

学位論文

ゆらぐ世界における

異なる記述の階層とエントロピー生成

(Different Scales of Description and Entropy Production
in Stochastic World)

平成26年12月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

中山 洋平

概要

本論文で扱うのは、ゆらぐ世界の熱力学において生じる隠れたエントロピー生成である。ゆらぐ世界の熱力学の枠組みは、熱やエントロピーといった熱力学的な量を確率過程で記述されるゆらぎの顕著な系で議論することを可能にするが、系のダイナミクスが複数のスケールにおいて異なる確率過程で記述される場合には、記述のスケール/階層に応じて熱力学量の値に食い違いが生じうる。その中でも、全系のエントロピー生成に生じる差は、熱力学第二法則に対応する不等式の物理的意味を不確かにする、実験的にこれまで測定されてきた熱力学効率の妥当性の再考を要求するといった重要性があることを鑑みて、われわれはこの差 — 隠れたエントロピー生成 — に着目した。

隠れたエントロピー生成は様々な系において現れる。われわれは、非一様な温度の下での Brown 運動、異なるエネルギー準位の間を遷移する電子、2 自由度からなる Brown 運動のモデルを例に、詳細な自由度まで含む記述の階層における確率過程から粗視化された自由度のみで記述される階層の確率過程を導いて、これらのモデルで生じる隠れたエントロピー生成の具体的な表式を求めると同時に、その発生するメカニズムについて調べた。

また、隠れたエントロピー生成の符号に特に関心を持って、その符号を決める重要な要因についても明らかにした。隠れたエントロピー生成の符号の正負それぞれに対応する典型的な状況は、粗視化された自由度の記述では系の不可逆性を過小評価してしまう場合と、可逆な系が粗視化によって不可逆な振る舞いを見せる場合であるが、われわれはゆらぎの定理と呼ばれる関係式をもちいて隠れたエントロピー生成が正になる一般的な条件として、確率分布の時間反転対称性があることを明らかにした。すなわち、後者のような状況が実現されるときにはそれらの条件は破られている必要があることも同時に分かった。

さらに、われわれは隠れたエントロピー生成が存在している場合でも、記述の階層に依存せずに系の不可逆性が特徴付けられる可能性を検討した。このとき核心をなしたのが、定常状態熱力学のアイデアである。われわれは、定常状態熱力学において中心的な役割を果たす物理量である過剰エントロピー生成に着目することで、隠れたエントロピー生成の影響を受けない系の不可逆性を特徴づける量を構成できることを示した。具体的には、系のエントロピー変化と熱浴の過剰エントロピー生成の和という、定常状態熱力学における熱力学第二法則を拡張した関係式に現れる物理量が、記述の階層によらず不変に保たれることを導いた。この結果は、定常状態熱力学によって記述される系の不可逆性は記述の階層に依存せず、隠れたエントロピー生成の有無に影響を受けないことを意味している。

Abstract

In this thesis, we discuss the hidden entropy production appearing in the framework of stochastic thermodynamics. The framework of stochastic thermodynamics allows us to measure quantities, such as heat and entropy in small stochastic systems, and discuss various relations satisfied by them. However, the measured value of these thermodynamic quantities may depend on the scales of description in the case where several stochastic processes may describe the dynamics of the system at different scales. Such scale-dependence of irreversible entropy production not only poses a question on the justification of the celebrated theory, but it also forces us to reconsider the previously measured thermodynamic efficiency.

The hidden entropy production appears in several systems. As examples, we dealt with the Brownian particle under inhomogeneous temperature distribution or having two degrees of freedom as well as the electron hopping between energy levels. By deriving coarse-grained stochastic processes from fine-grained ones, we obtain an explicit expression of the hidden entropy production and clarify the mechanism behind its generation.

First, we focus on the question as to what determines the sign of the hidden entropy production. The positive hidden entropy production means that the extent of irreversibility is underestimated at the coarse-grained scale of description. On the other hand, the negative case typically appears accompanying the emergence of irreversibility by coarse-graining of the reversible system. We employ the fluctuation theorem from which the positivity of the hidden entropy production immediately follows, and clarify that the time-reversal symmetry of the probability distribution acts as a general sufficient condition for the positive hidden entropy production. Therefore, in the case of the emergence of negative hidden entropy production, such a condition should be broken.

Next, we examine the possibility to characterize the irreversibility of the system in a scale-independent manner, even when there exists a finite hidden entropy production. In this investigation, the idea of steady-state thermodynamics gives a fundamental basis. By considering the excess part of entropy production, which is a central physical quantity in steady-state thermodynamics, we show that it is indeed generally possible to construct a scale-independent quantity characterizing the irreversibility of the system. Our results mean that the irreversibility described by steady-state thermodynamics does not depend on the scales of description, irrespective of the value of the hidden entropy production.

謝辞

指導教官である佐野雅己先生には、実験をメインにする研究室に所属する身でありながら興味を赴くままに理論的な仕事にのめり込んでしまったにもかかわらず、自由な環境で研究を行わせていただきました。様々な関心を持つメンバーの集まる研究室の環境は特に得難いものであり、研究を進める上で大いにプラスに働いたと感じています。また、残念ながら本博士論文にはまとめることが出来ませんでした。強制 Rayleigh 散乱の実験を進める上では、実験装置の選択の段階から助力をいただいたのみならず、東海大学の喜多先生と引き合わせていただくなど、その他にも様々なご配慮をしていただきました。大変ありがとうございました。

共同研究者であり旧友でもある川口喬吾氏には、公私ともに大変お世話になりました。特に、博士課程の1年目には本博士論文の内容の原型となる研究を行ったことで、奇跡的とも言えるほど充実かつ刺激的な研究生活をおくることができました。今回、本博士論文を書く上でも、執筆中の原稿に目を通してコメントをもらうなど、多大なる協力をいただきました。ここに感謝致します。

泉田勇輝氏、沙川貴大氏、佐々真一氏、竹内一将氏からは研究の方向性にかかわる重要なコメントをいただいたことを感謝致します。泉田氏からは研究の初期段階において、本研究の根幹をなす概念である異なる記述の階層におけるエントロピーを考える必要性のご指摘を、沙川氏からは、隠れたエントロピー生成の符号に関する問題提起を、それぞれ頂きました。佐々氏には、まだ研究の全貌が見えない頃から相談に乗っていただき、投稿論文の原稿に詳細に目を通して下さった際には、モデルに依存しない一般論を前面に出す重要性について教えていただきました。竹内氏には、研究室セミナーの度に厳しいコメントをいただいた他、論文投稿の際にも様々な相談に乗っていただきました。

それから、同じ研究室で過ごしたメンバーである黒田真史氏、江端宏之氏、松井裕太郎氏、伊藤創祐氏、乙村浩太郎氏、平山雄大氏、西口大貴氏、山本尚貴氏、玉井敬一氏、谷田桜子氏、深井洋佑氏、ポスドクの永井健氏、稲垣紫緒氏、Jean-Baptiste Delfau 氏に感謝します。それぞれが異なる興味に基づいて様々な研究がなされているこの研究室の環境は、研究生活を豊かなものにしてくれました。

最後に、日々の生活のサポートをしてくれた家族に感謝します。

中山 洋平

目次

第 1 章	背景	9
1.1	平衡熱力学	9
1.2	平衡状態とゆらぐ世界	10
1.3	ゆらぐ世界のエネルギー論 (熱力学第一法則)	11
1.4	本論文の構成	12
第 2 章	ゆらぎの定理	15
2.1	ゆらぎの定理に現れる物理量の確率過程の言葉による表現	15
2.2	遷移確率の測り方	17
2.2.1	一般論	17
2.2.2	Markov 過程の場合	18
2.3	熱浴のエントロピー生成の物理的意味 – 平衡系の場合	19
2.4	時間反転をとる必然性	20
2.5	ゆらぎの定理と成り立つために必要な条件	23
2.5.1	狭義ゆらぎの定理	23
2.5.2	狭義ゆらぎの定理を常に成り立たせる定義	26
2.5.3	積分型ゆらぎの定理	27
2.5.4	Jarzynski 等式	28
第 3 章	異なる記述の階層とそれを繋ぐ方法	31
3.1	特異摂動とは: 非一様な温度の下での Brown 運動	31
3.1.1	背景	31
3.1.2	摂動論としての定式化	34
3.1.3	外部から操作できるパラメータ λ の時間依存性	39
3.1.4	対応する Langevin 方程式	40
3.2	離散状態モデル	41
3.3	温度が一様な 2 次元 Brown 運動	44
3.4	特異摂動なしで粗視化階層に関する情報が求まる場合	46
第 4 章	可逆熱と隠れたエントロピー生成	49

4.1	考えること	49
4.2	エントロピーばねの例	50
4.3	全系のエントロピー生成の不変性	53
4.4	隠れたエントロピー生成	55
	4.4.1 非一様な温度の下での Brown 運動	56
	4.4.2 4 状態モデル	60
4.5	単一熱浴系の隠れたエントロピー生成	60
4.6	熱機関の効率と隠れたエントロピー生成	63
第 5 章	隠れたエントロピー生成に関するゆらぎの定理	65
5.1	定義	65
5.2	それぞれの階層における積分型ゆらぎの定理	67
5.3	隠れたエントロピーに関する積分型ゆらぎの定理	68
	5.3.1 式 (5.18) が満たされる状況	69
	5.3.2 非物理的な全系のエントロピー生成	71
	5.3.3 時間反転をとらない熱浴のエントロピー生成	71
	5.3.4 非物理的な粗視化階層の遷移確率	72
5.4	Multibaker 写像系	74
5.5	Spinney らのモデル	76
5.6	まとめ	79
第 6 章	定常状態熱力学がもたらす不変性	81
6.1	不変量を探す動機付け	81
6.2	定常状態熱力学の根底をなすアイデア	82
6.3	過剰エントロピー生成の満たす関係式	83
	6.3.1 拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成	83
	6.3.2 波多野-佐々過剰エントロピー生成	85
	6.3.3 Maes-Netočný によって導入された過剰エントロピー生成	86
6.4	拡張 Clausius の導出	88
6.5	拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成の不変性	91
	6.5.1 連続的な操作に対する過剰エントロピー生成の表式	91
	6.5.2 異なる記述の階層の過剰エントロピー生成の関係	93
	6.5.3 不変に保たれる条件	95
6.6	波多野-佐々過剰エントロピー生成の不変性	97
6.7	Maes-Netočný の過剰エントロピー生成の不変性	98
6.8	まとめ	98
第 7 章	結論	101
7.1	隠れたエントロピー生成	101

7.2	隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理	101
7.3	定常状態熱力学と隠れたエントロピー生成	102
付録 A	特異摂動の必要性	105
参考文献		109

第 1 章

背景

1.1 平衡熱力学

本論文ではゆらぎが顕著に働くような小さな系の熱力学的構造について議論するが、もともと熱力学はゆらぎが無視できるようなマクロな系を対象とする枠組みである。マクロな系の中でもすべての性質・法則を扱うわけではなく、特に平衡状態の性質と平衡状態間の遷移に関する法則を主な対象とするため、その部分を指して平衡熱力学という名称で呼ばれることが多い。平衡熱力学の根幹をなす物理量がエントロピー S である。エントロピー S は着目している系の内部エネルギーや粒子数といった保存量や体積のような幾何学的パラメータあるいは磁化や誘電分極といった秩序変数の関数であり、その関数形が系の熱力学的性質を特徴付ける。具体的には、(内部束縛のない) 孤立系が平衡状態にあるときに実現される状態は、系を任意に部分系に分割した時の部分系のエントロピーの和が、与えられた条件 (保存量や秩序変数) のもとで最大になる状態であり、そのとき温度や圧力といった示強変数の値はエントロピーを対応する変数で微分することによって与えられる。また、平衡状態間の遷移においては、孤立系のエントロピーは決して減少しない (熱力学第二法則) という形で時間変化の方向性が記述される [1]。これらの事実は、例えば解析力学においてラグランジアンあるいはハミルトニアン関数形が与えられると系のしたがう運動法則がすべて得られることに匹敵する。

エントロピー S を実験的に決定するさいに有用となるのが、熱浴という理想化された系と Clausius 関係式である。孤立系のある部分系に着目すると、着目系のエントロピーは減少することがある。なぜなら、着目系でエントロピーが減少した以上に、着目していない外部系でエントロピーが増加するならば、孤立系のエントロピーが減少しないという熱力学第二法則とは矛盾しないためである。そのため、一般に部分系のエントロピーの変化を議論するためには、外部系のエントロピー変化をあらわに議論する必要がある。外部系が熱浴とみなせるときには、この外部系のエントロピー変化を着目系に関する物理量と少数のパラメータ (熱浴の温度) で記述することができる。外部系が熱浴とみなせる条件は、緩和の時間スケールが十分に短いために常に平衡状態に近い状態にあることと、かつ熱容量が大きく、少し熱をやりとりしたくらいではその温度が変化しないことである。こ

これらの条件が満たされているとき、熱浴のエントロピー生成は系が熱浴に放出した熱 Q と熱浴の温度 T を使って、 Q/T と書けるので、熱浴まで含めた全系のエントロピー変化が非負であるという熱力学第二法則は Clausius 不等式

$$\Delta S + \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (1.1)$$

を与える。着目系も常に平衡状態に近い状態にあり、熱浴と接している間はその温度が熱浴の温度に等しいとき、式 (1.1) の等号が成り立つので熱 Q と熱浴の温度 T の測定のみから着目系のエントロピー変化 ΔS を決めることができる。

このように系の熱力学的性質を反映するエントロピー S の関数形を実験的に決定するという意味で、Clausius 不等式は熱力学という枠組みにおいて中心的役割を果たす。この Clausius 不等式 (あるいは熱力学第二法則) という関係が、小さな系のゆらぐ世界においてどのように継承されるのか、あるいはどのように変更を受けるのかといったことを明らかにすることが本論文の目的である。

1.2 平衡状態とゆらぐ世界

歴史的には熱力学的な構造とゆらぐ世界の記述との関係が議論されたのは、Clausius 不等式や熱力学第二法則のような操作に関わる熱力学的関係よりも、平衡状態とゆらぐ世界における記述との整合性 [2] が先であった。そこで考察されたのは、図 1.1 に示したような一様な外場 g の下で溶媒に分散している微粒子の系である。

この系のダイナミクスを記述するときに、ひとつの方法として微粒子の密度場 $\rho(X, t)$ のしたがう方程式を考える、というものがある。外場のないとき、密度場 $\rho(X, t)$ は拡散方程式で記述されるので、外場がある場合には外場の下での終端速度 mg/γ での移流項をつけ加えた方程式

$$\frac{\partial \rho(X, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X} \left(-\frac{mg}{\gamma} \rho(X, t) - D \frac{\partial \rho(X, t)}{\partial X} \right) \quad (1.2)$$

にしたがうことが期待される。ここで、 m は浮力を考慮した粒子の有効質量、 γ は粘性抵抗係数、 D は拡散係数である。

一方で、系のダイナミクスではなく平衡状態の性質に着目すると、平衡統計力学を用いた記述をすることができる。微粒子間の相互作用が無視できるとき、微粒子 1 粒子の (有効) ハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + mgx \quad (1.3)$$

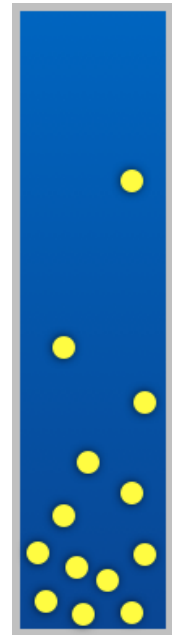


図 1.1 一様な重力下におけるコロイド粒子の平衡分布の模式図。図下方向に向かって一様な重力が加わっているとき、コロイド粒子は容器の底に溜まる。

で書ける。平衡統計力学によれば温度 T の平衡状態においてミクロな状態 (x, p) が実現される確率は

$$\exp\left(-\frac{H(x, p)}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

に比例する (k_B は Boltzmann 定数) ので、平衡状態における密度場 $\rho_{\text{eq}}(X)$ は

$$\rho_{\text{eq}}(X) \propto \int dx dp \delta(X - x) \exp\left(-\frac{H(x, p)}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{mgX}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

と与えられる*1。

このとき、系のダイナミクスにしたがって現れる定常状態と平衡統計力学の与える平衡状態が同じものであることを仮定すると、Einstein の関係式

$$D\gamma = k_B T \quad (1.6)$$

が成り立つ必要がある。この関係式は、 D, T という明らかに実験で測定可能な量に加えて、顕微鏡で観察可能なサイズの微粒子を念頭におけば流体力学からその値が評価できる量 γ を、Boltzmann 定数 k_B という平衡統計力学特有の量と結びつけている。実際、Perran はこのアイデアを受けて、微粒子の拡散係数 D の測定によって Boltzmann 定数 k_B を決定する実験を行った [3]。

現代的な視点から見ると、移流項を含む拡散方程式 (1.2) は Langevin 方程式

$$\dot{\hat{x}}_t = -\frac{mg}{\gamma} + \sqrt{2D}\hat{\xi}_t \quad (1.7)$$

に対応する Fokker-Planck 方程式と同一視することができる。ここで、 $\hat{\xi}_t$ は平均ゼロ・単位分散の白色ガウス雑音である。この同一視の下では、拡散方程式による系の記述はまさにゆらぐ世界のレベルにおけるダイナミクスの記述であり、Einstein の関係式はゆらぐ世界における記述と平衡統計力学の結果が一致すべきという要請から導かれたものであると言える。

1.3 ゆらぐ世界のエネルギー論 (熱力学第一法則)

操作をとともなう熱力学的法則の中で、初めにゆらぐ世界において定式化されたのは熱力学第一法則であった。熱力学第一法則は、着目している系の内部エネルギーの変化が外部からなされた仕事と系に流れ込んだ熱に等しいことを主張する。関本によって提案されたゆらぐ世界のエネルギー論の枠組み [4] では、温度 T の環境中にある Brown 運動する微粒子を系とみなしたときのエネルギー論が展開された。最も簡単な例としては、

*1 現代的には、このように平衡統計力学を用いるのが簡便だが、オリジナルの議論 [2] では温度 T の平衡状態において自由エネルギーが最小になる、という純粋に熱力学的な議論によって平衡状態における密度場を求めており、平衡統計力学が必要不可欠なわけではない。

overdamped Langevin 方程式

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t; \lambda(t))}{\partial \hat{x}_t} + \sqrt{2\gamma k_B T} \hat{\xi}_t \quad (1.8)$$

で微粒子のダイナミクスが記述されるときを考える。いま、 $U(\hat{x}_t; \lambda(t))$ は微粒子に働く力学的なポテンシャルで、引数の $\lambda(t)$ は外部から操作を行うためのパラメータに対する依存性を表す。ゆらぎのエネルギー論の枠組みにおいては、式 (1.8) の3つの項のうち左辺の粘性抵抗力の項と右辺第2項の熱揺動力の項が、微粒子が環境と接触していることによって引き起こされていることに着目して、環境が粒子に及ぼすこれらの力の和に粒子の速度を掛けたもの

$$\hat{Q} = \int dt \left[-\left(-\gamma \dot{\hat{x}}_t + \sqrt{2\gamma k_B T} \hat{\xi}_t \right) \circ \dot{\hat{x}}_t \right] = - \int dt \frac{\partial U(\hat{x}_t; \lambda(t))}{\partial \hat{x}_t} \circ \dot{\hat{x}}_t \quad (1.9)$$

