFT は DFT と異なり、順過程のみを用いて定式化されていることが利点です。ここで、エントロピー生成は任意の軌道において非負であることを仮定します。このとき、式 (5.7) の左辺は必ず 1 より小さくなります。ゆえに、この仮定は IFT と矛盾するため、エントロピー生成が負であるような軌道をとる確率が存在することがいえます。このことは、DFT から直接いえましたが、IFT でもいえるため、このような重要な情報は IFT に残されていることが読み取れます。

5.2 熱力学第二法則とその他の結果

IFT の式から直接的に重要な結果を示すことができます。例えば、以下の熱力学第二法則を示すことができます。

定理：熱力学第二法則

IFT を満たす全ての過程において、エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ について、次の関係式を満たす。

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0 \quad (5.9)$$

この法則は、IFT が成り立つ確率的なマルコフ過程および決定論的なハミルトン力学の過程の両方で成立します。熱力学第二法則は、IFT を用いて簡単に証明することができます。

Proof. 不等式 $e^x \geq 1 + x$ ($x \in \mathbb{R}$) を用いて、IFT は以下の式のように変形できます。

$$1 = \langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \geq \langle 1 - \hat{\sigma} \rangle = 1 - \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (5.10)$$

したがって、熱力学第二法則 $\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0$ を満たします。□

ところで、これは皆さんがよく知っている熱力学第二法則ではないことに注意すべきです。我々がよく知っている第二法則とは、「マクロな系を操作したとき、任意の状態遷移の軌道においてエントロピー生成が非負である」ことを主張しています。したがって、上の熱力学第二法則では、単にエントロピーの軌道に関する平均値が非負であることを述べているだけであるため、もう少し詳細な情報が必要であることが分かります。なので、式 (5.9) で表せる熱力学第二法則を満たしても、図 6 のような、高い確率で負のエントロピーを生成するような系が考えられてしまいます^{*16}。この詳細な情報は、以下の定理として DFT を用いて示すことができます。

^{*16} このような系は、DFT からありえないことは容易に分かります。しかし、ここで議論しているのは、式 (5.9) での表式では、従来の熱力学第二法則を満たすことがいえないことを言っています。そのため、DFT を用いて、従来の熱力学第二法則と整合が合うかを、別の定理で示す必要があるのです。

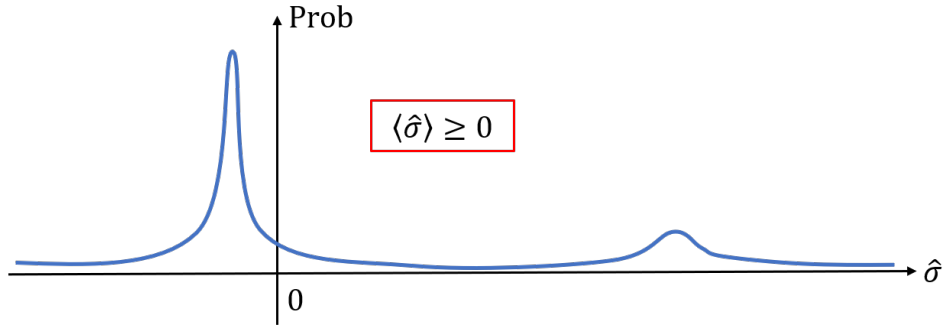


図6 上の熱力学第二法則を満たすが、通常のマクロな意味の第二法則に反する例

定理：第二法則に反するイベントの確率

DFT を満たす全ての過程において、任意の $\delta > 0$ について以下の式を満たす。

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \text{Prob} \left(\frac{\hat{\sigma}}{V} < -\delta \right) = 0 \quad (5.11)$$

上の定理は、系の体積が十分大きいような熱力学的極限において、エントロピー生成のゆらぎは無視できるほど小さくなり、エントロピー生成が負となる、つまり第二法則に反するイベントが発生する確率は0に収束することを意味しています。この結果は、ゆらぎを無視できるマクロな系では、統計的なゆらぎにより発生する例外的なイベントが観測されないことを示しており、熱力学との整合性を保証しています。