を系から環境へと流れた熱であると同定した。ただし、 \circ は Stratonovich 積という確率過程特有の積であり、 x_t の関数 $f(x_t)$ に対して

$$f(x_t) \circ \dot{x}_t := \lim_{\Delta t \rightarrow 0} f(x_{t+\Delta t/2})(x_{t+\Delta t} - x_t) \quad (1.10)$$

と定義される。

この熱の定式化にしたがうと、系の内部エネルギー変化は

$$\Delta \hat{U} = \int dt \frac{dU(\hat{x}_t; \lambda(t))}{dt} = -\hat{Q} + \int dt \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial U(\hat{x}_t; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \quad (1.11)$$

と分解できる。このとき、 $\lambda(t)$ が何らかの外部系の力学的自由度を表しているとみなせば、 $\partial U_{\lambda(t)}(\hat{x}_t)/\partial \lambda(t)$ はまさにその自由度に加わる力であるので、右辺第2項は外部自由度が系に対してする仕事 \hat{W} になっている。すなわち、式 (1.11) は熱力学におけるエネルギー保存則と同じ形

$$\Delta \hat{U} = -\hat{Q} + \hat{W} \quad (1.12)$$

をしている。

1.4 本論文の構成

以上では、確率過程による記述と熱平衡状態および熱力学第一法則との関係を紹介したが、本論文ではそれらに続いて定式化がなされた、ゆらぐ世界における熱力学第二法則を議論する。ゆらぐ世界における熱力学第二法則の一般的な定式化は第2章で説明する。それに続いて、異なる記述の階層において一般的な定式化を考える準備として、第3章では、異なる階層においてそのダイナミクスが記述される系を導入して、異なる記述の階層を結びつける方法についても述べる。次に第4章において、ゆらぐ世界における熱力学第二法則の一般的な定式化では捉えられないエントロピー生成—隠れたエントロピー生成—が存在していることを第3節で導入したモデルで見ると、第5章では、この隠れたエントロピー

生成の着目したゆらぎの定理を示すことを通じて、隠れたエントロピー生成の符号を決定づける要因について議論する。最後に、第 6 章において隠れたエントロピー生成が存在する場合にも系の不可逆性が記述の階層に依存せずに特徴付けられる可能性を議論する。

第 2 章

ゆらぎの定理

ゆらぎの定理はまず力学系において発見 [5] された関係式であるが、確率過程で記述される系でも成り立つことが示されて、そののち個別の確率過程から離れた一般論が構築 [6] された。以下では、一般の確率過程を考えることにして、力学系は議論の対象から外す。

確率過程におけるゆらぎの定理の一般論に従えば、ゆらぎの定理に現れる物理量は確率過程の言葉によって表現されて、Langevin 方程式のような確率微分方程式や Markov chain のような離散モデルといったそれぞれのモデルを考えたときに、具体的にどのような量に着目すれば良いのかが明らかになる。ところが、これらの確率過程の言葉による物理量の表現は分かりやすい反面、形式的であるためにしばしば混乱を引き起こしてきた。特に、われわれが研究している運動法則の粗視化とゆらぐ世界の熱力学の関係を議論する上では、確率過程の言葉による物理量の表現の意味を明確にしておかなければ、物理的に無意味な関係式を導出してしまったり誤った結論に辿り着いてしまうことがしばしばある。そこでこの論文では、ゆらぎの定理に現れる物理量の、確率過程の言葉による表現について、その定義の意味はどういうことか、なぜそのような定義をするのか、その定義の下で何が導かれて何が導かれないのか、といったことについて議論する。

2.1 ゆらぎの定理に現れる物理量の確率過程の言葉による表現

一般の確率過程 (Markov 性を持つとは限らない) を考える。ただし、熱力学的な操作を考えたので確率過程は外部から操作できるパラメータ $\lambda(t)$ に依存しているものとする。確率過程を記述する変数は Γ で表す。 Γ は離散変数・連続変数いずれであっても良いが、「確率分布」などの離散変数を念頭においた用語を用いる。また、 Γ は多成分の変数でも

構わない。時刻 t における Γ の値を Γ_t と書く。すなわち、時刻 t_0, t_1, \dots, t_n における Γ のとる値の n 体確率分布は $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0}, \Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_n})$ と書ける。 $P^{\lambda(t)}$ は $\lambda(t)$ に対しては汎関数であることに注意。

以上の設定の下で、まずはゆらぎの定理における系のエントロピーを定義する。時刻 t における系のエントロピーは、1 体確率分布 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_t)$ の Shannon エントロピー

$$S[P^{\lambda(t)}(\Gamma_t)] := - \int d\Gamma P^{\lambda(t)}(\Gamma_t) \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_t) \quad (2.1)$$

によって与えられる (Boltzmann 定数は 1 になるような単位系をとった。以下同様)。Shannon エントロピーは情報論的なエントロピーであるが、いま考えている確率過程が平衡統計力学の平衡状態の確率モデルを再現するならば、平衡状態においては Shannon エントロピーは熱力学的エントロピーに等しくなる。

次に、ゆらぎの定理における熱浴のエントロピー生成を定義する。熱浴のエントロピー生成を定義するためには、操作 $\lambda(t)$ に対応する逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を考える必要がある。逆操作とは操作 $\lambda(t)$ を時間反転したもので、例えば操作が圧縮であった場合には逆操作は膨張、操作がなんらかの外場の印加であれば逆操作は外場を取り除くことに対応する。形式的には考えている確率過程の終わりの時刻を t_F とすると、

$$\lambda^\dagger(t) := \lambda(t_F - t) \quad (2.2)$$

と書けるが、磁場のような時間反転に対して反対称な場を加えているときには同時に場の符号を反転させる必要がある。詳しくは、2.4 節で議論する。

熱浴のエントロピー生成は、時刻 t_0 から t_F までのすべての時刻における同時確率分布

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0}, \Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F}), P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0}, \Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F}) \quad (2.3)$$

から定義される。確率過程が連続時間の場合には、大きな自然数 \mathcal{N} を導入して $\{t_i = \frac{i}{\mathcal{N}}t_F\}_{i=0}^{\mathcal{N}}$ という時刻だけに限定した確率過程を考えてから、最後に $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ の極限をとるとたいいていの場合もっともらしい結果が得られる。同時確率分布から初期時刻で条件付けられた遷移確率

$$\begin{aligned} W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} | \Gamma_{t_0}) &:= \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0}, \Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})} \\ W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} | \Gamma_{t_0}) &:= \frac{P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0}, \Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})} \end{aligned} \quad (2.4)$$

を定義すると、変数が $\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}} \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}$ と変化したときに熱浴で生成するエントロピーは

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) := \ln \frac{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)} \quad (2.5)$$

で与えられる [6]。ここで、 $\hat{\gamma}^*$ は $\hat{\gamma}$ のうち運動量や速度といった時間反転反対称な変数の符号を反転したもので、例えば $\hat{\gamma}$ が正準変数の組 (q, p) である場合には、 $\hat{\gamma}^* = (q, -p)$ である。 $\hat{\gamma}$ に対応する $\hat{\gamma}^*$ を考えることを時間反転をとる、と呼ぶ。2.4 節で議論するように、変数の時間反転をとる操作はゆらぎの定理の文脈で重要な役割を果たす。

2.2 遷移確率の測り方

2.2.1 一般論

式 (2.5) は標語的に「順経路と逆経路の遷移確率の比をとったものが熱浴のエントロピー生成を与える」などと呼ばれることがある。しかし、順経路や逆経路の遷移確率という言葉を使うことによってその本質が分かりにくくなっている側面がある。そこで、この節では実際に実験で行なわれる手順を踏まえて、確率過程の言葉による熱浴のエントロピー生成の表現がどのように使われるのかを定義に沿って確認していく。

実験においては、まず何らかの決まった方法で系を初期状態に準備することが出発点になる。系を準備し終わると、変数 Γ はすぐになんらかの確率過程にしたがって時間発展をし始めるだろう。その後ある時刻 t_0 ($= 0$ とする) から t_F まで Γ の測定と $\lambda(t)$ に沿った操作を行なうことでひとつの経路 $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N$ が観察される。原理的には、系の準備・測定を繰り返し行って、ある $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N$ が観察される割合の極限值を求めることで同時確率分布 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}, \Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$ と遷移確率 $W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})$ が得られる。このとき注意が必要なのが、同時確率分布・遷移確率は $\lambda(t)$ だけでなく初期状態をどのように準備したかや Γ が t_0 までにどのように時間発展したか^{*1}といったことにも依存しうることである。 Γ がしたがう確率過程として一般の非 Markov なものを考えると、同時確率分布や遷移確率が $\lambda(t)$ 以外にどのような要因に依存するのかを明示するのは難しい。そこで、いまは Γ に新たな変数 Υ を加えることによって、Markov 的な確率過程に埋め込む [7] ことができると仮定する。このとき、変数の組 (Γ, Υ) は Markov 的な確率過程にしたがうので、初期状態や Γ の履歴といった要因は時刻 t_0 における Γ, Υ の分布 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0}, \Upsilon_{t_0}) = P_{\text{init}}(\Gamma_{t_0}, \Upsilon_{t_0})$ を通じてのみ同時確率分布などに影響を及ぼす。この初期時刻分布依存性を必要に応じて、

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}, \Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}; P_{\text{init}}(\Gamma_{t_0}, \Upsilon_{t_0})) \quad (2.6)$$

のように示す。ちなみに、変数 Γ が元々 Markov 性を持つ確率過程にしたがっているときは、 $P_{\text{init}}(\Gamma_{t_0}, \Upsilon_{t_0}) = P_{\text{init}}(\Gamma_{t_0})$ とすればよい。

続いて、逆操作に対する確率分布・遷移確率を測定する実験を行う。元の操作 $\lambda(t)$ を逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ に変える以外は上で行なったものと全く同じ実験を行えば良いのだが、あくまで全く独立な実験を行なわなければならないことに注意。この実験により、経路 $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N$ をたくさん観察することで $P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}, \Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$, $W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})$ が得られる。一般論のレベルでは、逆操作を行なうときの初期時刻分布 $P_{\text{init}}(\Gamma_{t_0}, \Upsilon_{t_0})$ は元の操作を行なうときの初期時刻分布とは全く独立に選ぶことができる。ただし、どのような初期時刻分布を選ぶことが物理的に妥当か、また実際上選ぶことが可能かといった問題はそれぞれの設定の下で議論

*1 例えば、記憶効果がある一般化 Langevin 方程式のようなものを考えるとわかりやすい。

される必要がある。実際、5.3節ではそのような議論を行なう。

以上で熱浴のエントロピー生成を求めるための準備が整った。改めて操作 $\lambda(t)$ を加える実験を (一度) 行なって、経路 $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N$ を観察したとしよう。このとき、時刻 $t_0 = 0$ から t_F の間に熱浴で生成したエントロピーは

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \ln \frac{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)} \quad (2.5\text{-再掲})$$

の右辺に経路 $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N$ を代入することで、定義にしたがって計算することが出来る。実験を繰り返すことによって、熱浴のエントロピー生成の平均値やゆらぎといったゆらぎの定理の文脈で必要不可欠になる統計的な性質を調べることができる。

2.2.2 Markov 過程の場合

ここまでは一般の確率過程を考えてきたが、この小節では確率過程が Markov 性を持つ場合を考えよう。Markov 性がある場合には、熱浴で生成したエントロピーを求めるのが劇的に簡単になる。Markov 性とは Γ のとる値の $n-1$ 体条件付きの確率分布が任意の時刻列 $t_1 < t_2 < \cdots < t_{n-1} < t_n$ に対して

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_n} | \Gamma_{t_1}, \Gamma_{t_2}, \cdots, \Gamma_{t_{n-1}}) = W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_n} | \Gamma_{t_{n-1}}) \quad (2.7)$$

を満たすことを言う [7]。Markov 性が成り立っている場合には、すべての時刻における遷移確率*2を

$$\begin{aligned} & W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} | \Gamma_{t_0}) \\ &= W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} | \Gamma_{t_{N-1}}) W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_{N-1}} | \Gamma_{t_{N-2}}) \cdots W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_2} | \Gamma_{t_1}) W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} | \Gamma_{t_0}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

のように分解することができる。この性質を活用すると、式 (2.8) 右辺の各項を評価することで、熱浴のエントロピー生成を求めるために必要だった N 体の遷移確率 [式 (2.8) 左辺] をより容易に得ることができる。また、式 (2.5) に式 (2.8) を代入することで、

$$\begin{aligned} \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) &= \sum_{i=0}^{N-1} \ln \frac{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_{i+1}} = \hat{\gamma}_{t_{i+1}} | \Gamma_{t_i} = \hat{\gamma}_{t_i})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_{N-i}} = \hat{\gamma}_{t_i}^* | \Gamma_{t_{N-i-1}} = \hat{\gamma}_{t_{i+1}}^*)} \\ &=: \sum_{i=0}^{N-1} \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_i} \triangleright \hat{\gamma}_{t_{i+1}}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

のように分解することができる。この分解を見ると、 $\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_i} \triangleright \hat{\gamma}_{t_{i+1}})$ は変数が $\hat{\gamma}_{t_i}$ から $\hat{\gamma}_{t_{i+1}}$ へと遷移するとき熱浴で生成するエントロピーと解釈できる。

ちなみに遷移確率 $W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_{i+1}} | \Gamma_{t_i})$ は n 体の確率分布関数と同じく $\lambda(t)$ に対して一般には汎関数的な依存性を持っている。直観的には、Markov 性というのは直前の状態のみ

*2 遷移確率の定義は 1 体の条件付き確率とする

に依存して次の状態に遷移するという性質であるので、 $[t_i, t_{i+1}]$ の間の $\lambda(t)$ の値だけで遷移確率が決まるように思えるが、数学的な定義 (2.7) は $\lambda(t)$ 依存性について何も言っていないので、そのような性質を要請したい場合には新たに仮定する必要がある。また、 $W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_{i+1}}|\Gamma_{t_i})$ が $(\lambda(t))_{t \in [t_i, t_{i+1}]}$ のみに依存することを仮定した上で連続時間の極限をとると、遷移確率が時刻 t_i の $\lambda(t)$ の値だけによるようになると期待したくなるが、これも正しくない。例えば、剛体壁で囲まれた慣性を持つ粒子の系を考えると、その運動法則は壁の位置と速度の両方に依存するので、 $\lambda(t)$ として壁の位置をとると遷移確率は $\dot{\lambda}(t)$ にも依存する。いずれにせよ、これらは一般論のレベルにおいてのみ問題になることであり、ひとたび系を記述するモデルを指定してしまえば遷移確率の $\lambda(t)$ 依存性はモデルからただちに決まる。

2.3 熱浴のエントロピー生成の物理的意味 – 平衡系の場合

2.1 節で系のエントロピーと熱浴のエントロピー生成を導入した際に、系のエントロピーについては平衡状態において熱力学的エントロピーに等しくなることを述べたが、熱浴のエントロピー生成についてはその定義の妥当性について議論しなかった。その理由の一つが、熱浴のエントロピー生成の定義の妥当性はこの論文で扱う中心的な問題であり簡単には議論できないということである。しかし、全く議論しないままでは式 (2.5) で定義される量を考える動機がそもそも理解されないと思われるので、この節では特殊な場合について式 (2.5) で定義される熱浴のエントロピー生成がどのような物理的意味を持っているのかを見る。

ここで考える特殊な場合というのは、系が平衡系でありその運動法則が Markov 性をもつ確率過程で記述されている場合である。ただし、ここで言う平衡系とは外部から操作できるパラメータ $\lambda(t)$ を (任意の値に) 固定したときに非平衡定常状態ではなく平衡状態が実現される系という意味で、「平衡状態にある系」よりも広い系を指すものとする。例えば、系が非平衡状態になるような速い操作を行う場合でも、系を非平衡状態に保つ非ポテンシャル力や温度差といったものが加わっていないければ、その系は平衡系である。

平衡系においては平衡状態の性質からその遷移確率に強い制限がかかる。その制限は詳細釣り合い条件と呼ばれるもので、平衡状態においては時間ステップ Δt の間に変数 Γ がある値 $\hat{\gamma}_t$ から他の値 $\hat{\gamma}_{t+\Delta t}$ へ変化を起こす確率と、変数を時間反転して時間順序も逆転した $\hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*$ から $\hat{\gamma}_t^*$ への変化が起こる確率が等しくなる、というものである。この条件は確率過程の言葉では

$$\begin{aligned} & W^{\lambda(t+\frac{1}{2}\Delta t)}(\Gamma_{t+\Delta t} = \hat{\gamma}_{t+\Delta t} | \Gamma_t = \hat{\gamma}_t) P_{\text{can}}(\hat{\gamma}_t; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t)) \\ & = W^{\lambda(t+\frac{1}{2}\Delta t)}(\Gamma_{t+\Delta t} = \hat{\gamma}_t^* | \Gamma_t = \hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*) P_{\text{can}}(\hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t)) \end{aligned} \quad (2.10)$$

と書ける。ただし、ここで P_{can} はカノニカル平衡分布で外部から操作できるパラメータ λ は示強変数として温度のみを含んでいるものとした*³。また、遷移確率の $\lambda(t)$ 依存性

*³ 圧力や化学ポテンシャルといった温度以外の示強変数が λ に含まれている場合への拡張は straightfor-

は時刻 $t + \Delta t/2$ における値 $\lambda(t + \Delta t/2)$ で代表できることを仮定する。この詳細つり合い条件を使うと、式 (2.9) で定義されるステップ当たりの熱浴のエントロピー生成は

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_t \triangleright \hat{\gamma}_{t+\Delta t}) = \ln \frac{W^{\lambda(t+\frac{1}{2}\Delta t)}(\Gamma_{t+\Delta t} = \hat{\gamma}_{t+\Delta t} | \Gamma_t = \hat{\gamma}_t)}{W^{\lambda(t+\frac{1}{2}\Delta t)}(\Gamma_{t+\Delta t} = \hat{\gamma}_t^* | \Gamma_t = \hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*)} = \ln \frac{P_{\text{can}}(\hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t))}{P_{\text{can}}(\hat{\gamma}_t; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t))} \quad (2.11)$$

と書き直せる。さらにカノニカル平衡分布が系のハミルトニアン $H(\Gamma; \lambda)$ を用いて

$$P_{\text{can}}(\Gamma; \lambda) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma; \lambda)}}{Z(\lambda)} \quad (2.12)$$

と書けることから $[\beta$ は平衡状態の逆温度、 $Z(\lambda)$ は分配関数]、熱浴のエントロピー生成は

$$\begin{aligned} \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_t \triangleright \hat{\gamma}_{t+\Delta t}) &= -\beta [H(\hat{\gamma}_{t+\Delta t}^*; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t)) - H(\hat{\gamma}_t; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t))] \\ &= -\beta [H(\hat{\gamma}_{t+\Delta t}; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t)) - H(\hat{\gamma}_t; \lambda(t + \frac{1}{2}\Delta t))] \end{aligned} \quad (2.13)$$

という形になり、系のエネルギー変化を熱浴の温度で割ったものすなわち通常の熱浴のエントロピー生成の特徴付けと一致することが分かる。ただし、式 (2.13) の最終行への変形では、系のハミルトニアンが Γ の関数として時間反転対称 $H(\hat{\gamma}; \lambda) = H(\hat{\gamma}^*; \lambda)$ であることを仮定した。

2.4 時間反転をとる必然性

式 (2.5) の熱浴のエントロピー生成の表式では、実際に観察された経路 $\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}$ の時間順序を逆転させて時間反転もとったもの $\hat{\gamma}_{t_N}^* \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^* \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_0}^*$ を分母の遷移確率に代入した。しかし、単に定義するだけでは時間反転をとる必然性は明らかではなく、実際この定義に関して、なぜ時間反転をとらなければいけないのか、という問いが寄せられることはときどきある。式 (2.5) が熱浴のエントロピー生成として (もっと言えば熱浴が吸収した熱 ÷ 熱浴の温度として) もっともらしい値を与えるから、というのがその問いに対するわれわれの答えであるが、以下ではそのことをいくつかの具体例を通じて説明する。

熱浴のエントロピー生成としてもっともらしい値、と言っても一般の確率過程のモデルではもっともらしい値とは何であるのかがそもそも不明である。そこでまずは完全に力学的な系である Hamilton 系を例にとって考える。外部から孤立した Hamilton 系では、熱浴に相当する自由度は存在しないため、熱浴のエントロピー生成と呼ぶべき量は常に 0 であると期待される。そこで、この期待が成り立っていることを確かめる。Hamilton 系は完全に決定論的であることから、熱浴のエントロピー生成の定義に現れる遷移確率は δ 関数を用いて

$$W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_{N-1}}, \Gamma_{t_N=t_F} | \Gamma_{t_0}) = \prod_{i=1}^N \delta(\Gamma_{t_i} - \Gamma_{t_i}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})) \quad (2.14)$$

ward に可能。

と書ける。ただし、 $\Gamma_{t_i}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})$ は時刻 t_0 に初期条件を Γ_{t_0} に用意して $\lambda(t)$ で表される操作を行ったときの Hamilton 方程式の解の時刻 t_i における値。この表式より式 (2.5) の分母は

$$\begin{aligned} & W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_1}^*, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) \\ &= \prod_{i=1}^N \delta(\hat{\gamma}_{t_{N-i}}^* - \Gamma_{t_i}^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)) \end{aligned} \quad (2.15)$$

と表せる。さらに、Hamiltonian $H(\Gamma, \lambda(t))$ が時間反転対称性 $H(\Gamma, \lambda(t)) = H(\Gamma^*, \lambda^\dagger(t_F - t))$ を持つとき Hamilton 系は可逆であり、ある初期条件 $\hat{\gamma}_{t_0}$ からスタートした時間発展により経路 $\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}$ が得られたならば、初期条件を $\hat{\gamma}_{t_N}^*$ として逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を行なうと元の経路を時間反転して時間順序も逆転した経路 $\hat{\gamma}_{t_N}^* \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^* \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_0}^*$ が実現されるので、 $\Gamma_{t_i}^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) = [\Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})]^*$ となることに注意すると、

$$\begin{aligned} [\text{式 (2.15)}] &= \prod_{i=1}^N \delta(\hat{\gamma}_{t_{N-i}}^* - [\Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})]^*) = \prod_{i=1}^N \delta(\hat{\gamma}_{t_{N-i}} - \Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})) \\ &= \prod_{i=0}^{N-1} \delta(\hat{\gamma}_{t_{N-i}} - \Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})) \\ &= \frac{d\Gamma_{t_N}(\hat{\gamma}_{t_0})}{d\hat{\gamma}_{t_0}} \prod_{i=1}^N \delta(\hat{\gamma}_{t_{N-i}} - \Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})) \end{aligned} \quad (2.16)$$

と書き換えられる。1 行目では δ 関数の対称性により $\hat{\gamma}_{t_{N-i}}^* - [\Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})]^* \rightarrow \hat{\gamma}_{t_{N-i}} - \Gamma_{t_{N-i}}^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})$ と書き換えを行い、2 行目から 3 行目に行くところでは δ 関数の引数を $\hat{\gamma}_{t_N}$ から $\hat{\gamma}_{t_0}$ へと取り替えた。 $d\Gamma_{t_N}(\hat{\gamma}_{t_0})/d\hat{\gamma}_{t_0}$ はヤコビアンであるが、Liouville の定理によって位相空間体積が保存することにより $d\Gamma_{t_N}(\hat{\gamma}_{t_0})/d\hat{\gamma}_{t_0} = 1$ であるので、この Hamilton 系を確率過程とみなしたときの遷移確率は

$$\begin{aligned} & W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) \\ &= W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_1}^*, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) \end{aligned} \quad (2.17)$$

を満たす。すなわち、熱浴のエントロピー生成の定義として式 (2.5) を採用すれば、その値は 0 になる。一方、変数の時間反転をとらずに時間順序だけを逆転させた経路 $\hat{\gamma}_{t_N} \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_0}$ は、運動量が常に 0 というような自明な場合を除いて逆操作の下で実現されないので、

$$W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_1}, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}) = 0. \quad (2.18)$$

そのため、式 (2.5) の分母に時間反転をとらずに時間順序だけを逆転した経路を代入したとすると、その値は定義されない (発散する)。この議論より、熱浴のエントロピー生成の一般の表現としては式 (2.5) のように分母に時間順序を逆転させた上で時間反転をとった

経路を代入したものが妥当であることが示唆される。また、逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ として時間反転反対称な場を反転させたものを考えなければならないことも、同じ議論によって正当化される。

Hamilton 系を確率過程とみなすことは [7] などでも行なわれているが、Hamilton 系の時間発展には確率的な要素は一切ないので、この種の議論には多少の気持ち悪さがある。そこで、代表的な確率微分方程式である underdamped Langevin でも同じような議論が出来ることを次に見る。Underdamped Langevin 方程式は位置 x と運動量 p がしたがう

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\gamma}{m}p - F(x) + \sqrt{2\gamma T}\xi \quad (2.19)$$

という形の確率微分方程式である。 m は粒子の質量、 γ は粘性抵抗係数、 $F(x)$ は粒子に加わる外力、 T は熱浴の温度、 ξ は平均ゼロ・単位分散の白色ガウス雑音、 \cdot は時間微分を表す。操作を表すパラメータ $\lambda(t)$ としては、 $F(x), T$ がとれる。Underdamped Langevin 方程式で記述される確率過程の遷移確率は、 $\Delta t = t' - t$ が小さいとき経路積分表示のテクニックを使うと

$$W(X_{t'}, P_{t'} | X_t, P_t; \lambda(t)) \simeq \delta \left(X_{t'} - X_t - \frac{P_t + P_{t'}}{2} \Delta t \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma T \Delta t}} \exp \left(-\frac{\left\{ (P_{t'} - P_t) + \left[\frac{\gamma}{m} \frac{P_t + P_{t'}}{2} - F \left(\frac{X_t + X_{t'}}{2} \right) \right] \Delta t \right\}^2}{4\gamma T \Delta t} \right) \quad (2.20)$$

と書ける。式 (2.5) の定義を採用すると

$$\begin{aligned} \hat{\omega}((x_t, p_t) \triangleright (x_{t'}, p_{t'}), \lambda(t)) &= \ln \frac{W(X_{t'} = x_{t'}, P_{t'} = p_{t'} | X_t = x_t, P_t = p_t; \lambda(t))}{W(X_{t'} = x_t, P_{t'} = p_t^* | X_t = x_{t'}, P_t = p_t^*; \lambda(t))} \\ &\simeq \ln \frac{\delta(x_{t'} - x_t - \bar{p}\Delta t) \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma T \Delta t}} \exp \left(-\frac{\{(p_{t'} - p_t) + [\frac{\gamma}{m}\bar{p} - F(\bar{x})]\Delta t\}^2}{4\gamma T \Delta t} \right)}{\delta(x_t - x_{t'} + \frac{p_t + p_{t'}}{2} \Delta t) \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma T \Delta t}} \exp \left(-\frac{\{(-p_t + p_{t'}) + [\frac{\gamma}{m}(-\bar{p}) - F(\bar{x})]\Delta t\}^2}{4\gamma T \Delta t} \right)} \\ &= -\frac{1}{T} \frac{p_{t'}^2 - p_t^2}{2m} + \frac{1}{T} F(\bar{x}) \frac{\bar{p}}{m} \Delta t \end{aligned} \quad (2.21)$$

のように (ただし、見通しの良さのために $\bar{x} = (x_t + x_{t'})/2, \bar{p} = (p_t + p_{t'})/2$ を定義した)、運動エネルギーの変化分と外力からされる仕事を温度で割ったものという解釈ができる形になっているが、時間反転をとっていない経路を代入すると、

$$\begin{aligned} &\ln \frac{W(X_{t'} = x_{t'}, P_{t'} = p_{t'} | X_t = x_t, P_t = p_t; \lambda(t))}{W(X_{t'} = x_t, P_{t'} = p_t | X_t = x_{t'}, P_t = p_{t'}; \lambda(t))} \\ &\simeq \ln \frac{\delta(x_{t'} - x_t - \bar{p}\Delta t) \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma T \Delta t}} \exp \left(-\frac{\{(p_{t'} - p_t) + [\frac{\gamma}{m}\bar{p} - F(\bar{x})]\Delta t\}^2}{4\gamma T \Delta t} \right)}{\delta(x_t - x_{t'} - \bar{p}\Delta t) \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma T \Delta t}} \exp \left(-\frac{\{(p_t - p_{t'}) + [\frac{\gamma}{m}\bar{p} - F(\bar{x})]\Delta t\}^2}{4\gamma T \Delta t} \right)} \\ &= \ln \frac{\delta(x_{t'} - x_t - \bar{p}\Delta t)}{\delta(x_t - x_{t'} - \bar{p}\Delta t)} - \frac{(p_{t'} - p_t)}{\gamma T} \left[\frac{\gamma}{m} \bar{p} - F(\bar{x}) \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

と、ほとんどの場合に分母が 0 になってしまい定義されない δ 関数を含む項が残ってしまい、それを無視したとしてもエネルギー変化を温度で割ったものとは解釈できない形になっている。したがって、この例からも式 (2.5) の分母には時間順序の逆転だけでなく時間反転をとった経路を代入したものが妥当であることが示唆される。

2.5 ゆらぎの定理と成り立つために必要な条件

ゆらぎの定理に現れる物理量の確率過程の言葉による表現について定義・測り方・妥当性の議論が終わったので、ここからは定義から導かれるゆらぎの定理自体の議論に移る。まず述べておく必要があるのが、ゆらぎの定理と呼ばれる表式の一種はすでに上で登場しているということである。式 (2.5) がそれで、詳細ゆらぎの定理・局所詳細釣り合い・微視的可逆性など様々な名前で呼ばれる関係式である。一つ目の名称が表しているように、いくつかあるゆらぎの定理の中でも最も基本的な関係式として位置づけられるもので、他のゆらぎの定理はすべて式 (2.5) から導出できるという意味で特別な位置づけを持っている。

2.5.1 狭義ゆらぎの定理

次に、いわゆるゆらぎの定理と呼ばれる関係式を紹介する。ゆらぎの定理という言葉は詳細ゆらぎの定理やあとで紹介する積分型ゆらぎの定理まで含めて一群の定理の総称としても用いられるので、特に区別する必要がある場合には狭義ゆらぎの定理と呼ぶことにする。狭義ゆらぎの定理は全系のエントロピー生成がある値をとる確率に関する関係式であり、熱浴のエントロピー生成だけでなく系のエントロピー変化のゆらぎも考える必要がある。そのために、時刻 t における系のゆらぐエントロピーを

$$\hat{S}(P^{\lambda(t)}(\Gamma_t = \hat{\gamma}_t)) := -\ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_t = \hat{\gamma}_t) \quad (2.23)$$

として定義する。この定義は $\hat{\gamma}_t$ について平均を取ると、式 (2.1) で導入した系のエントロピーの平均値に一致するという意味で、式 (2.1) の拡張になっている。系のゆらぐエントロピーを使うことで、系と熱浴とを合わせた全系のゆらぐエントロピー生成が

$$\begin{aligned} & \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \\ & := -\ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) + \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \\ & = \ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})} \frac{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)} \quad (2.24) \end{aligned}$$

と書ける。狭義ゆらぎの定理は (遷移確率の測定は終わっているものとして) 操作 $\lambda(t)$ と逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ それぞれを行なう 2 つの “実験” を考えたときに、操作 $\lambda(t)$ の下で全系のゆらぐエントロピー生成 $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ が Ω という値をとる確率 $P(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \Omega)$ と逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ の下で $\hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$

が Ω という値をとる確率 $P\left(\hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \Omega\right)$ との間に

$$\frac{P\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \Omega\right)}{P\left(\hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = -\Omega\right)} = e^\Omega \quad (2.25)$$

という関係が成立することを主張する。以下では狭義ゆらぎの定理の導出を行い、その中で定理が成立するために必要となる条件について明らかにする。

以下の証明は、[6] で行なわれている証明を定理が成立するために必要な条件が分かりやすいようアレンジしたものである。まず、 $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ がある値 Ω を取る確率は

$$\begin{aligned} P\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \Omega\right) &= \left\langle \delta\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \Omega\right) \right\rangle \\ &= \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}, \Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) \\ &\quad \delta\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \Omega\right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

と書ける。ただし、 $\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均で、特にいまは経路に対する平均を表す。同じようにして、逆操作をしたときの $\hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ がある値 Ω を取る確率も式 (2.26) の $\lambda(t)$ を $\lambda^\dagger(t)$ に置き換えた式で書ける。あとは、式 (2.26) を恒等変形して

いくことで、

$$\begin{aligned}
& P\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \Omega\right) \\
&= \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) \\
&\quad \delta\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \Omega\right) \\
&= \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) \\
&\quad e^{\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})} \delta\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \Omega\right) \\
&= e^\Omega \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) \\
&\quad \delta\left(\ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})} \frac{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)} - \Omega\right) \\
&= e^\Omega \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) \\
&\quad \delta\left(\ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^*)} - \hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_N}^* \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_0}^*) - \Omega\right) \\
&= e^\Omega \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) \\
&\quad \delta\left(\ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}^*) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0})} - \hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_N} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_0}) - \Omega\right) \\
&= e^\Omega \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}, \Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^*)}{P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})} \\
&\quad \delta\left(-\ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^*) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})} + \hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) + \Omega\right) \tag{2.27}
\end{aligned}$$

ととなり (5 行目から 6 行目の変形では変数変換 $\hat{\gamma}_{t_i} \rightarrow \hat{\gamma}_{t_i}^*$ を行っている。時間反転をとる操作は変数の一部の符号を反転するだけなので、 $d\hat{\gamma}_{t_i} = d\hat{\gamma}_{t_i}^*$ であることに注意。)、式 (2.25) の右辺

$$\begin{aligned}
& P\left(\hat{\Omega}^{\lambda^\dagger(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = -\Omega\right) e^\Omega \\
&= e^\Omega \int d\hat{\gamma}_{t_0} d\hat{\gamma}_{t_1} \cdots d\hat{\gamma}_{t_N} \delta\left(\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) + \Omega\right) \\
&\quad W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \cdots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) \tag{2.28}
\end{aligned}$$

と見比べると、

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma^*) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma), \quad P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma^*) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma) \tag{2.29}$$

であれば式 (2.25) が成り立っていることがわかる。この条件は、操作 $\lambda(t)$ を行なうときの始状態 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})$ と終状態 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F})$ が変数の時間反転をとると逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を

行なうときの終状態 $P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F})$ と始状態 $P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0})$ にそれぞれ等しくなることを要求している。

文献 [6] においては、式 (2.29) の条件が満たされる場合として2つの状況が挙げられている。ひとつは、 $\lambda(t)$ の始めと終わりに系が緩和する時間が十分にあってすべての始状態・終状態 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0}), P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F}), P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F}), P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0})$ が平衡状態のときで、平衡状態はその時刻における $\lambda(t)$ の値にしか依存せず、変数の時間反転に対しても対称であるため^{*4}、

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma^*) = P_{\text{eq}}(\gamma^*, \lambda(t_F)) = P_{\text{eq}}(\gamma, \lambda(t_F)) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma) \quad (2.30)$$

$$P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma^*) = P_{\text{eq}}(\gamma^*, \lambda(0)) = P_{\text{eq}}(\gamma, \lambda(0)) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma) \quad (2.31)$$

のように式 (2.29) は満たされる。ふたつ目としては、変数が時間反転非対称な成分を含まない場合 $\Gamma = \Gamma^*$ が考察されている。このとき、 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma^*) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma)$ の条件は、操作 $\lambda(t)$ を行なった直後に逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を始めるようにするとただちに満たされるので、あとは $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \gamma^*) = P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \gamma)$ となるように、始状態 $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})$ を選べば式 (2.29) が満たされる。具体的には、操作 $\lambda(t)$ と逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を交互に繰り返すことによって実現される定常状態を考えて、 $\lambda(t)$ を開始する直前の状態を $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0})$ として選べばよい。特に、 $\lambda(t)$ を一定に保つことによって実現される非平衡定常状態はふたつ目の状況の最も簡単な例になっている。

ただし、上記の議論では $\hat{\gamma} \leftrightarrow \hat{\gamma}^*$ という変換に対して確率分布が不変であることを平衡状態であることから、あるいは天下り的な仮定として要請している。そのため、一般の時間反転反対称な変数を含むような場合に、操作の速度が有限であるために平衡状態に緩和し切っていなかったり、系を非平衡に保つような駆動力が働いたりしているときには、式 (2.29) の条件は一般には成り立たないことに注意する必要がある。

2.5.2 狭義ゆらぎの定理を常に成り立たせる定義

狭義ゆらぎの定理が成り立つためには、式 (2.29) の条件が満たされている必要があった。このような条件が必要となるのは式 (2.27) において、操作 $\lambda(t)$ を行なったときの確率分布と逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を行なったときの確率分布の比が現れてしまうためである。ところが、この事実はしばしば注意を払われず、狭義ゆらぎの定理は始状態・終状態に関する条件なしに成り立つものであると看なされることがある。その原因のひとつとして考えられるのが、全系のゆらぐエントロピー生成の定義をわずかに変更することで得られる非物理的なエントロピー生成の定義の存在である。具体的には、式 (2.24) の系のゆらぐエント

^{*4} Hamiltonian の時間反転対称性によって裏付けられる。Hamiltonian が時間反転対称でない場合はいまは考えない。

ロピーの定義において $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$ の代わりに $P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)$ を用いて

$$\begin{aligned} & \mathfrak{R}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \\ & := -\ln P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) + \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \\ & = \ln \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})}{P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_{N-1}} = \hat{\gamma}_{t_1}^*, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

のように定義すると、 \mathfrak{R} は分布に関する対称性の条件なしにいつでも式 (2.25) の形の式を満たす。

分布に関する条件なしで狭義ゆらぎの定理と同じ関係を満たす、という点で式 (2.32) の定義は魅力的であるが、エントロピー生成が自然に持つべき性質を持っていないという点で非物理的な定義になってしまっている。その性質とは、確率過程が Markov 性を持っているときに各遷移の寄与に分解できることである。熱浴のエントロピー生成は、式 (2.9) のように各遷移 $\hat{\gamma}_{t_i} \triangleright \hat{\gamma}_{t_{i+1}}$ の関数である遷移当たりの寄与に分解することが出来たので、問題は系のエントロピーの部分分解できるかになる。式 (2.24) の定義では、系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} -\ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) &= \sum_{i=0}^{N-1} \left[-\ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_{i+1}} = \hat{\gamma}_{t_{i+1}}) \right. \\ & \quad \left. + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_i} = \hat{\gamma}_{t_i}) \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