Proof. 極限をとる前の式について、以下の式のように変形できます。

$$\begin{aligned} \text{Prob} \left(\frac{\hat{\sigma}}{V} < -\delta \right) &= \int_{-\infty}^{-\delta V} d\Sigma \text{Prob}(\hat{\sigma} = \Sigma) \\ &= \int_{-\infty}^{-\delta V} d\Sigma e^{\Sigma} \text{Prob}^{\dagger}(\hat{\sigma} = -\Sigma) \\ &= \int_{\delta V}^{\infty} d\Sigma e^{-\Sigma} \text{Prob}^{\dagger}(\hat{\sigma} = \Sigma) \\ &\leq e^{-\delta V} \int_{\delta V}^{\infty} d\Sigma \text{Prob}^{\dagger}(\hat{\sigma} = \Sigma) \\ &\leq e^{-\delta V} \int_{-\infty}^{\infty} d\Sigma \text{Prob}^{\dagger}(\hat{\sigma} = \Sigma) \\ &= e^{-\delta V} \quad (\delta > 0) \end{aligned} \quad (5.12)$$

ここで、2つ目の等号では DFT を用いており、3つ目の等号では Σ を $-\Sigma$ に変数変換しました。このとき、 $\delta = \frac{1}{\sqrt{V}}$ とすると、十分小さい $\delta > 0$ について、式 (5.11) が成立します。よって、任意の $\delta' > \delta$ について、

$$0 \leq \text{Prob} \left(\frac{\hat{\sigma}}{V} < -\delta' \right) \leq \text{Prob} \left(\frac{\hat{\sigma}}{V} < -\delta \right) \quad (5.13)$$

が成立することから、任意の $\delta > 0$ について、式 (5.11) が成立します。□

よって、ゆらぎの定理から、熱力学第二法則に関する重要な結果を得ることができました。これらのことから、ゆらぎの定理がいかに重要であるかが読み取れたと思います。さらに、ゆらぎの定理によって、以下に

挙げられる、線形応答理論に関する重要な結果である、**揺動散逸定理**を示すことができます。ここでは、温度差による熱流のみについて議論しますが、実際にはより一般の流れに関して、以下の定理が成り立つことに注意して下さい^{*17}。

定理：揺動散逸定理

温度が異なる2つの熱浴に接している系について考えます。このとき、温度差を ΔT 、時刻 t における確率的にゆらぐ熱流を $\hat{J}(t)$ とすると、以下の式が成り立ちます。ただし、 $\langle \cdot \rangle$ は、温度差 ΔT における定常状態の期待値を、 $\langle \cdot \rangle_0$ は、温度差が存在しないような平衡状態の期待値を示しています。

$$\int_0^\infty dt \langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0 = T \left. \frac{\partial}{\partial \Delta T} \langle \hat{J}(0) \rangle \right|_{\Delta T=0} \quad (5.14)$$

上の定理の式 (5.14) において、左辺は温度差がない平衡状態に対する、異時刻相関の期待値を時間で全積分した値、右辺は平衡状態周りでの温度差に対する応答を表しています。つまり、左辺は平衡状態でのゆらぎ(揺動)に関する量、右辺は平衡状態周りの応答(散逸)に関する量を表しています。一見関係していないように見える量が関係づけられることを、揺動散逸定理は示しているため、強い主張であるといえます。右辺の応答に関する量は、直感的には、熱流と温度差の比例定数と考えることができますが、異時刻相関については直感的に理解しづらいと思うので、以下では、簡単に意味を説明します。

異時刻相関について、時刻0と時刻 t における相関が強い場合は、0でない有限の値を示しますが、相関が弱い場合は、期待値をとることで0に近い値をとるようになることが予想されます。例えば、平衡状態において、 $\hat{J}(t)$ が時刻 t に沿って連続的に変化すると仮定すると、時刻 t が0に近い場合は $\langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0 \neq 0$ であり、 t が0から遠い場合は $\langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0 \simeq \langle \hat{J}(t) \rangle_0 \langle \hat{J}(0) \rangle_0 = 0$ ^{*18}と表せます。このことから、異時刻相関では、ゆらぎがどの時間スケールまで続いているのかを表す指標であるといえます。