のように分解できるが、式 (2.32) に対しては同じように分解することはできない:

$$\begin{aligned} -\ln P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) &\neq \sum_{i=0}^{N-1} \left[-\ln P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_{N-(i+1)}} = \hat{\gamma}_{t_{i+1}}^*) \right. \\ & \quad \left. + \ln P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_i} = \hat{\gamma}_{t_i}) \right]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

遷移当たりの寄与に分解できることは、2つの連続した操作を1つの操作とみなすことができるかどうかに関わる重要な性質であるので、非物理的な定義がこの性質を満たさないことは式 (2.24) の定義が妥当であることを示唆しており、狭義ゆらぎの定理が成り立つためには式 (2.29) の条件が必要であるということになる。

2.5.3 積分型ゆらぎの定理

続いて、積分型ゆらぎの定理と呼ばれるもうひとつのゆらぎの定理を紹介する。狭義ゆらぎの定理では、操作 $\lambda(t)$ と逆操作 $\lambda^\dagger(t)$ を行なったときの全系のエントロピー生成のゆらぎを考える必要があったが、積分型ゆらぎの定理では逆操作を考えない。その結果として、積分型ゆらぎの定理は始状態・終状態の分布の対称性に関する条件を必要とせず、式 (2.29) が満たされていない場合でも式 (2.35),(2.37) は成り立つ。これらの点が2つの定理の大きな相違点になっている。積分型ゆらぎの定理では、操作 $\lambda(t)$ の下での全系の

エントロピー生成 $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\dots)$ を符号反転して指数関数の肩に載せたもののアンサンブル平均を考える。そして、このアンサンブル平均が1になる:

$$\left\langle \exp \left(-\hat{\Omega}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right) \right\rangle = 1 \quad (2.35)$$

というのが積分型ゆらぎの定理である。証明は以下のようにして行なえる:

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left(-\hat{\Omega}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})} \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)}{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})} \right\rangle \\ &= \int d\hat{\gamma}_{t_0} \dots d\hat{\gamma}_{t_N} W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) \\ & \quad \frac{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})}{P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})} \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)}{W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})} \\ &= \int d\hat{\gamma}_{t_0} \dots d\hat{\gamma}_{t_N} P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) W^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{N-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*) \\ &= \int d\hat{\gamma}_{t_N} P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N}) = 1. \end{aligned} \quad (2.36)$$

積分型ゆらぎの定理からは、任意の x について成り立つ Jensen の不等式 $\exp(-x) \geq 1-x$ を使うことによって、全系のエントロピー生成の期待値が正である

$$\left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right\rangle \geq 0 \quad (2.37)$$

ことが示せる。この不等式は系が熱力学第二法則にしたがうことの表れのひとつであると考えられる。

2.5.4 Jarzynski 等式

最後に Jarzynski 等式 [8] と呼ばれる関係式とゆらぎの定理との関係を議論する。Jarzynski 等式は積分型ゆらぎの定理に類似した、物理量を指数関数の肩に載せてアンサンブル平均をとったものが1になるという関係式である。Jarzynski 等式の設定においては、時刻 t_0 において逆温度 β の平衡状態にある系に対して操作 $\lambda(t)$ を行うことを考える。系は逆温度 β の熱浴に接触しているか、あるいは t_0 において平衡状態にさえあれば完全な孤立系であってもかまわない。そして、Jarzynski 等式では全系のエントロピー生成ではなく系になされた不可逆仕事に逆温度を掛けたもの $\beta \hat{W}_{\text{irr}}$ に着目する。不可逆仕事は系に対してなされた仕事 \hat{W} から始状態・終状態のパラメータに対応する平衡状態の自由エネルギー差 ΔF を引いたものであり、系の自由エネルギー増加に寄与せずに散逸した仕事と解釈できる。エネルギー保存則より、仕事 \hat{W} は系から熱浴へ流れた熱 \hat{Q} と系のエネルギー変化 ΔH の和 $\hat{Q} + \Delta H$ に等しく、系に接触している熱浴の逆温度 β が変化しないとき (あるいは系が孤立していて接触している熱浴が存在しないとき) $\beta \hat{Q}$ は

熱浴のエントロピー生成になるので、不可逆仕事は

$$\begin{aligned} \beta \hat{W}_{\text{irr}}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) &= \beta(\hat{W}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \Delta F(\lambda(t_0), \lambda(t_N))) \\ &= \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) + \beta(\Delta H(\hat{\gamma}_{t_0}, \hat{\gamma}_{t_N}, \lambda(t_0), \lambda(t_N)) - \Delta F(\lambda(t_0), \lambda(t_N))) \end{aligned} \quad (2.38)$$

のように書き直せる。さらに、パラメータ λ の下でのカノニカル平衡分布 $P_{\text{can}}^\lambda(\Gamma) = e^{-\beta H(\Gamma, \lambda)} / Z(\lambda)$ を導入すると ($Z(\lambda)$ は分配関数)、

$$\beta \hat{W}_{\text{irr}}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \ln P_{\text{can}}^{\lambda(t_N)}(\hat{\gamma}_{t_N}) + \ln P_{\text{can}}^{\lambda(t_0)}(\hat{\gamma}_{t_0}) \quad (2.39)$$

のように式 (2.24) に似た形で書くことができ、積分型ゆらぎの定理の証明と同じように Jarzynski 等式

$$\left\langle \exp \left[-\beta \hat{W}_{\text{irr}}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right] \right\rangle = 1 \quad (2.40)$$

を導くことができる。(いくつかの前提条件はあるものの) これらの点において Jarzynski 等式は積分型ゆらぎの定理に極めて似た構造を持っている。

その一方で、着目している物理量が不可逆仕事 $\hat{W}_{\text{irr}}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ であって、全系のエントロピー生成 $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ ではないことはふたつの関係式の間は無視できない差異を生じさせることがある。時刻 $t_0 = 0$ で系が平衡状態にある、すなわち確率分布が $P_{\text{can}}^{\lambda(0)}(\Gamma_{t_0})$ であるという仮定から、 $\hat{W}_{\text{irr}}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ と $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})$ の差は $P_{\text{can}}^{\lambda(t_N)}(\hat{\gamma}_{t_N})$ と $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$ の違いに帰着される。ふつうの確率過程であれば、操作を終える前にパラメータを $\lambda(t_N)$ に固定してしばらく待つことで確率分布を平衡分布に緩和させてしまえばこの違いは消えてしまうが、完全にゆらぎのない決定論にしたがう系ではこの違いはいくら待っても消すことができない差となって残りうる。例えば、Hamilton 系では位相空間体積が保存することより $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) = P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$ であるので、系のエントロピー変化は常に 0 であるが、Jarzynski 等式に現れる $-\ln P_{\text{can}}^{\lambda(t_N)}(\hat{\gamma}_{t_N}) + \ln P_{\text{can}}^{\lambda(t_0)}(\hat{\gamma}_{t_0})$ という量は一般には $\lambda(t_0), \lambda(t_N)$ に依存する 0 とは限らない値を持つ。このように、Jarzynski 等式やゆらぎの定理を使って決定論にしたがう系の性質を議論する場合には、確率分布が(カノニカル)平衡分布に緩和しないことによって、着目している物理量の間には必ずかではあるが質的に無視できない差が生じることがあるので、注意をはらう必要がある。

第3章

異なる記述の階層とそれを繋ぐ方法

われわれの関心は、ある物理系の運動法則が詳細な自由度まで含んだ確率過程と粗視化された自由度のみからなる確率過程との両方で記述される場合に、それぞれの確率過程から求めたゆらぎの定理に表われる物理量の間にもどのような関係があるかということにある。この問題を考えるためには、まず2つの異なる階層における記述を結びつける、もっと実際的に言えば詳細な自由度の階層の確率過程から粗視化された自由度の階層の確率過程を導く必要がある。しかし、一般の場合に粗視化された自由度の確率過程を導くことは難しいため、何らかの極限を考えることで摂動論的に粗視化階層の確率過程を導く、というアプローチがとられることが多い。その際に必要となるのが特異摂動と呼ばれる方法論である。この章では、この論文で議論するいくつかのモデルを導入して、それらのモデルが粗視化階層でしたがう確率過程を特異摂動の方法によって導く。

3.1 特異摂動とは: 非一様な温度の下での Brown 運動

3.1.1 背景

ゆらぎの定理を用いて熱力学的性質を議論することが特に重要と考えられる系として、ゆらぐ世界で機能する熱機関がある。Büttiker-Landauer モーター [9, 10] はそのひとつの例で、溶媒中で Brown 運動する微粒子に温度差と静的な力学ポテンシャルを加えることによって、平均的に外力に逆らって運動して外力に対して仕事をさせ続けることのできる系である。最近、2次元電子系をテラヘルツ波によって加熱することでこの種の運動を実際に観察できるようになってきている [11, 12]。この系が熱機関として働く仕組みは、図 3.1 のように温度が高い場所では粒子はポテンシャルの勾配を登りやすく、温度が低い場所では粒子はポテンシャルの勾配を下りやすいということで定性的に理解できる。しかし、温度分布やポテンシャルの形状に対してモーターの回転速度や取り出せる仕事などの

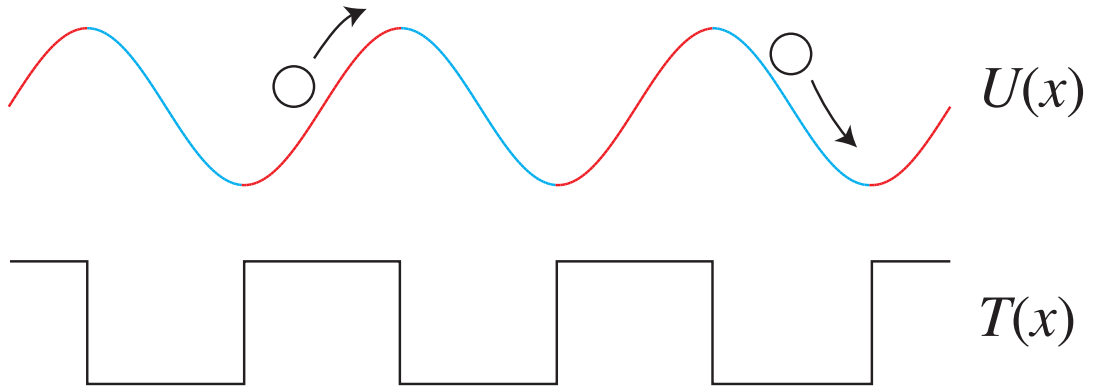


図 3.1 Büttiker-Landauer モーターの模式図: Brown 運動する粒子に空間 (横軸方向) 的に変動するポテンシャル $U(x)$ と温度分布 $T(x)$ を加えることで方向性のある運動が引き起こされる系。Brown 運動する粒子は温度が高い場所ではポテンシャル勾配を登りやすく、温度が低い場所ではポテンシャル勾配を下りやすいため、平均すると一方向の運動が生じる。

ように決まるかを定量的に調べるためには粒子の運動がしたがう確率過程にもとづいて解析をする必要がある。

周囲の環境から熱ゆらぎによる力を受けて運動する粒子の運動は、確率微分方程式である Langevin 方程式で記述できることが知られている。Langevin 方程式においては、周囲の環境との相互作用は速度に比例する粘性抵抗力と平均がゼロのランダムな熱揺動力で記述される。これらの Langevin 方程式の枠組みで非一様な温度の下での Brown 運動を記述することを考えると、

$$\begin{aligned}\dot{\hat{x}}_t &= \frac{\hat{p}_t}{m} \\ \dot{\hat{p}}_t &= -\frac{\gamma}{m}\hat{p}_t - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)}\hat{\xi}_t\end{aligned}\quad (3.1)$$

という式にしたがうことが素朴には期待できる*1。ここで、 \hat{x}_t, \hat{p}_t は粒子の位置と運動量、 m は粒子の質量、 γ は粘性摩擦係数、 $\partial U(x)/\partial x$, f は粒子に加わっている力のポテンシャル力部分と非保存力部分、 $T(x)$ は場所に依存する環境の温度、 $\hat{\xi}_t$ は平均ゼロ・単位分散の白色ガウス雑音。 γ を変化させるような操作には取り扱いに独特の難しさがある [15] ので、2.1 節の一般論で導入した外部から操作できるパラメータ $\lambda(t)$ には、 $U(x), f, T(x)$ のみを含める。

次に、式 (3.1) とは異なるスケールの階層において同じ微粒子の Brown 運動を記述する。異なる記述の階層としては、例えば溶媒分子の自由度のようなもっと詳細な自由度まで含むものと、一部の自由度を消去して粗視化された自由度のみからなるものとの両方が

*1 温度が一様な場合には、Langevin 方程式をより詳細な自由度を含む力学的なモデルから導くことができる [13] が、温度が非一様な場合にはそのような導出が可能なのかどうか分かっていない。ゆらぐ流体力学の記述から Langevin 方程式を導く [14] といった研究はなされているものの、あくまで部分的な解決に留まっている。

あり得る。ところが、ある階層において確率過程が式 (3.1) で与えられていたとしても、より詳細な自由度を含む階層における記述は系の詳細に依存するため、具体的にどのような確率過程にしたがうかを定めるには系のダイナミクスに関して何らかの仮定を置く必要がある。そこで、いまは式 (3.1) を詳細な自由度を含む記述として扱い、粗視化された自由度のしたがう確率過程をそこから導く。この方針をとることで、系の詳細について仮定を置くことなく式 (3.1) のみから 2 つの異なる階層における記述の両方を議論することができる。

粗視化したスケールにおける記述としては、overdamped Langevin 方程式を導くことを目指す。Overdamped Langevin 方程式は位置 x_t のみを変数とする確率微分方程式で、形式的には

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \hat{\xi}_t \quad (3.2)$$

のような形をしている。 x_t のみを変数とする粗視化した記述を考える最も大きな動機としては、典型的な実験においては測定の時間分解能に比べて運動量の変化が速いために事実上運動量の自由度を測定することが不可能であることがある^{*2}。Overdamped の接頭辞が示すように、式 (3.2) は粘性摩擦によるダンピングの効果が強い極限における振る舞いを記述する方程式である。これに対して、式 (3.1) の Langevin 方程式はダンピングの効果が弱い状況も記述できるので、overdamped Langevin 方程式との違いを強調して underdamped Langevin 方程式と呼ぶこともある。

式 (3.2) の簡便な導出としては、粘性摩擦によるダンピングの効果が強いことを念頭において式 (3.1) の慣性項を無視する、という方法がとられることがあるが、この導出には 2 つの点で問題がある。この導出においては式 (3.1) の 1 行目を 2 行目に代入して、

$$m \ddot{\hat{x}}_t = -\gamma \dot{\hat{x}}_t - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \xi_t \quad (3.3)$$

と書き換えた上で、ダンピングに対応する項 $-\gamma \dot{\hat{x}}_t$ に比べて慣性に対応する項 $m \ddot{\hat{x}}_t$ が無視できるものとして落とす

$$\cancel{m \ddot{\hat{x}}_t} + \gamma \dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \xi_t \quad (3.4)$$

ことによって式 (3.2) を得ている。問題点の 1 つめは、ダンピングが強い極限と言っているが、それが具体的にどのような極限に対応しているのかが明らかではないということがある。この導出では、慣性に対応する項を他の項に比べて小さい ($m \ddot{\hat{x}}_t \ll \gamma \dot{\hat{x}}_t, \frac{\partial U(x_t)}{\partial x_t}, f, \sqrt{2\gamma T(x_t)} \hat{\xi}_t$) として落としているが、これらの関係式は変数である $\ddot{\hat{x}}_t, \dot{\hat{x}}_t$ や普通の意味で大きさを持たない $\hat{\xi}_t$ といった量を含んでいるため、その意味が明らかで

^{*2} 最近では、実験系のパラメータを極端な値にすることで運動量の変化をゆっくりにする [16]、あるいは運動量の変化する速さを上回る時間分解能で測定を行なう [17]、といった方法で実際に式 (3.1) のダイナミクスにしたがう運動を直接測定することも可能になってきてはいるが、いまのところはそれらの試みが成功しているのは特別な系に限られている。

はない。この問題を解決するためには、何らかの無次元パラメータ η を導入して、ダンピングが強い極限という状況を $\eta \ll 1$ という形で表す必要がある。2つめの問題点は、式 (3.2) の右辺第3項 $\sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)}\hat{\xi}_t$ が well-defined でないということである [15]。この問題は確率微分方程式の積の定義にまつわるもので、確率解析においては $f(\hat{x}_t)\hat{\xi}_t$ という乗算的ノイズの形の項は Wiener 過程 B_t を用いて

$$f(\hat{x}_s)(B_{t+\Delta t} - B_t) \quad (3.5)$$

という量から $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとることで定義されるが、 s としては時刻 t から $t + \Delta t$ の間のどの時刻をとっても良い任意性があることに対応している。実際、 $s = t$ として定義される Itô 積 $f(\hat{x}_t) \cdot \hat{\xi}_t$ と $s = t + \frac{1}{2}\Delta t$ に対応する Stratonovich 積 $f(\hat{x}_t) \circ \hat{\xi}_t$ それぞれの積で式 (3.2) を解釈すると、

$$\begin{aligned} \gamma \dot{\hat{x}}_t &= -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \cdot \hat{\xi}_t & \gamma \langle \dot{\hat{x}}_t \rangle &= -\left\langle \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right\rangle + f \\ \gamma \dot{\hat{x}}_t &= -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \circ \hat{\xi}_t & \Rightarrow \gamma \langle \dot{\hat{x}}_t \rangle &= -\left\langle \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right\rangle + f \end{aligned} \quad (3.6)$$

のように、例えば平均値ですら異なる値を取りうる。そのため、式 (3.2) だけでは粗視化したスケールにおける確率過程を決めきれず、乗算的ノイズの項の積の解釈を合わせて指定する必要がある*3。

3.1.2 摂動論としての定式化

ここまでで議論した問題点は、Langevin 方程式を直接扱うのではなく、対応する Fokker-Planck 方程式の摂動論による定式化にもとづいて、 \hat{x}_t のしたがる確率過程を導くことで回避できる。Langevin 方程式は確率変数 (\hat{x}_t, \hat{p}_t) や \hat{x}_t の時間発展を記述する確率微分方程式であったのに対して、Fokker-Planck 方程式は遷移確率 $W(X_t, P_t | X_{t'}, P_{t'})$ や $W(X_t | X_{t'})$ が時刻 t とともにどのように変化するかを記述する方程式である。Fokker-Planck 方程式は Langevin 方程式から簡単に導くことができ、例えば式 (3.1) に対応する Fokker-Planck 方程式*4は遷移確率が

$$W(X_t = X, P_t = P | X_{t'} = X_0, P_{t'} = P_0) = \langle \delta(X - \hat{x}_t) \delta(P - \hat{p}_t) \rangle_{X_0, P_0} \quad (3.7)$$

*3 ちなみに、式 (3.1) でも乗算的ノイズの項が含まれているが、 \hat{p}_t の時間変化の式に現れているのは \hat{x}_t の乗算的ノイズであるため、この種の問題は起きない。

*4 (X, P) に関する Fokker-Planck 方程式を特に Kramers 方程式と呼ぶこともある。

と書けることに気をつけると $\langle \cdot \rangle_{X_0, P_0}$ は $\hat{x}_{t'} = X_0, \hat{p}_{t'} = P_0$ であるような時系列 \hat{x}_t, \hat{p}_t のすべての時刻の同時確率分布に対するアンサンブル平均)、

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW(X_t, P_t)}{dt} \right|_{\substack{X_t=X \\ P_t=P}} &= \frac{d}{dt} \langle \delta(X - \hat{x}_t) \delta(P - \hat{p}_t) \rangle_{X_0, P_0} = \left\langle \frac{d}{dt} [\delta(X - \hat{x}_t) \delta(P - \hat{p}_t)] \right\rangle_{X_0, P_0} \\ &= - \left\langle \delta'(X - \hat{x}_t) \delta(P - \hat{p}_t) \frac{\hat{p}_t}{m} - \delta(X - \hat{x}_t) \delta''(P - \hat{p}_t) \gamma T(\hat{x}_t) \right. \\ &\quad \left. + \delta(X - \hat{x}_t) \delta'(P - \hat{p}_t) \cdot \left[-\frac{\gamma}{m} \hat{p}_t - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \hat{\xi}_t \right] \right\rangle_{X_0, P_0} \\ &= - \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{P}{m} W(X_t = X, P_t = P) \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial P} \left[-\frac{\gamma}{m} P - \frac{\partial U(X)}{\partial X} + f - \frac{\partial}{\partial P} \gamma T(X) \right] W(X_t = X, P_t = P) \end{aligned} \quad (3.8)$$

のように Fokker-Planck 方程式が求められる [15]。ただし、Fokker-Planck 方程式の慣習にしたがって遷移確率の $X_{t'} = X_0, P_{t'} = P_0$ 依存性を省いた。また、式 (3.8) の 1 行目を 2 行目へ変形するときには任意の関数 $f(\hat{x}_t, \hat{p}_t)$ に対して成り立つ Itô 公式

$$df(\hat{x}_t, \hat{p}_t) = \left[\frac{\partial f(\hat{x}_t, \hat{p}_t)}{\partial \hat{x}_t} \dot{\hat{x}}_t + \frac{\partial^2 f(\hat{x}_t, \hat{p}_t)}{\partial \hat{p}_t^2} \gamma T(\hat{x}_t) + \frac{\partial f(\hat{x}_t, \hat{p}_t)}{\partial \hat{p}_t} \cdot \dot{\hat{p}}_t \right] \quad (3.9)$$

を用いた。

次に、摂動論の定式化に必要な無次元パラメータを同定するために Kramers 方程式を無次元化する。無次元化した位置 $\tilde{X} = X/L$, 運動量 $\tilde{P} = P/\sqrt{mT_0}$, ポテンシャル $\tilde{U} = U(X)/T_0$, 外力 $\tilde{f} = Lf/T_0$, 温度 $\tilde{T}(X) = T(X)/T_0$ を導入すると、Kramers 方程式は

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW(\tilde{X}_t, \tilde{P}_t)}{dt} \right|_{\substack{\tilde{X}_t=\tilde{X} \\ \tilde{P}_t=\tilde{P}}} &= -\tau_X^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} [\tilde{P} W(\tilde{X}, \tilde{P})] + \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} + \tilde{f} \right] W(\tilde{X}, \tilde{P}) \right\} \\ &\quad - \tau_P^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\tilde{P} - \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \tilde{T}(X) \right] W(\tilde{X}, \tilde{P}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

のように係数を 2 つの時間スケール $\tau_X = L\sqrt{m/T_0}, \tau_P = m/\gamma$ にまとめた形で書き直せる。ここで、位置の無次元化に使う長さスケール L には系を特徴づける最も短い長さスケールを選んだ。具体的には、 $\tilde{U}(X), \tilde{T}(X), W(X, P)$ が空間的に変動するスケールおよび T_0/f のなかで最も短いスケールをとる^{*5}。また、 T_0 は典型的な温度スケールで例えば

^{*5} Kramers 方程式 [式 (3.8)] には温度勾配 $\partial T(X)/\partial X$ に比例するような項は含まれていないので、一見すると L をとる際に $T(X)/T_0$ が変動する空間スケールを考慮に入れる必要はないように思われる。しかしあとで見ると、特異摂動の計算を進めていくと遷移確率の漸近形が

$$W(X, P) \sim W(X) \exp\left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(X)}\right) \quad (3.11)$$

平均温度。2つの時間スケール τ_X, τ_P はそれぞれ、熱速度を持った粒子が系の典型的長さスケールを通過する時間と運動量の緩和時間とに対応している。いま Kramers 方程式の係数がこの2つの時間スケールだけで書けているということは、それらの比のみが摂動を制御する無次元パラメータになれることを意味している。われわれが関心があるのは、特にダンピングの効果が強いために運動量の緩和時間が短い場合なので、摂動パラメータとしては $\eta = \tau_P/\tau_X$ をとれば良いことがわかる。ちなみに、 η を $\eta = \tau_P v_{th}/L$ と書き直すと ($v_{th} = \sqrt{T_0/m}$ は典型的熱速度)、 η が小さいという条件は $U(X)$ や $W(X, P)$ が空間的に変化するスケールに比べて粒子が慣性を保って進むことのできる距離が十分短いという状況を意味している。

以上で準備が整ったので、粗視化したスケールにおける確率過程の導出を摂動論として定式化する。無次元化した時間スケール $\tilde{t} = t/\tau_P$ を導入すると、式 (3.10) は

$$\left. \frac{dW(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{d\tilde{t}} \right|_{\substack{\tilde{X}_{\tilde{t}} = \tilde{X} \\ \tilde{P}_{\tilde{t}} = \tilde{P}}} = -\eta \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} [\tilde{P}W(\tilde{X}, \tilde{P})] + \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} + \tilde{f} \right] W(\tilde{X}, \tilde{P}) \right\} - \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\tilde{P} - \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \tilde{T}(X) \right] W(\tilde{X}, \tilde{P}) \quad (3.13)$$

と書ける。この式を見ると、右辺の η に比例する項を摂動項として扱えばふつうの摂動論で粗視化したスケールの確率過程を導けるように思えるが、残念ながらその方針はうまくいかない。詳細は付録 A で述べるが、ふつうの摂動論でやるように興味ある量 (いまの場合は遷移確率) を微小パラメータ η で $W = W^{(0)} + \eta W^{(1)} + \eta^2 W^{(2)} \dots$ のように展開して摂動を組もうとすると、速い自由度と遅い自由度がカップルしているダイナミクスから遅い自由度だけのダイナミクスを取り出すときには、しばしばあるオーダーで $W^{(i)}$ が時間とともに発散してしまう。摂動論の大前提は η で展開した各項が $O(1)$ であることであるので、 $W^{(i)}$ が時間とともに発散することは摂動論が破綻していることを意味している。

この問題を解決するのが、特異摂動の方法である。Kramers 方程式の特異摂動を定式化する方法としてはくりこみによる方法 [18] や多重尺度法によるもの [19] が知られているが、ここではふつうの摂動論としての意味付けが明確な slow-manifold 法をわれわれがこの問題に適用できるようにしたものを用いる。Slow manifold とは、この種の特異摂動

という形になるため、 $\tilde{T}(X)$ が変化する空間スケールは $W(X, P)$ の変化する空間スケールに直接結びついている。

また、Kramers 方程式を違う方法で無次元化すると、同じことをもっと分かりやすい形で見ることができる。運動量の無次元化に T_0 ではなく $T(X)$ を使うことで $\dot{P} = P/\sqrt{mT(X)}$ のような量を定義すると、Kramers 方程式は

$$\frac{dW(X_t = X, \dot{P}_t = \dot{P})}{dt} = -\sqrt{\frac{T(X)}{m}} \left[\frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \frac{\dot{P}}{T(X)} \frac{1}{T(X)} \frac{\partial T(X)}{\partial X} \frac{\partial}{\partial \dot{P}} \right] \frac{\dot{P}}{m} W(X, \dot{P}) - \frac{1}{\sqrt{mT(X)}} \frac{\partial}{\partial \dot{P}} \left[-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right] W(X, P) - \tau_P^{-1} \frac{\partial}{\partial \dot{P}} \left[-\dot{P} - \frac{\partial}{\partial \dot{P}} \right] W(X, P) \quad (3.12)$$

と書き直せて、温度勾配 $T'(X)$ に比例する項があらわに現れる。このことから、形の特徴的空間スケールとして $T(X)/T_0$ の変動する空間スケールも考慮に入れる必要があることが理解できる。

の問題で起こる速い緩和とそれに続く遅い運動のうち、遅い運動が生じる部分空間のことを意味している。Slow manifold の言葉を使うと、適当な初期条件からスタートした運動は速いタイムスケール τ_P 程度のオーダーの時間で slow manifold へと“落ち”、その後は slow manifold 上でゆつくりと運動する、というように記述される。具体的にこのアイデアを数式で表すためには、遷移確率 $W(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})$ を $W(\tilde{X}_{\tilde{t}})$ に作用し \tilde{t} をパラメータとする作用素 (関数から関数への写像) M で

$$W(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}}) = M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}}) \quad (3.14)$$

のように表す。 $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ の導入によって、 $W(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})$ の時間依存性は直接 \tilde{t} に依存する部分と $W(\tilde{X}_{\tilde{t}})$ を通じて陰に依存する部分とに分けられる。実際、時間微分 $dW(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})/d\tilde{t}$ を

$$\frac{dW(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{d\tilde{t}} = \frac{\partial M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{\partial \tilde{t}} + \int dX'_{\tilde{t}} \frac{dW(X'_{\tilde{t}})}{d\tilde{t}} \frac{\delta M[W(X'_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{\delta W(X'_{\tilde{t}})} \quad (3.15)$$

のように書くことが後の計算において本質的な役割を果たす。

Slow-manifold 法では、slow manifold を表す $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ の他に粗視化したスケールにおけるダイナミクスを表す $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ という量を導入する。粗視化したダイナミクスは形式的には式 (3.10) を \tilde{P} について積分することで

$$\left. \frac{\partial W(\tilde{X}_{\tilde{t}})}{\partial \tilde{t}} \right|_{\tilde{X}_{\tilde{t}}=\tilde{X}} = -\eta \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} \left(\int \tilde{P} W(\tilde{X}, \tilde{P}) d\tilde{P} \right) \quad (3.16)$$

のように得られるが、右辺の $W(\tilde{X}, \tilde{P})$ に $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ を代入したものを

$$\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}) = -\eta \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} \left(\int \tilde{P} M[W(\tilde{X}); \tilde{t}](\tilde{X}, \tilde{P}) d\tilde{P} \right) \quad (3.17)$$

と定義する。 $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$, $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ を式 (3.13) に代入することで、式 (3.16) とともに解くべき式

$$\begin{aligned} & \frac{\partial M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]}{\partial \tilde{t}} + \int dX'_{\tilde{t}} \Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](X'_{\tilde{t}}) \frac{\delta M[W(X'_{\tilde{t}}); \tilde{t}]}{\delta W(X'_{\tilde{t}})} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\tilde{P} - \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \tilde{T}(X) \right] M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \\ & \quad - \eta \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} \left[\tilde{P} M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \right] + \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} + \tilde{f} \right] M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \right\} \end{aligned} \quad (3.18)$$

が得られる。ただし、 $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$, $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ の関数としての引数で、文脈から明らかなのは省いた (以下同様)。

$M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}], \Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ を導入した後は、ふつうの摂動論と同じようにそれぞれを η で展開して同じ次数の項を等置していく。式 (3.17) を考慮すると $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ は $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ より 1 次低い次数から始まるので、

$$\begin{aligned} M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] &= M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] + \eta M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] + \dots, \\ \Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] &= \eta \Omega^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] + \eta^2 \Omega^{(2)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] + \dots, \end{aligned} \quad (3.19)$$

と展開する。式 (3.18) に式 (3.19) を代入して整理すると、 η^0 のオーダーの式は、

$$\frac{\partial M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\tilde{P} M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] - \tilde{T}(X) \frac{\partial M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]}{\partial \tilde{P}} \right] \quad (3.20)$$

となり、解はエルミート多項式 H_n を使って

$$\begin{aligned} M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}, \tilde{P}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(\tilde{X}) H_n \left(\frac{\tilde{P}}{\sqrt{2}} \right) \exp \left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})} - n\tilde{t} \right) \\ &= W(\tilde{X}) \frac{\exp \left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})} \right)}{\sqrt{2\pi\tilde{T}(\tilde{X})}} + \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_n(\tilde{X}) H_n \left(\frac{\tilde{P}}{\sqrt{2}} \right) e \left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})} - n\tilde{t} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

と書ける。 Ψ_n は積分定数に相当する関数で、 $\Psi_{n \geq 1}$ は初期条件に依存して決まるが、 $\tilde{t} \gg 1$ を考える限りにおいては式 (3.21) の右辺第 2 項は 0 とみなせて初期条件依存性はなくなる。このことに代表されるように、 $M^{(i)}[W(X_t); t]$ は一般に τ_p 程度のオーダーで t に陽によらなくなる。そのとき $M[W(X_t); t]$ の値域がなす部分空間が slow manifold に対応している。

以上で遅い時間スケール $\tilde{t} \gg 1$ において遷移確率が漸近する slow manifold $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t} \gg 1]$ が η の最低次で求められたが、まだ X のしたがう粗視化された確率過程を導くには不十分である。粗視化されたスケールのダイナミクスを支配する $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ のリーディングオーダーでの寄与を求めるために $M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ を式 (3.17) に代入すると、 $\Omega^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] = 0$ になってしまうため、 η が小さいときの主要な寄与だけが欲しい場合でもより高次の項 $M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ を求めることが必要になる。そこで、式 (3.18) の η^1 のオーダーの式

$$\begin{aligned} \frac{\partial M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[-\tilde{P} - \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \tilde{T}(X) \right] M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \\ &\quad - \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{X}} \left[\tilde{P} M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \right] + \frac{\partial}{\partial \tilde{P}} \left[\tilde{f} - \frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} \right] \right\} M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] \end{aligned} \quad (3.22)$$

に進む。ただし、 $\tilde{t} \gg 1$ に限定して $\Omega^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] = 0$ であることを使った。この微分方程式は、 $M^{(0)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ の $\tilde{t} \gg 1$ における具体形を代入すれば η^0 のオーダーのとき

と同じようにして解けて、

$$\begin{aligned}
M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}, \tilde{P}) = & \left[-\frac{\partial W(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\tilde{P}^2}{6\tilde{T}(\tilde{X})} \right) \frac{\tilde{T}'(\tilde{X})}{\tilde{T}(\tilde{X})} W(\tilde{X}; \tilde{t}) \right. \\
& \left. + \frac{1}{\tilde{T}(\tilde{X})} \left(-\frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} + \tilde{f} \right) W(\tilde{X}_{\tilde{t}}) \right] \tilde{P} \frac{\exp\left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})}\right)}{\sqrt{2\pi\tilde{T}(\tilde{X})}} \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n(\tilde{X}) H_n\left(\frac{\tilde{P}}{\sqrt{2}}\right) \exp\left(-\frac{\tilde{P}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})} - n\tilde{t}\right) \quad (3.23)
\end{aligned}$$

となる。規格化条件 $W(\tilde{X}) = \int M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}, \tilde{P}) d\tilde{P}$ より $n=0$ の項の係数は 0 とした。あとは、得られた $M^{(1)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}](\tilde{X}, \tilde{P})$ を式 (3.17) に代入することで $\Omega[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ のリーディングオーダーである $\Omega^{(2)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}]$ が

$$\Omega^{(2)}[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \tilde{t}] = -\frac{\partial}{\partial \tilde{X}} \left[-\tilde{T}(\tilde{X}) \frac{\partial W(\tilde{X}_{\tilde{t}})}{\partial \tilde{X}} + \left(-\frac{\partial \tilde{T}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} - \frac{\partial \tilde{U}(\tilde{X})}{\partial \tilde{X}} + \tilde{f} \right) W(\tilde{X}_{\tilde{t}}) \right] \quad (3.24)$$

と求められる (ただし $\tilde{t} \gg 1$ のとき)。従って、次元付きの量に戻すと X の遷移確率がしるがう Fokker-Planck 方程式が

$$\begin{aligned}
\frac{dW(X_t)}{dt} = & -\frac{\partial}{\partial X} \left\{ \frac{1}{\gamma} \left[-T(X) \frac{\partial W(X_t)}{\partial X} + \left(-\frac{\partial T(X)}{\partial X} - \frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right) W(X_t) \right] \right\} \\
& + O(\eta^2/\tau_x), \quad (3.25)
\end{aligned}$$

のように得られる。これで、粗視化された自由度 X_t のしるがう確率過程を記述する方程式が得られた。

3.1.3 外部から操作できるパラメータ λ の時間依存性

3.1.2 節では暗黙のうちに外部から操作できるパラメータ $\lambda(t)$ の時間依存性は無視して特異摂動の定式化について述べた。例えば、式 (3.20) において $\tilde{T}(\tilde{X})$ が時間に陽に依存していると、その解は式 (3.21) の形にはならなくなりその後の解析もそのままの形では行えなくなる。しかし、 $\lambda(t)$ は系に熱力学的な操作を行う唯一の手段であり、 $\lambda(t)$ を時間変化させることは熱力学的な過程を議論するために必要不可欠である。そこで、 $\lambda(t)$ の時間依存性をどのように特異摂動に取り入れるかについて議論する。

ポイントとなるのは、3.1.2 節で行った摂動論を定式化する無次元パラメータの議論である。そこでは、Kramers 方程式の無次元化により 2 つの時間スケール τ_P, τ_X を得たことからその比 η が唯一の無次元パラメータであると結論付けたが、 $\lambda(t)$ が時間変化する場合には $\lambda(t)$ が変化する典型的な時間 τ_λ という独立な時間スケールがあるため、 τ_λ と τ_P, τ_X とがどのような大小関係にあるのかを指定する必要がある。いま興味があるのは、詳細な自由度である運動量の変化が他のどの時間スケールよりも速いときであるの

で、 $\tau_P/\tau_\lambda = O(\eta)$ として $W(\tilde{X}_{\tilde{t}})$ だけでなく $\lambda(t)$ も遅い自由度として扱うとうまく特異摂動を行うことができる。具体的には、slow manifold を表す作用素 M に $\lambda(t)$ 依存性を $M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \lambda(\tilde{t}), \tilde{t}]$ のように入れる。この変更によって、式 (3.15) には

$$\begin{aligned} \frac{dW(\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{d\tilde{t}} &= \frac{\partial M[W(\tilde{X}_{\tilde{t}}); \lambda(\tilde{t}), \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{\partial \tilde{t}} \\ &+ \int dX'_t \frac{dW(X'_t)}{d\tilde{t}} \frac{\delta M[W(X'_t); \lambda(\tilde{t}), \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{\delta W(X'_t)} \\ &+ \frac{d\lambda(\tilde{t})}{d\tilde{t}} \frac{\partial M[W(X'_t); \lambda(\tilde{t}), \tilde{t}](\tilde{X}_{\tilde{t}}, \tilde{P}_{\tilde{t}})}{\partial \lambda(\tilde{t})} \end{aligned} \quad (3.26)$$

の右辺第3項が追加で現れる。一般には、この新たに現れた項は粗視化した階層の確率過程に影響を及ぼすが、3.1.2節の例では新しい項からくる寄与は対称性によって消えてしまい、式 (3.25) と同じ形の Fokker-Planck 方程式が得られる。