他にも、定常熱力学に関する定理である **Hatano-Sasa 等式**や、情報熱力学に関する定理である **Sagawa-Ueda 関係式**なども、ゆらぎの定理から示すことができます。ここで、どのように確率熱力学が発展しているかについて考えてみます。

本記事では、確率熱力学の重要な定理といえるゆらぎの定理を示し、その定理から、確率熱力学の妥当性を確認するために、従来の熱力学第二法則や線形応答理論を導出できることを見ました。つまり、これまでの流れでは、まだ確率熱力学の根底の考え方が妥当であるだろう、ということを見てきただけであり、本来の目的である熱力学を拡張したような定理を見つけることは行っていないのです。そのような定理こそが、上で述べた、定常熱力学や情報熱力学に関する定理なのです。そして、上で述べた2つの等式は、どちらも IFT と同じ形の式で表され、いずれも通常の IFT で扱えない系に対して拡張した定理です^{*19}。なぜ、IFT の形式にするのかというと、そのように書ければ、本節で述べたほとんどの定理が示せてしまい、従来の熱力学との整合性がいえるからです。つまり、確率熱力学とは、**IFT の形式で表される系に関する熱力学を考える分野**であることが分かります。このことから、ゆらぎの定理が「従来の熱力学などの分野との整合性を確かめる道具」としての重要な役割を果たしていることが分かります。

^{*17} このような一般の変数に対する応答、流れに対していえることが、線形応答理論の強みであるといえます。

^{*18} ここで、平衡状態における熱流のゆらぎの期待値が0であることを用いています。

^{*19} 本当は、情報熱力学まで書きたかったのですが、本記事がさらに長くなり、公開する期限も過ぎてしまうので、従来の熱力学との整合性のみを示した次第です...

6 おわりに

いかだだったでしょうか。本当は、10 ページくらいにまとめるつもりだったのですが、あれよあれよと書いていく内にこんなに長くなってしまいました。

本記事を書いてみた感想としては、慣れない L^AT_EX での記述、自分が元々理解できているか怪しいところを詰める作業が大変でした。といつつも、理解できた(気がした)ときはテンションがかなり上がるので、考える時間は苦勞しつつも楽しかったです。また、記事を書くまでは、arXiv のサイトで論文を探したりなどしたことがなかったのですが、実際に論文を眺めてみて、「こういう研究があるのか」という発見がありとても楽しかったです。本記事を書いていて主に後悔していることは、情報熱力学まで到達することができなかったことです。また機会があれば、情報熱力学についても続編として書きたいなと思います。

最後に、本記事を読んで下さりありがとうございました！

付録 A Clausius エントロピーと Boltzmann エントロピーの関係

Boltzmann エントロピーが、Clausius エントロピーに帰着されることを、以下で示します。このとき、対象とする系が、 m 個の部分系に分けられ、 k 番目の部分系は、ある物理量により特徴付けられると考えます。これは、熱力学で要請していたものと類似しています。本記事では、エネルギー E_k ($k = 1, 2, \dots, m$) により特徴付けられるとします。状態数 W は、系全体の粒子数を N 、部分系 k の粒子数を N_k 、エネルギー E_k をもつ状態の縮退度を g_k とすると、以下の式のように表せます。

$$W = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m} \quad (\text{A.1})$$