この章では、非一様な温度の下での Brown 運動の他に2つのモデルの特異摂動を扱うが、いずれも詳細な自由度の時間スケールに対して τ_λ が $O(\eta^{-1})$ であるように選べば、特異摂動の計算には $\lambda(t)$ の時間依存性はあらわには顔を出さない。そのため、以下の特異摂動の計算においては $\lambda(t)$ の時間依存性がないかのように扱う。

3.1.4 対応する Langevin 方程式

この節を終える前に、式 (3.25) の Fokker-Planck 方程式に対応する Langevin 方程式がどのような形になっているのか見る。先に答えを書いてしまうと、求める Langevin 方程式はノイズ項を Itô 積にした場合

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \cdot \hat{\xi}_t \quad (3.27)$$

となる。この小節では、式 (3.27) の Langevin 方程式が式 (3.25) の Fokker-Planck 方程式に対応していることを確かめる。

Langevin 方程式から Fokker-Planck 方程式を導出するには式 (3.8) で行ったのと同じように $W(X_t = X) = \langle \delta(X - \hat{x}_t) \rangle$ の時間変化を求めれば良い (W と $\langle \cdot \rangle$ の $X_t = X_0$ 依存性は省略した)。式 (3.27) を $\dot{\hat{x}}_t = \gamma^{-1} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) + \sqrt{2\gamma^{-1} T(\hat{x}_t)} \cdot \hat{\xi}_t$ と書き換えた上で Itô 公式を使うと、

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW(X_t)}{dt} \right|_{X_t=X} &= \left\langle \frac{d}{dt} \delta(X - \hat{x}_t) \right\rangle \\ &= \left\langle -\delta'(X - \hat{x}_t) \frac{1}{\gamma} \left[-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \cdot \hat{\xi}_t \right] + \delta''(X - \hat{x}_t) \frac{T(\hat{x}_t)}{\gamma} \right\rangle \\ &= -\frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{1}{\gamma} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) W(X_t = X) - \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{T(X)}{\gamma} W(X_t = X) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.28)$$

と、確かに式 (3.25) と同じ Fokker-Planck 方程式が導かれる。

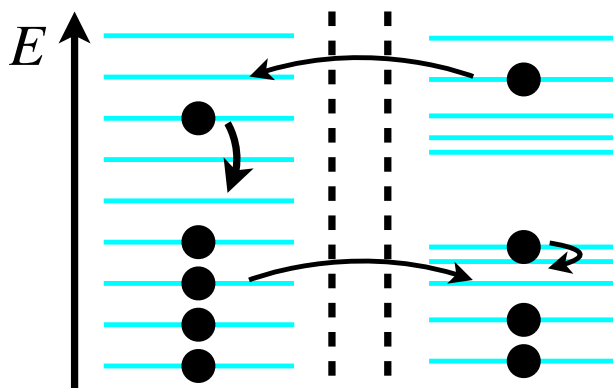


図 3.2 単一電子箱系の模式図: 左側が通常の金属電極で右側が超伝導体電極の場合のフェルミエネルギー周辺のエネルギー準位を表している。縦軸がエネルギー E 。電子 (黒丸で示した) は量子力学的なトンネリングの効果で異なる電極のエネルギー準位間を遷移したり、熱浴との相互作用によって同じ電極内で異なるエネルギー準位に遷移したりする。

3.2 離散状態モデル

前節で議論した Büttiker-Landauer モーター [9, 10] は連続変数の確率過程である Langevin 方程式によって記述される系であったが、われわれが関心を持つ異なる記述の階層とゆらぎの定理の関係は変数が離散的な値をとる系でも議論することができる。離散変数の確率過程によって運動法則が記述される系でゆらぎの定理が調べられている例としては、単一電子箱と呼ばれる実験がある [20, 21]。単一電子箱の実験は微細加工の技術によって作られた微小なトンネル接合で隔てられた電極の系で行なわれる。電子はそれぞれの電極内を運動するだけでなく、量子力学的なトンネリングの効果で別の電極へと移動することもできる。このような運動を半古典的な描像にもとづいて確率過程でモデル化しようとする、図 3.2 のように各エネルギー準位に電子がいるかないか (占有数が 0 か 1 か) を変数として電子の確率的な遷移によって起こる占有数の変化を記述するという方法がまず思いつく。しかし、実際の実験においては各エネルギー準位の占有数を測定するような詳細な測定はほぼ不可能であり、単電子トランジスタを用いた測定ではトンネル接合をトンネリングした正味の電子数を測ることができるのみである。そのため、各エネルギー準位の占有数による記述は実験結果を議論する上では直接的には役に立たず、トンネリングした正味の電子数に関する粗視化した記述を考える必要がある。

以下では単一電子箱のような離散変数の確率過程で記述される系で、異なる階層とゆらぎの定理の関係を議論するための minimal なモデルを導入して、粗視化したスケールにおける記述を導く*6。Minimal なモデルにおいては、まず電子の数を 1 個に単純化する。

*6 図 3.2 の状況そのものを記述するモデルを扱わないのは、そのようなモデルは考慮に入れるエネルギー準位や電子の個数に対して指数関数的に状態数が増加してしまい、それらの状態間の (単位時間辺りの) 遷

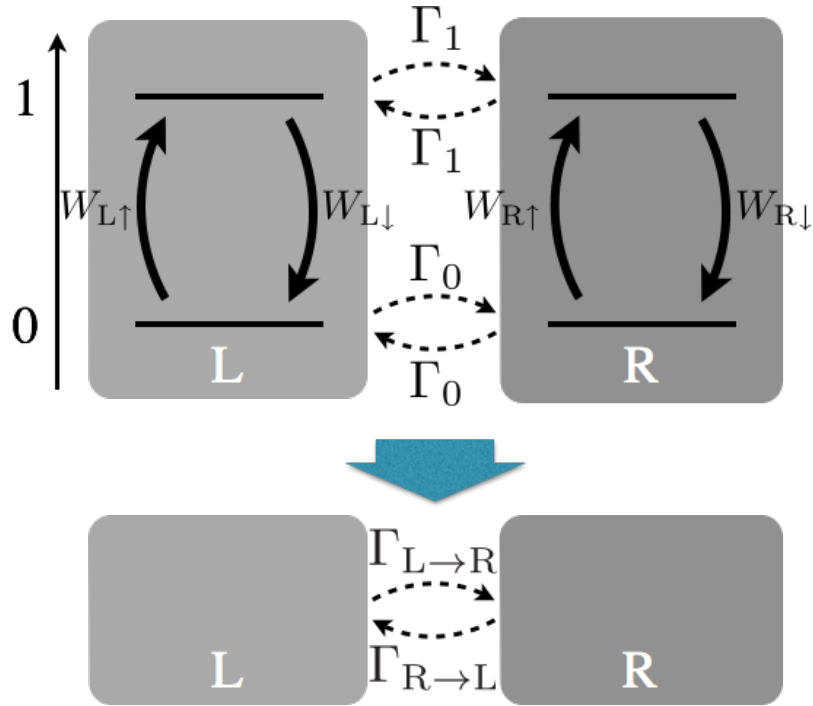


図 3.3 離散変数の場合の minimal モデル: (上) 左右の自由度 $\mu = L, R$ とエネルギー準位の自由度 $i = 0, 1$ を持つ 4 状態モデル。 μ が変化する遷移は i の変化をともなわないものだけが許されて、往復の (単位時間辺りの) 遷移確率は等しい。(下) 特異摂動によって得ることを目指す粗視化された自由度 $\mu = L, R$ で状態が指定される 2 状態モデル。

これによって、各エネルギー準位の占有数による記述は、1 個の電子がどのエネルギー準位にいるかで表し直すことができる。次に、エネルギー準位は 2 準位に限定する。ただし、左右の電極に相当する自由度は残す必要があるので、左右の自由度それぞれに対して 2 つのエネルギー準位を考える。すなわち、このモデルにおいて状態は左右の自由度 $\mu = L, R$ とエネルギー準位 (基底状態/励起状態) $i = 0, 1$ の組み合わせで指定される。トンネリングした正味の電子数はこのモデルでは電子が左右どちらの電極にいるかと等価なので、 $\mu = L, R$ が粗視化された自由度、 $i = 0, 1$ が詳細な自由度にそれぞれ対応する。

続いて、このモデルに状態間の (単位時間辺りの) 遷移確率を定義する。ここで、さらにモデルを単純にするために電極間の遷移に仮定を加える。具体的には電極間の遷移には熱浴は関与せず、その結果 i の等しいエネルギー準位間の遷移のみがあり得て、かつ往復の (単位時間辺りの) 遷移確率は等しいものとする。この条件は電子が環境とエネルギーをやりとりせず弾性的に遷移することを仮定していることに相当する [21]。これらの単純化と仮定を行なうことで、図 3.3 上のような 4 状態からなる確率過程が得られる。いま、 $W_{L↑}, W_{L↓}, W_{R↑}, W_{R↓}$ は電極内部での (単位時間辺りの) 遷移確率で、左右の電極の温度

移確率をすべて書き下すのは現実的ではなくってしまうからである。また、具体的にある 2 つの状態間の (単位時間辺りの) 遷移確率を求めるためには、電子と熱浴とがどのように相互作用しているかといった系の詳細を仮定しなければならないという問題もある。

が違ような状況も考慮に入りたいので、 $\frac{W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow}} \neq \frac{W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow}}$ であるような一般の場合を考える*7。電極間の (単位時間辺りの) 遷移確率は準位のエネルギーのみに依存するので、それぞれ Γ_0, Γ_1 と置いた。

離散状態モデルの遷移確率の時間変化は Master 方程式で記述されるので、Master 方程式の特異摂動を行なう。いま導入した minimal モデルの Master 方程式は

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} w_L^0 \\ w_L^1 \\ w_R^0 \\ w_R^1 \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} -W_{L\uparrow} & W_{L\downarrow} & & \\ W_{L\uparrow} & -W_{L\downarrow} & & \\ & & -W_{R\uparrow} & W_{R\downarrow} \\ & & W_{R\uparrow} & -W_{R\downarrow} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\Gamma_0 & & \Gamma_0 & \\ & -\Gamma_1 & & \Gamma_1 \\ \Gamma_0 & & -\Gamma_0 & \\ & \Gamma_1 & & -\Gamma_1 \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} w_L^0 \\ w_L^1 \\ w_R^0 \\ w_R^1 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$$=: [\mathbf{W} + \mathbf{\Gamma}] \cdot \mathbf{w} \quad (3.30)$$

と書ける。 w_μ^i は遷移確率 $W(i_t, \mu_t | i_{t'}, \mu_{t'})$ の $i_{t'}, \mu_{t'}$ 依存性を省略したもの (t 依存性もあらわには示していない)。Langevin 方程式の場合と同じように、粗視化された自由度の運動が遅く詳細な自由度の運動が速いために時間スケールが分離しているような場合に着目する。行列 $\mathbf{W}, \mathbf{\Gamma}$ の固有値はそれぞれ $0, -(W_{L\uparrow} + W_{L\downarrow}), -(W_{R\uparrow} + W_{R\downarrow})$ および $0, -\Gamma_0, -\Gamma_1$ であり、これらの値が電極内・間の遷移の時間スケールを制御しているので、いま関心のある極限は Γ_0, Γ_1 が $W_{L\uparrow} + W_{L\downarrow}, W_{R\uparrow} + W_{R\downarrow}$ に対して $O(\eta)$ の状況である。すなわち、適切に無次元化された (単位時間辺りの) 遷移確率 $\tilde{\mathbf{W}}, \tilde{\mathbf{\Gamma}}$ と時間スケール \tilde{t} を用いたときに、

$$\frac{d}{d\tilde{t}} \mathbf{w} = [\tilde{\mathbf{W}} + \eta \tilde{\mathbf{\Gamma}}] \cdot \mathbf{w} \quad (3.31)$$

という Master 方程式の摂動論を摂動パラメータ η について行なえば良い。

3.1.2 節で行ったのと同じように、 M, Ω に対して摂動を組む。変数が離散的なことを反映して、 M, Ω が作用素ではなく単なる $\mathbf{w}' = \begin{pmatrix} w_L \\ w_R \end{pmatrix}$ の関数になるという違いにだけ注意して、

$$\mathbf{w} = \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}), \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tilde{t}} \mathbf{w}' &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \frac{d}{d\tilde{t}} \mathbf{w} = \eta \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \tilde{\mathbf{\Gamma}} \cdot \mathbf{w} \\ &= \eta \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \tilde{\mathbf{\Gamma}} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) =: \mathbf{\Omega}(\mathbf{w}', \tilde{t}) \end{aligned} \quad (3.33)$$

*7 もちろん、準位間のエネルギー差を ΔU , 左右の電極の温度を T_L, T_R とすれば、 $\Gamma_0 = \Gamma_1 = 0$ のときそれぞれの電極内で平衡分布が実現されるという条件から $\frac{W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow}} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{T_L}\right)$, $\frac{W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow}} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{T_R}\right)$ である。

と定義すれば良い。 $\mathbf{M}, \mathbf{\Omega}$ を使って式 (3.31) の左辺を書き直すと、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{w} &= \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + \left(\frac{d}{dt} \mathbf{w}' \right)^T \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}'} \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + [\mathbf{\Omega}(\mathbf{w}', \tilde{t})]^T \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}'} \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

となるので、 $\mathbf{M}, \mathbf{\Omega}$ を η で

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) &= \mathbf{M}^{(0)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + \eta \mathbf{M}^{(1)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + \dots \\ \mathbf{\Omega}(\mathbf{w}', \tilde{t}) &= \eta \mathbf{\Omega}^{(1)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + \eta^2 \mathbf{\Omega}^{(2)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) + \dots \end{aligned} \quad (3.35)$$

と展開したものを代入して整理すると、式 (3.31) の $O(\eta^0)$ の項からは

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}^{(0)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) = \tilde{\mathbf{W}} \mathbf{M}^{(0)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) \quad (3.36)$$

という式が得られて、いま興味がある遅い時間スケール $\tilde{t} \gg 1$ ではこの微分方程式にしたがう時間発展は \mathbf{w}' をパラメータとする定常解

$$\mathbf{M}^{(0)}(\mathbf{w}', \tilde{t}) = \left(\frac{W_{L\downarrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} w_L, \frac{W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} w_L, \frac{W_{R\downarrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} w_R, \frac{W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} w_R \right)^T \quad (3.37)$$

に緩和する。あとは、 $\mathbf{\Omega}$ の定義式 [式 (3.33)] を使って $\mathbf{\Omega}^{(1)}$ を計算すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{\Omega}(\mathbf{w}', \tilde{t}) &= \begin{pmatrix} -\tilde{\Gamma}_0 & -\tilde{\Gamma}_1 & \tilde{\Gamma}_0 & \tilde{\Gamma}_1 \\ \tilde{\Gamma}_0 & \tilde{\Gamma}_1 & -\tilde{\Gamma}_0 & -\tilde{\Gamma}_1 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{w}', \tilde{t}) \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{L\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} & \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{R\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} \\ \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{L\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} & -\frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{R\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{w}' \end{aligned} \quad (3.38)$$

となり、粗視化した階層における遷移確率のしたがう微分方程式

$$\frac{d}{dt} \mathbf{w}' = \begin{pmatrix} -\frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{L\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} & \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{R\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} \\ \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{L\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}} & -\frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{R\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{w}' \quad (3.39)$$

が得られる。

$$\Gamma_{L \rightarrow R} := \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{L\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{L\uparrow}}{W_{L\downarrow} + W_{L\uparrow}}, \quad \Gamma_{R \rightarrow L} := \frac{\tilde{\Gamma}_0 W_{R\downarrow} + \tilde{\Gamma}_1 W_{R\uparrow}}{W_{R\downarrow} + W_{R\uparrow}} \quad (3.40)$$

とおけば、この Master 方程式で記述される確率過程は図 3.3 下の 2 状態モデルで表される。

3.3 温度が一様な 2 次元 Brown 運動

3.1 節では非一様な温度の下での Brown 運動、3.2 節では異なる温度の電極中を運動する電子を念頭においたモデルについて、詳細な自由度まで含む記述とそこから導かれる粗視化された自由度のしたがう記述について述べた。次章で詳しく説明するように、異なる

記述の階層間で全系のエントロピー生成が異なる値をとる問題は、元々これらのモデルで発見された [22, 23, 19]。しかし、われわれは温度の非一様性がこの問題における本質的な因子ではないことを見出し、その事実を明らかにするためのモデルを 2 自由度からなる Langevin 方程式により構築した。この節ではそのモデルについて述べる。

2 つの自由度 \hat{x}_t, \hat{y}_t が overdamped Langevin 方程式で記述される運動法則にしたがっている状況を考える。簡単のため、粘性摩擦係数 γ は定数かつ 2 つの自由度で共通だとすると、その Langevin 方程式は

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = F_x(\hat{x}_t, \hat{y}_t) + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(x)}, \quad \gamma \dot{\hat{y}}_t = F_y(\hat{x}_t, \hat{y}_t) + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(y)}, \quad (3.41)$$

と書ける。 $F_x(\hat{x}_t, \hat{y}_t), F_y(\hat{x}_t, \hat{y}_t)$ は \hat{x}_t, \hat{y}_t に加わる一般の外力で、 T は環境の温度、 $\hat{\xi}_t^{(x)}, \hat{\xi}_t^{(y)}$ は互いに独立な単位分散の白色ガウスノイズ。対応する Fokker-Planck 方程式は

$$\left. \frac{dW(X_t, Y_t)}{dt} \right|_{X_t=X, Y_t=Y} = -\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{F_x(X, Y)}{\gamma} W(X, Y) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial X} W(X, Y) \right) - \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{F_y(X, Y)}{\gamma} W(X, Y) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial Y} W(X, Y) \right). \quad (3.42)$$

いま、 X が運動が遅い粗視化された自由度、 Y が運動が速い詳細な自由度となるように外力 $F_x(X, Y), F_y(X, Y)$ に η 依存性を入れる (すべての物理量の無次元化は適切にされているものとして、あらわには行なわない)。直観的には、 X 方向の空間スケールが大きくなるように η を導入することによって、 X 方向の緩和の時間スケールが Y 方向に比べて長くなる極限が得られるが、それだけでは一般には全系のエントロピー生成に関して非自明な振る舞いは生じない。そこでわれわれは、外力を rot-less のスカラーポテンシャル部分と div-less のベクトルポテンシャル部分に

$$\begin{pmatrix} F_x(X, Y; \eta) \\ F_y(X, Y; \eta) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X} \\ \frac{\partial}{\partial Y} \end{pmatrix} U(X, Y; \eta) - \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial Y} \\ -\frac{\partial}{\partial X} \end{pmatrix} V_z(X, Y; \eta) \quad (3.43)$$

のように分けた上で、スカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルそれぞれについて

$$U(X, Y; \eta) = U(\eta^{1/2} X, Y), \quad V_z(X, Y; \eta) = \eta^{1/2} V_z(\eta^{1/2} X, Y), \quad (3.44)$$

とする η 依存性を導入した。このとき、 X 方向の運動はリスケールした変数 $\mathcal{X} = \eta^{1/2} X$ で見るのが自然で、 \mathcal{X} を使って式 (3.42) を書き直すと、

$$\left. \frac{dW(\mathcal{X}_t, Y_t)}{dt} \right|_{\mathcal{X}_t=\mathcal{X}, Y_t=Y} = -\frac{\partial}{\partial Y} \left[-\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial Y} W(\mathcal{X}, Y) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial Y} W(\mathcal{X}, Y) \right] - \eta \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \left[\frac{1}{\gamma} \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathcal{X}} - \frac{\partial V}{\partial Y} \right) W(\mathcal{X}, Y) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} W(\mathcal{X}, Y) \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial V}{\partial \mathcal{X}} \right] \right\}, \quad (3.45)$$

となり、確かに Y 方向の流れが \mathcal{X} 方向の流れに比べて $O(\eta^{-1})$ 大きくなっていることがわかる。

あとは、3.1,3.2節で行ったように slow-manifold 法による特異摂動を行うことで粗視化したスケールで X のしたがう確率過程が求められる。 $M[W(\mathcal{X}_t); t], \Omega[W(\mathcal{X}_t); t]$ を

$$M[W(\mathcal{X}_t); t](\mathcal{X}_t, Y_t) = W(\mathcal{X}_t, Y_t), \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \Omega[\mathcal{X}_t; t](\mathcal{X}) = & -\eta \int dY \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \left[\frac{1}{\gamma} \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathcal{X}} - \frac{\partial V}{\partial Y} \right) M[W(\mathcal{X}); t](\mathcal{X}, Y) \right. \\ & \left. - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} M[W(\mathcal{X}); t](\mathcal{X}, Y) \right] \end{aligned} \quad (3.47)$$

のように定義すると、式(3.45)の $O(\eta^0)$ のオーダーで

$$\frac{\partial M^{(0)}[W(\mathcal{X}_t); t]}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial Y} \left[\left(-\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial Y} - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial Y} \right) M^{(0)}[W(\mathcal{X}_t); t](\mathcal{X}, Y) \right] \quad (3.48)$$

という式が得られて、 $t \gg 1$ では $M^{(0)}[W(\mathcal{X}_t); t]$ は t に陽に依存しない

$$M^{(0)}[W(\mathcal{X}_t); t](\mathcal{X}, Y) = W(\mathcal{X}_t)|_{\mathcal{X}_t=\mathcal{X}} \frac{\exp(-U(\mathcal{X}, Y)/T)}{Z(\mathcal{X})} \quad (3.49)$$

という関数形に収束する。ただし、 $Z(\mathcal{X}) = \int dY \exp\left(-\frac{U(\mathcal{X}, Y)}{T}\right)$ は \mathcal{X} をパラメータとする Y のカノニカル分布の分配関数。この $M^{(0)}[W(\mathcal{X}_t); t]$ の漸近形を式(3.47)に代入することで、 \mathcal{X} のしたがう Fokker-Planck 方程式が

$$\begin{aligned} \frac{dW(\mathcal{X}_t)}{dt} \Big|_{\mathcal{X}_t=\mathcal{X}} = & -\eta \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \left[\frac{1}{\gamma} \left(T \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \ln Z(\mathcal{X}) + F_V(\mathcal{X}) \right) W(\mathcal{X}) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial W(\mathcal{X})}{\partial \mathcal{X}} \right] \\ & + O\left(\frac{\eta^2}{\tau_X}\right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

と求められる。ただし、 $F_V(\mathcal{X}) = Z(\mathcal{X})^{-1} \int dY \exp\left(-\frac{U(\mathcal{X}, Y)}{T}\right) \left(-\frac{\partial V(\mathcal{X}, Y)}{\partial Y}\right)$ は(周期境界条件を課したときに)ポテンシャル力で表せるとは限らない外力。

3.4 特異摂動なしで粗視化階層に関する情報が求まる場合

最後に、特異摂動を行うことなしに粗視化階層の確率過程に関する情報がある程度求められることがある、という事実について述べる [24]。この節で対象とするのは、系を非平衡に駆動するような外力や温度差が加わっていないような平衡系の場合である。平衡系においては、外部から操作できるパラメータを $\lambda(t) = \lambda$ に固定して十分長い時間待ったときに実現される平衡分布は平衡統計力学の与える結果と一致するべきである。そのため、平衡統計力学において知られている粗視化に関する知見を粗視化階層の確率過程を求める上でも活用することができる。

平衡統計力学において粗視化が及ぼす影響の一側面を表しているのが有効ハミルトニアンの考え方である。2つの変数 X, Y で記述される系の逆温度 β の平衡分布は、もちろんカノニカル分布

$$P_{\text{can}}(X, Y; \lambda) = \frac{e^{-\beta H_\lambda(X, Y)}}{Z(\lambda)} \quad (3.51)$$

で記述される。このとき、 Y を無視して X だけの平衡分布を考えると、式 (3.51) を Y について積分することで、

$$P_{\text{can}}(X; \lambda) = \frac{e^{-\beta H_{\lambda}^{\text{eff}}(X)}}{Z(\lambda)} \quad (3.52)$$

と書ける。このとき、有効ハミルトニアン $H_{\lambda}^{\text{eff}}(X)$ は

$$H_{\lambda}^{\text{eff}}(X) = -T \ln \int dY \exp\left(-\frac{H_{\lambda}(X, Y)}{T}\right) \quad (3.53)$$

と定義される。重要な点は、一般に有効ハミルトニアンは Y についてハミルトニアンをカノニカル平均したもの $\bar{H}_{\lambda}(X) = Z(\lambda)^{-1} \int dY H_{\lambda}(X, Y) \exp\left(-\frac{H_{\lambda}(X, Y)}{T}\right)$ とは一致せず、むしろ 3.3 節でも行ったように、有効ハミルトニアンは X をパラメータとみなしたときの Y のカノニカル分布の自由エネルギーに相当していることである。

以上のことを踏まえると、平衡系の場合には一般に粗視化階層の確率過程においては Y について単純に平均したハミルトニアン $\bar{H}_{\lambda}(X)$ ではなく有効ハミルトニアン $H_{\lambda}^{\text{eff}}(X)$ が現れるべきであることがわかる。実際、3.3 節のモデルで $V = 0$ とすると平衡系が実現されるが、そのとき粗視化階層における確率過程は

$$\left. \frac{dW(\mathcal{X}_t)}{dt} \right|_{\mathcal{X}_t = \mathcal{X}} = -\eta \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \left[\frac{1}{\gamma} \left(T \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \ln Z(\mathcal{X}) \right) W(\mathcal{X}) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial W(\mathcal{X})}{\partial \mathcal{X}} \right] \quad (3.54)$$

となり、確かに右辺第 1 項に有効ハミルトニアン (\mathcal{X} をパラメータとしたときの Y の自由エネルギー) が現れていることがわかる*⁸。

*⁸ 平衡分布と有効ハミルトニアンに関する議論だけからでは Fokker-Planck 方程式を完全に決めることはできない。 γ は平衡分布に影響しないためその値は原理的に決定できないだけでなく、 \mathcal{X} に対して依存性を持つ可能性も排除できない。

第4章

可逆熱と隠れたエントロピー生成

第2章でゆらぎの定理の一般論、第3章で異なる階層で運動法則を記述する確率過程をどのように関連付けるかを説明したことで、ある物理系の運動法則が異なる階層における確率過程で記述されている場合にそれぞれの確率過程においてゆらぎの定理に現れる物理量の間にもどのような関係があるか、というわれわれが本来関心を持っている問題を議論する準備が整った。

この章では、まずゆらぎの定理に現れる物理量のうち熱浴のエントロピー生成(あるいは熱)に着目して、これらの値が系の運動法則を記述する階層に依存してその値を変えることがあることを見る。次に、平衡系の場合には熱浴のエントロピー生成や系のエントロピーは変化するが全系のエントロピー生成は不変に保たれること、またこの不変性によってこの問題がどのような意味で解決されるのか説明する。ところが、系を非平衡状態に保つような力(非平衡外力や温度差)が加わっている非平衡系ではこの不変性は成り立たない。そこでこの章の最後では、平衡系で成り立っていた全系のエントロピー生成の不変性が成り立たなくなる例を紹介して、記述の階層に対する依存性がどのような問題を引き起こしてきたのかについて述べる。

4.1 考えること

系の運動法則を記述する階層に依存して、系の不可逆性を特徴付けるような量が異なる値をとることは、統計物理学の分野においては初期から関心を持たれていた。例えば、気体分子運動論の文脈ではその運動法則を全気体分子の自由度がしたがうハミルトン系で記述すれば系は完全に可逆な運動法則で記述されるのに対して、速度分布関数をもちいて Boltzmann 方程式で記述した場合には H 定理に代表されるような不可逆性が生じることはよく知られている。その意味ではわれわれの動機付けはそれほど特殊なものではない。

われわれが明らかにするのは、ゆらぎの定理という系の運動法則が確率過程で記述され

るときに一般的に定式化可能な枠組みに対して同じようなことが起こるのか、起こるとすればその際にどのような法則が成り立つか、ということである。具体的には、系の運動法則が詳細な自由度まで含む変数の組 (X, Y) および粗視化された自由度 X それぞれを用いて確率過程で記述できる場合として、粗視化された自由度 X の確率過程が特異摂動で得られる場合を考える。このとき、われわれは変数の組 (X, Y) がしたがう確率過程を(摂動パラメータ η の値に関係なく)知っており、また $\eta \rightarrow 0$ の極限で X のしたがう確率過程を特異摂動によって導くことができるので、 $\eta \rightarrow 0$ の極限においては両方の確率過程によって系の運動法則が記述できる例になっている。この設定の下で、 (X, Y) の階層で経路 $\{\hat{x}_t, \hat{y}_t\}$ の関数として定義される系のエントロピーや熱浴のエントロピー生成といった量と、 X の階層で経路 $\{\hat{x}_t\}$ の関数として定義される量とがどのように関連付けられるかを調べる。

以下では、まず関本によって比較的最近なされた議論 [24] を紹介する。現代的な視点から見れば、ゆらぎの定理に現れる物理量が記述の階層に応じた値をとることに関係する研究は以前から行われている [25, 26, 22] が、これらの研究においては全系のエントロピー生成の記述の階層に対する依存性という非平衡系特有の効果が問題になっており、平衡系においてすら存在する問題にはあまり注意が払われていなかった。[24] は、平衡系でも問題になる点をおそらく初めて明示的に議論した論文であるので、まずその議論を通じて平衡系・非平衡系共通の問題を扱ってから、その後に非平衡系特有の全系のエントロピー生成の記述の階層に対する依存性を議論する。

4.2 エントロピーばねの例

[24] の論文では、異なる階層で運動法則が記述される系としてエントロピーばねで固定された Brown 運動する粒子の思考実験が提示された。この思考実験では図 4.1 に示したように、剛体棒的な相互作用をする小さな粒子からなるエントロピーばねと、それによって壁に固定されている大きな粒子、そして大きな粒子にポテンシャル力を加える光ピンセット(具体的な手段はいまは重要ではないが)からなる系が逆温度 β の熱浴と接触している状況を考える。詳細な自由度としてエントロピーばねを構成する小さな粒子の自由度を、粗視化した自由度として大きな粒子の自由度をとり、大きな粒子・小さな粒子の拡散係数の比 η を摂動パラメータとして扱うと*1、3.3 節で行ったように詳細な自由度を含む確率過程から粗視化した階層における確率過程が得られることが期待される。

[24] にならって、具体的なモデルに基づく解析は後回しにして、さきに定性的な議論により熱浴のエントロピー生成が記述の階層に応じて異なる値をとることを見る。図 4.1 の系において働いている力はすべてポテンシャル力であり、温度差なども加わっていないので、この系は明らかに平衡系である。そのため、2.3 節で述べたように熱浴のエントロ

*1 拡散係数は緩和時間に逆比例するので、ここで η は小さな粒子・大きな粒子の緩和時間の比におおよそ等しいと考えられる。

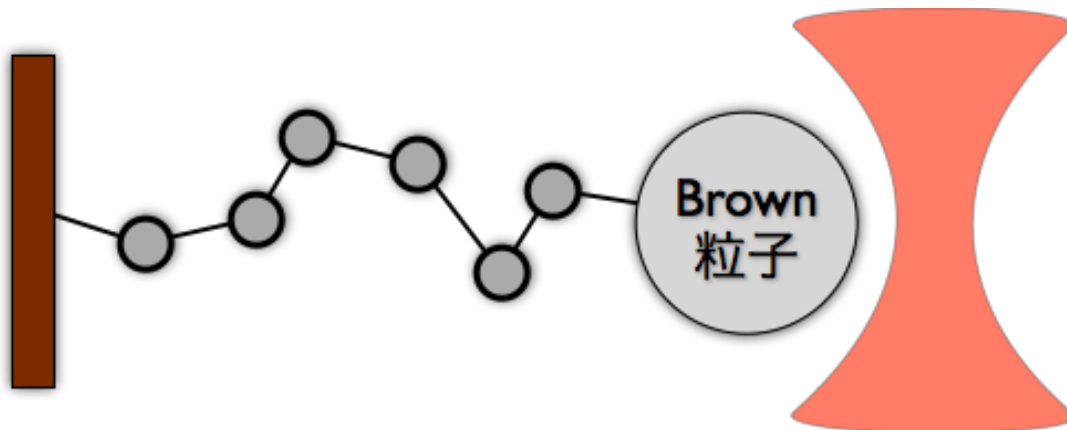


図 4.1 [24] で提示された思考実験: 剛体棒的な相互作用をする小さな粒子からなるエントロピーばねによって大きな Brown 粒子が固定されている。大きな粒子は図右側に示した光ピンセットに近づくと、レーザーの焦点に向かう引力を受ける。この系の記述としては、大きな粒子と小さな粒子両方の自由度を考慮した記述と、大きな粒子のみに着目した粗視化した記述を考えることができる。

ピー生成は系のエネルギー変化に比例するので、エントロピー生成の代わりにエネルギー変化を議論すれば良い。例として、大きな粒子が Brown 運動によってたまたま光ピンセットの焦点付近まで運動していきそのポテンシャルにトラップされる、という状況を考える。詳細な自由度まで含む記述では図 4.2 左のように、エネルギー変化はトラップされたことによるポテンシャルエネルギーの減少 ΔU と小さな粒子が引っ張られたことによる大きい粒子・小さい粒子・壁間の相互作用エネルギーの変化 ΔH_{int} からなる。ところが、いま相互作用は剛体棒的であると仮定しているので、 $\Delta H_{\text{int}} = 0$ であり、系のエネルギー変化はトラップによるポテンシャルエネルギーの減少 ΔU に等しくなる。一方、粗視化された記述においては粒子がエントロピーばねから受ける力は力学的なばねから受けるものと区別がつかず(図 4.2 右)、エントロピーばねを伸ばして光ピンセットにトラップされるためには、ばねが及ぼす力に逆らう必要がある。その結果、系のエネルギー変化はトラップによるポテンシャルエネルギーの減少 ΔU とエントロピーばねの“ポテンシャルエネルギー” ΔU_{spring} の増加分に等しくなる。すなわち、ふたつの異なる階層における記述では熱浴のエントロピー生成の値に $\beta\Delta U_{\text{spring}}$ だけの差が生じることになる。

次に、同じ現象を Fokker-Planck 方程式によってモデル化して議論する*2。大きな粒子の自由度を X 、小さな粒子の自由度をまとめて Y と表すと (X, Y) の Fokker-Planck 方

*2 [24] では、Fokker-Planck 方程式によって記述される連続変数の場合に加えて離散変数の場合も議論されているが、決定的な差はあまりない。

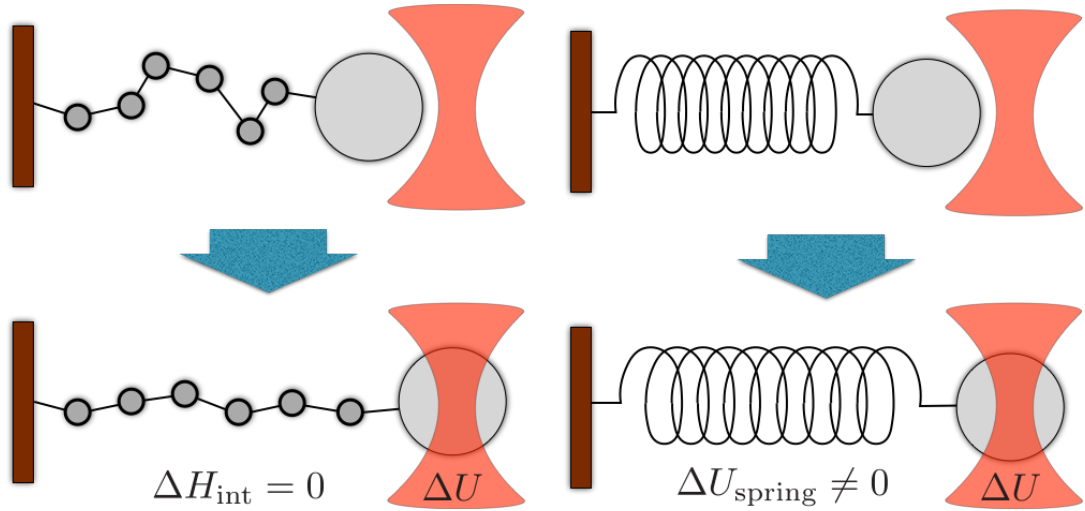


図 4.2 図 4.1 の系の異なる記述の階層における系のエネルギー変化: (左) 詳細な自由度まで含む階層における記述。系のエネルギー変化は光ピンセットが作るポテンシャルエネルギーの変化 ΔU と、大きい粒子・小さい粒子・壁間の相互作用エネルギーの変化分 ΔH_{int} からなる。(右) 粗視化した自由度のみによる記述。エントロピーばねから受ける力は力学的なばねと区別がつかないため、系のエネルギー変化は ΔU と、仮想的な力学ばねのポテンシャルエネルギー変化 ΔU_{spring} からなるとみなせる。

程式は

$$\begin{aligned} \left. \frac{dW(X_t, Y_t)}{dt} \right|_{\substack{X_t=X, \\ Y_t=Y}} &= -\frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{1}{\gamma_X} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} - \frac{\partial H_{\text{int}}(X, Y)}{\partial X} \right) W(X, Y) - \frac{T}{\gamma_X} \frac{\partial W(X, Y)}{\partial X} \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial Y} \left[\frac{1}{\gamma_Y} \left(-\frac{\partial H_{\text{int}}(X, Y)}{\partial Y} \right) W(X, Y) - \frac{T}{\gamma_Y} \frac{\partial W(X, Y)}{\partial Y} \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

のように書けると期待される。ここでは、 γ_X, γ_Y の違いによって粒子の大きさの違いを表現した。この系のエネルギーは明らかに $U(X) + H_{\text{int}}(X, Y)$ であるので、熱浴のエントロピー生成は図 4.2 左で表した描像で求めたものと一致する。

X がしたがう Fokker-Planck 方程式は、 $\gamma_X \gg \gamma_Y$ の極限において式 (4.1) の特異摂動を行うか、あるいは 3.4 節で行った議論により、

$$\left. \frac{dW(X_t)}{dt} \right|_{X_t=X} = -\frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{1}{\gamma_X} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + T \frac{\partial \ln Z_{\text{int}}(X)}{\partial X} \right) W(X, Y) - \frac{T}{\gamma_X} \frac{\partial W(X, Y)}{\partial X} \right] \quad (4.2)$$