ここで、系が熱平衡であるときの分配 N_1, \dots, N_m は、 W が最大となると考えられます。これは、Boltzmann の考察によるものです。この分配を、以下の拘束条件のもとで求めていきます。これらの拘束条件は、孤立系の条件を満たします。

$$N = \sum_{k=1}^m N_k = \text{const.} \quad (\text{A.2})$$

$$E = \sum_{k=1}^m N_k E_k = \text{const.} \quad (\text{A.3})$$

W が最大であることと、 $\ln W$ が最大であることは必要十分であるため、式 (A.2)(A.3) において Lagrange の未定乗数法を用いると、 $-\alpha - \beta E_k + (\ln g_k - \ln N_k) = 0$ を解けばよいことになります。ただし、 α, β は Lagrange の未定乗数としました。ここで、 $N_k \gg 1$ を仮定し Stirling の公式を使用しました。これより、Lagrange の未定乗数 α, β を用いて、部分系 k の粒子数は $N_k = g_k e^{-\alpha - \beta E_k}$ のように表せます。また、未定乗数 α は、拘束条件から、 $\alpha = -\ln \frac{N}{Z}$ と表せます。ただし、 $Z = \sum_{k=1}^m g_k e^{-\beta E_k}$ は、ミクロカノニカル分布の分配関数です。また、粒子の運動論的考察から、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ と表せます。以上より、 W を最大とする分配 $\{N_k\}$ は、以下の式のように表せることが分かりました。

$$N_k = \frac{g_k N e^{-\beta E_k}}{Z} \quad (\text{A.4})$$

この分配について、 $\ln W$ は、

$$\begin{aligned}\ln W &= N \ln N - N - \sum_{k=1}^n (N_k \ln N_k - N_k) + \sum_{k=1}^n N_k \ln g_k \\ &= N \ln Z + \frac{N}{Z} \beta \sum_{k=1}^n g_k E_k e^{-\beta E_k} \\ &= N \ln Z + \beta E\end{aligned}\tag{A.5}$$

と表せます。ゆえに、 $\frac{dS_b}{dT}$ は以下の式のように変形できます。ただし、定式比熱を c_V としました。

$$\begin{aligned}\frac{dS_b}{dT} &= \frac{k_B N}{Z} \frac{dZ}{dT} - \frac{E}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} \\ &= \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} \\ &= c_V\end{aligned}\tag{A.6}$$

ここで、 $d'Q = c_V dT$ より、以下の式のように表せます。

$$dS_b = \frac{d'Q}{T} = dS_c\tag{A.7}$$

したがって、Boltzmann エントロピーは、Clausius エントロピーに帰着されることが導けました。ゆえに、熱力学と統計力学のエントロピーを関係づけることができました。

付録 B 確率的エントロピーの性質に関する定理

本文では、定義式 (4.1) における性質として、驚き度のような性質が存在することが分かりました。この付録では、逆に、事象が起きたときの驚き度を示すような関数の性質を用いて、式 (4.1) の定義式を一意的に導入できることを見ます。これを示したのが、以下の定理です。

定理：驚き度の一意性

$f(p)$ を、事象の確率 p に関する連続関数であるとします。ここで、任意の独立な事象 x, y が発生する確率をそれぞれ p, p' としたとき、

$$f(pp') = f(p) + f(p')\tag{B.1}$$

を満たすと仮定すると、 $f(p)$ は、確率的エントロピーの定義式 (4.1) の定数倍に限られます。

ここで、式 (B.1) について、独立な事象 x, y がどちらも発生する確率は pp' であることから、独立な事象 x, y が発生したときの驚き度が、 x に関する驚き度と y に関する驚き度の和で表されることを示しています。上の定理より、式 (4.1) に加え、関数の非負性と p に関する単調増加性を性質としてもつような関数が、式 (4.1) の正の定数倍に限られることがいえます。以下では、定理を証明します。

Proof. $a^{\frac{n}{m}} = b$ を満たすような、非負の実数 a, b および自然数 m, n を任意にとります。このとき、式 (B.1) より、 $f(a) = mf\left(a^{\frac{1}{m}}\right)$ および $f(b) = nf\left(a^{\frac{1}{m}}\right)$ を満たすため、 $f(b) = \frac{n}{m}f(a)$ であるといえます。ここで、 a にネイピア数 e を代入すると、以下の式 (4.3) のように表せます。ただし、最初の仮定の式より、 $\ln b = \frac{n}{m}$ であることを用いました。

$$f(b) = f(e) \ln b\tag{B.2}$$

上式において、 $b \geq 0$ で $\ln b$ が連続であることから、実際に連続関数であることが分かります。ここで、 $f(e)$ は定数であるため、 $f(p)$ は確率的エントロピーの定義式 (4.1) の定数倍であることが示されました。^{*20} □

付録 C 詳細つりあい条件

本記事では詳しく扱っていませんが、平衡状態の要請を示す式 (4.3) と関係の深い、詳細つりあい条件を簡単に紹介します。詳細つりあい条件とは、系のダイナミクスを記述する遷移レートに関する条件のことであり、以下のように定義されます。

定義：詳細つりあい条件

任意の状態 w, w' について、

$$p_w^{\text{ss}} P_{w \rightarrow w'} = p_{w'}^{\text{ss}} P_{w' \rightarrow w} \quad (\text{C.1})$$

が成り立つとき、遷移レートは詳細つりあい条件を満たすという。ただし、 p_w^{ss} は、定常状態において状態 w にいる確率であるとします。

この条件は、様々な分野で見ると思います。本文の文脈からいうと、詳細つりあい条件とは、「系が単一の熱浴と接しており、parity-odd である量や場が存在しない状況」であることを意味します。このことは、式 (4.3) との違いとして、 \dagger や \bar{w} をとっていないことと、 $p_w^{\text{ss}} = p_w^{\text{eq}}$ としていることから読み取れます。前者は、元の遷移レートや状態と、時間反転後の遷移レートや状態が一致していることを意味しているため、運動量や磁場のような parity-odd である量や場が存在しないことを意味しています。後者についても、同様のことをいえます。ちなみに、局所詳細つりあい条件の意味についても述べると、「複数の熱浴と接していても、1つの熱浴とそれが誘導する状態遷移だけに注目したとき、詳細つりあいになっている系」といえます。

参考文献

- [1] Naoto Shiraishi, An Introduction to Stochastic Thermodynamics: From Basic to Advanced, Springer, 2023, pp. 1-124.
- [2] 白石直人, ゆらぐ系の熱力学から熱機関の法則へ: パワーと効率の普遍的関係, 京都大学基礎物理学研究所, 2018, pp. 4-11. <http://mercury.yukawa.kyoto-u.ac.jp/bussei.kenkyu/wp/wp-content/uploads/6300-072213.pdf>.
- [3] 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, 共立出版, 2022, pp. 17-20, 35-36.
- [4] 齋藤圭司, ゆらぐ系の熱力学: 非平衡統計力学の発展, サイエンス社, 2022, pp. 38-41, 48-54.
- [5] 田崎清明, 熱力学: 現代的な視点から, 培風館, 2000, pp. 1-16.
- [6] 梅垣壽春, 大矢雅則, 確率論的エントロピー: 情報理論の函数解析的基礎 1, 共立出版, 1983, pp. 1-6.
- [7] Phil Attard, "Is the Information Entropy the Same as the Statistical Mechanical Entropy?", arXiv preprint, 2012, pp. 1-4. <https://arxiv.org/abs/1209.5500>
- [8] Phil Attard, "Information vs Thermodynamics Entropy", arXiv preprint, 2024, pp. 1-4. <https://arxiv.org/abs/2407.08962>

^{*20} [1] では、この定理の証明の中で、有理数の集合が実数の中で稠密であることを用いていますが、詳しく理解できなかったため、本記事では詳しい証明は載せませんでした。

- [9] 小野周, 槌田敦, 室田武, 八木江里編, 熱学第二法則の展開, 朝倉書店, 1990, pp. 32-52.
- [10] ズバーレフ原著, 久保亮吾, 鈴木増雄, 山崎義武訳, 非平衡統計力学 (上), 丸善, 1976, pp. 6-7, 32-36.

主に [1][2] を参考にして本記事を書きました。また, 熱力学, 統計力学に関する知識を得るために, [3]-[5] を参考にしました。他にも, 第 2.1 節と付録 A の議論は [6] を, 第 4.4 節の議論は [1], [7]-[9] を参考にしました。