と求められる。ここで、 $Z_{\text{int}}(X)$ は X を固定パラメータとする Y の分配関数で

$$Z_{\text{int}}(X) := \int dY \exp \left(-\frac{H_{\text{int}}(X, Y)}{T} \right) \quad (4.3)$$

により定義される。 H_{int} が剛体棒的な相互作用を表しているために、式 (4.3) の非積分関数は積分に寄与する範囲では常に同じ値をとるが、 X の値に応じて積分に寄与する Y の

範囲が変わるために $Z_{\text{int}}(X)$ は X 依存性を持つ。その結果生じる実効的なポテンシャル $-T \ln Z_{\text{int}}(X)$ が図 4.2 のエントロピーばねの“ポテンシャルエネルギー” U_{spring} に対応して、余計なエネルギー変化 $-T \Delta[\ln Z_{\text{int}}(X)]$ に寄与する。すなわち、3.4 節でも議論したように粗視化された確率過程において Y について単純に平均したハミルトニアン $\bar{H}_{\text{int}}(X) = \int dY H_{\text{int}}(X, Y)$ ではなく有効ハミルトニアン [ここでは $-T \ln Z_{\text{int}}(X)$] が現れる、ということが余計なエネルギー変化が生じる際に本質的な役割を果たしている。

4.3 全系のエントロピー生成の不変性

前節では、熱浴のエントロピー生成が一般には記述の階層に依存した値をとることを見た。この事実を踏まえると、熱浴のエントロピー生成によって記述される物理的性質も記述の階層に対する依存性をもつ可能性がある。例えば、ゆらぎの定理と密接な関係がある熱力学第二法則 [式 (2.37)] は系の不可逆性を特徴付ける物理法則であるが、熱浴のエントロピー生成が記述の階層に依存する場合に不可逆性の指標も定量的に異なる値をとるのではないかと、ということが問題になる。もし、そのようなことが起こるのであれば、熱浴のエントロピー生成を用いてなんらかの物理的性質を議論する際に、どの階層で定義される量を用いるのが“正しい”のかをわれわれは常に気にする必要がある。

結論を言ってしまうと、平衡系において熱力学第二法則やゆらぎの定理を議論する範囲では熱浴のエントロピー生成の階層依存性は特に問題を引き起こさない。その背景にあるのが、[27] で示された*3全系のエントロピー生成の不変性である*4。第二法則やゆらぎの定理においては、熱浴のエントロピー生成が単体で現れることはほぼなく、基本的に熱浴のエントロピー生成は系のエントロピー変化との和、すなわち全系のエントロピー生成の形で現れる。そのため、熱浴のエントロピー生成の値が記述の階層に応じて変化したとしても、全系のエントロピー生成が一定の値をとる限りにおいては、不可逆性の指標などは記述の階層に依存しない値をとる。

全系のエントロピー生成の不変性の証明は、系が平衡系であるときには一般的な形で行える。ここで仮定するのは、詳細な自由度 Y の運動が十分に速いために Y が常に X と $\lambda(t)$ で条件づけられた分布に緩和している、すなわち確率分布 $P(X_t, Y_t)$ が $X_t, \lambda(t)$ を通じてパラメータ的にしか時刻に依存しない関数 $\phi(Y|X_t; \lambda(t))$ を用いて

$$P^{\lambda(t)}(X_t)\phi(Y = Y_t|X_t; \lambda(t)) \quad (4.4)$$

という形に書けることである。3 章で行った特異摂動の計算では、3 つの例いずれについても η の最低次で時間発展が起こる空間を表す $M^{(0)}$ が式 (4.4) の形の項と τ_Y 程度の時

*3 ただし、[27] では $\lambda(t)$ を固定した場合のみを扱っている点において不十分である。以下では $\lambda(t)$ を変化させる場合も含めて扱う。

*4 本論文の本筋とは関係ないが、[24] では熱 (\propto 熱浴のエントロピー生成) が記述の階層に依存する場合であっても、仕事 \dot{W} は不変に保たれることが示されている。系の自由エネルギーは記述の階層に依存しない量であるので、このことは全系のエントロピー生成と似た性質を持つ不可逆仕事 \dot{W}_{irr} が異なる階層の間で不変に保たれることを意味している。

間スケールで緩和する項からなっていたので、時刻 t_0 における分布として式 (4.4) の条件を満たす分布を選べば、あとの時刻において式 (4.4) の条件は η の最低次の範囲で自動的に成り立つ*5。平衡系においては、 $\lambda(t)$ を固定して $t-t'$ を全系が緩和する時間スケールよりも長くとったとき

$$\begin{aligned} W^{\lambda(t)}(X_t, Y_t | X_{t'}, Y_{t'}) \xrightarrow{t-t' \gg \tau_Y} P_{\text{can}}(X = X_t, Y = Y_t; \lambda(t)) \\ = P_{\text{can}}(X = X_t; \lambda(t)) P_{\text{can}}(Y = Y_t | X = X_t; \lambda(t)) \end{aligned} \quad (4.5)$$

であることに注意すると、 $\phi(Y = Y_t | X_t; \lambda(t)) = P_{\text{can}}(Y = Y_t | X = X_t; \lambda(t))$ でなくてはならない。

それでは、全系のエントロピー生成の不変性を示す。系が平衡系であることから詳細つり合い条件 [式 (2.10)] が成り立つので、式 (4.4) の下で全系のエントロピー生成は

$$\begin{aligned} & \hat{\Omega}^{\lambda(t)} ((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright (\hat{x}_{t_1}, \hat{y}_{t_1}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \\ &= -\ln \frac{P(X_{t_N} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N} = \hat{y}_{t_N})}{P(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0})} + \sum_{i=0}^{N-1} \ln \frac{P_{\text{eq}}(\hat{x}_{t_{i+1}}^*, \hat{y}_{t_{i+1}}^*; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))}{P_{\text{eq}}(\hat{x}_{t_i}, \hat{y}_{t_i}; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))} \\ &= \hat{\Omega}^{\lambda(t)} (\hat{x}_{t_0} \triangleright \hat{x}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) - \ln \frac{P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_N} | \hat{x}_{t_N}; \lambda(t_N))}{P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_0} | \hat{x}_{t_0}; \lambda(t_0))} + \sum_{i=0}^{N-1} \ln \frac{P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_{i+1}} | \hat{x}_{t_{i+1}}; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))}{P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))} \end{aligned} \quad (4.6)$$

と表せる (ただし、式を簡略化するために $t_{i+1/2} := \frac{t_i + t_{i+1}}{2}$ を定義した)。余計な第 2, 3 項については、時間刻み $t_{i+1} - t_i$ を τ_Y のオーダーにとるものとして、 $\lambda(t)$ の変化する時間スケールが τ_Y に比べて遅いことを使うと

$$-\sum_{i=1}^{N-1} \left[(t_{i+\frac{1}{2}} - t_{i-\frac{1}{2}}) \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_i} + O(\eta^2) \right] + O(\eta) \quad (4.7)$$

と書き直せる。いま興味があるのは $\lambda(t_N) - \lambda(t_0) = \sum_{i=0}^{N-1} (\lambda(t_{i+1}) - \lambda(t_i)) = O(\eta^0)$ であるような場合であり、 N は η に依存してとり直す必要があるので、 $O(\eta^0)$ の寄与をし得る $\sum_{i=0}^{N-1} O(\eta)$ の項を残した。式 (4.7) に現れる項のアンサンブル平均は、再び式 (4.4) を使うと

$$\begin{aligned} & \int d\hat{x}_{t_i} d\hat{y}_{t_i} \frac{\partial \ln P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_i} P(X_{t_i} = \hat{x}_{t_i}) P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t_i)) \\ &= \int d\hat{x}_{t_i} d\hat{y}_{t_i} \frac{\partial P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_i} P(X_{t_i} = \hat{x}_{t_i}) = \int d\hat{x}_{t_i} \frac{\partial 1}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_i} P(X_{t_i} = \hat{x}_{t_i}) = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

となることが分かる。さらに、式 (4.7) の自乗平均を考えると、時刻 t_i, t_j における結合確率分布が $t_i - t_j \gg \tau_Y$ のとき

$$P(X_{t_i}, Y_{t_i}, X_{t_j}, Y_{t_j}) = P(X_{t_i}, X_{t_j}) P(Y = Y_{t_i} | X_{t_i}; \lambda(t_i)) P(Y = Y_{t_j} | X_{t_j}; \lambda(t_j)) \quad (4.9)$$

*5 ただし、式 (3.23) を見れば明らかのように η の高次では式 (4.4) は成り立たない。

のように分解できることから、

$$\left\langle \frac{\partial \ln P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_i} | \hat{x}_{t_i}; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_i} \frac{\partial \ln P_{\text{eq}}(\hat{y}_{t_j} | \hat{x}_{t_j}; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big|_{t=t_j} \right\rangle \quad (4.10)$$

という形の積のアンサンブル平均は、 $|t_i - t_j| \gg \tau_Y$ のとき 0 になる。そのため、式 (4.7) の自乗平均に寄与するのは、時刻が τ_Y 程度しか離れていない $O(N)$ 個の項だけになり、その和は $O(\eta)$ となる。したがって、異なる階層におけるゆらぐ全系のエントロピー生成は平均自乗収束の意味で等しくなる。

以上で示した全系のエントロピー生成の不変性を踏まえると、系のエントロピーや熱浴のエントロピー生成が記述の階層ごとに異なる値をとるという問題は、単に全系のエントロピー生成をそれぞれの寄与にどのように割り当てるかが変化しているだけであると解釈できる。さらに系のエントロピーに着目すると、それぞれの記述の階層でとる値は Shannon エントロピーを (X, Y) の結合確率分布で求めるか X だけの確率分布で求めるかに対応しているので、階層間の差は「系」を構成する自由度として (X, Y) に着目するか X に着目するかという違いから生じている。これらのことを合わせて考えると、「系」という言葉が指し示しているものが階層ごとに異なるとき、「熱浴」という言葉が指し示しているものも異なることが熱浴のエントロピー生成が記述の階層に依存して変化する原因であると言える。すなわち、粗視化された階層における「熱浴」は、詳細な自由度まで含む階層の「熱浴」の自由度に加えて Y の自由度を含んでいるために、 Y の自由度が生成するエントロピーの分だけ熱浴のエントロピー生成には階層間の差が生じると理解できる。[24] では、 Y の自由度が生じるエントロピーは X の自由度と Y の自由度とが可逆的に熱をやりとりしていることによって生じているとみなして、この寄与を可逆熱と呼んだ。

4.4 隠れたエントロピー生成

これまでの議論で、全系のエントロピー生成は不変に保たれることと、系のエントロピーや熱浴のエントロピー生成はその値が変わるもののその変化は「系」や「熱浴」という言葉が指し示しているものが階層ごとに異なっていることに対応しているということがわかった。ただし、証明の方法からもわかるように、この議論はあくまで平衡系に対するものであって、非平衡系の場合には全系のエントロピー生成は不変に保たれるとは限らない。

実際、全系のエントロピー生成が記述の階層に依存する例は近年の研究 [23, 19, 28] によっていくつも明らかになってきている。その例のひとつが以下で取り上げる非一様な温度の下の Brown 運動である。この系は 3.1 節で述べたように静的な温度差と力学ポテンシャルを適切に加えることによって熱機関として働かせることができるが、その熱効率を議論するためには全系のエントロピー生成を評価することが必要不可欠である。ところが、全系のエントロピー生成が記述の階層に依存するときにはどの階層における値を使っ

て熱効率を議論するかという点に曖昧さがある。このように、全系のエントロピー生成に階層依存性が存在する場合には、その性質を把握しておくことが系の熱力学的性質を議論する上で重要であると考えられる。

4.4.1 非一様な温度の下での Brown 運動

非一様な温度の下での Brown 運動という具体的な例において、全系のエントロピー生成が記述の階層に依存した値をとることを見るために、まず熱浴のエントロピー生成を求める。3.1 節で述べたように、非一様な温度の下での Brown 運動は時間スケールの比 $\eta = \tau_P/\tau_X$ が小さい極限において underdamped Langevin 方程式

$$\begin{aligned}\dot{\hat{x}}_t &= \frac{\hat{p}_t}{m} \\ \dot{\hat{p}}_t &= -\frac{\gamma}{m}\hat{p}_t - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)}\hat{\xi}_t\end{aligned}\quad (3.1\text{-再掲})$$

と overdamped Langevin 方程式

$$\gamma\dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)}\cdot\hat{\xi}_t\quad (3.27\text{-再掲})$$

の両方によって記述できる。これらの確率過程から、熱浴のエントロピー生成を定義に従って求める。2.4 節で説明した underdamped Langevin 方程式の熱浴のエントロピー生成の計算は温度が非一様な場合にもそのまま行うことができ、単位時間当たりの熱浴のエントロピー生成率で書くと、

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{p}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+\Delta t}, \hat{p}_{t+\Delta t}), \lambda(t)) &:= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{\omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_t, \hat{p}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+\Delta t}, \hat{p}_{t+\Delta t}))}{\Delta t} \\ &= -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{T(\frac{\hat{x}_t + \hat{x}_{t+\Delta t}}{2})} \left\{ \frac{\hat{p}_{t+\Delta t}^2 - \hat{p}_t^2}{2m\Delta t} - [-U'(\hat{x}) + f] \frac{\hat{p}}{m} \right\} \\ &= -\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \left[\frac{d\hat{p}_t}{dt} - \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \right] \circ \frac{\hat{p}_t}{m}\end{aligned}\quad (4.11)$$

である。2 章でも用いた、 $\hat{x} = (\hat{x}_t + \hat{x}_{t+\Delta t})/2$, $\hat{p} = (\hat{p}_t + \hat{p}_{t+\Delta t})/2$ という記法を使った (以下では、 X_t についても同じ記法を使う)。一方、overdamped Langevin 方程式の記述においては Langevin 方程式 (3.27-再掲) の積を Stratonovich 型

$$\gamma\dot{\hat{x}}_t = -\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f - \frac{1}{2} \frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + \sqrt{2\gamma T(\hat{x}_t)} \circ \hat{\xi}_t\quad (4.12)$$

に書き換えてから 2.4 節でも用いた経路積分表示のテクニックを使うと、遷移確率が

$$\begin{aligned}
W(X_{t+\Delta t}|X_t; \lambda(t)) &= \frac{1}{\sqrt{2\gamma T(\bar{X})}} \left\{ \gamma - \frac{1}{2} \left(-U''(X_{t+\Delta t}) - \frac{1}{2} T''(X_{t+\Delta t}) \right) \Delta t \right. \\
&\quad \left. - \left[\gamma(X_{t+\Delta t} - X_t) - \left(-U'(\bar{X}) + f - \frac{1}{2} T'(\bar{X}) \right) \Delta t \right] \frac{1}{4} \frac{T'(X_{t+\Delta t})}{T(\bar{X})} \right\} \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} \exp \left\{ - \frac{[\gamma(X_{t+\Delta t} - X_t) - (-U'(\bar{X}) + f - \frac{1}{2} T'(\bar{X})) \Delta t]^2}{4\Delta t \gamma T(\bar{X})} \right\}
\end{aligned} \tag{4.13}$$

と書ける。1,2 行目の項は $\hat{\xi}_t$ に関する確率分布を $X_{t+\Delta t}$ のものに変換するときの Jacobian から生じる寄与で、

$$\begin{aligned}
&\frac{\gamma}{\sqrt{2\gamma T(\bar{X})}} \exp \left\{ - \frac{1}{2\gamma} \left(-U''(X_{t+\Delta t}) - \frac{1}{2} T''(X_{t+\Delta t}) \right) \Delta t + o(\Delta t) \right. \\
&\quad \left. - \left[(X_{t+\Delta t} - X_t) - \frac{1}{\gamma} \left(-U'(\bar{X}) + f - \frac{1}{2} T'(\bar{X}) \right) \Delta t \right] \frac{1}{4} \frac{T'(X_{t+\Delta t})}{T(\bar{X})} \right\}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

と書き直せる。この遷移確率を使って熱浴のエントロピー生成率を求めると、

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+\Delta t}, \lambda(t)) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t}{\Delta t} \frac{-U'(\hat{x}) + f - T'(\hat{x})}{T(\hat{x})} \\
&= \frac{1}{T(\hat{x}_t)} [-U'(\hat{x}_t) + f - T'(\hat{x}_t)] \circ \hat{\xi}_t
\end{aligned} \tag{4.15}$$

となる*6。

それでは次に熱浴のエントロピー生成率のそれぞれの階層における期待値を η の最低次で比較する。この計算のオリジナルである [19] の論文 (の Supplementary Material) では期待値だけでなくゆらぎの性質まで求めているが、全系のエントロピー生成率の階層依存性を見るには期待値だけで十分である。いまは overdamped Langevin 方程式による記述が正当化される時間スケールにだけ興味があるので、underdamped Langevin 方程式の階層における熱浴のエントロピー生成率は slow-manifold $M[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ 上での期待値をとれば良い。ここで、 Q は確率分布関数で、運動量 P と紛らわしいので別の記

*6 ただし、 $U''(\hat{x}_{t+\Delta t}) - U''(\hat{x}_t) = O(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t)$, $T''(\hat{x}_{t+\Delta t}) - T''(\hat{x}_t) = O(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t)$ であることと、

$$\begin{aligned}
&(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t) [T'(\hat{x}_{t+\Delta t}) + T'(\hat{x}_t)] \\
&= (\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t) \left[2T'(\hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t}) + (\hat{x}_{t+\Delta t} - 2\hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t} + \hat{x}_t) T''(\hat{x}_t) + O(\Delta t) \right] \\
&= 2(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t) T'(\hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t}) + \left[(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t})^2 - (\hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t} - \hat{x}_t)^2 \right] T''(\hat{x}_t) + o(\Delta t) \\
&= 2(\hat{x}_{t+\Delta t} - \hat{x}_t) T'(\hat{x}_{t+\frac{1}{2}\Delta t}) + o(\Delta t)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

であることを使った。

号で表した。式 (4.11) 第1項の期待値を評価するために、次のように変形をする。

$$\begin{aligned} \left\langle -\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \dot{\hat{p}}_t \circ \frac{\hat{p}_t}{m} \right\rangle &= \left\langle -\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \frac{d}{dt} \frac{\hat{p}_t^2}{2m} \right\rangle = \left\langle -\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \frac{\hat{p}_t^2}{2m} \right] + \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \right] \frac{\hat{p}_t^2}{2m} \right\rangle \\ &= \left\langle -\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{T(\hat{x}_t)} \frac{\hat{p}_t^2}{2m} \right] - \frac{1}{T(\hat{x}_t)^2} \frac{\hat{p}_t^2}{2m} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hat{p}_t}{m} \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} \right] T(\hat{x}_t) \right\rangle \quad (4.17) \end{aligned}$$

第1,2項は運動量について偶関数、第3項は奇関数であることと、式 (3.21),(3.23) で与えられる $M^{(0)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$, $M^{(1)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ がそれぞれ運動量について偶関数・奇関数であることより、第1,2項は $M^{(0)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ に関する積分、第3項は $M^{(1)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ に関する積分が主要な寄与になる。 $M^{(0)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$, $M^{(1)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ に具体的な関数形を代入して積分を行うと、

$$\begin{aligned} &\simeq \left\langle -\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial t} \right\rangle - \int dX dP \frac{1}{T(X)^2} \frac{P^3}{2m^2} \frac{\partial T(X)}{\partial X} \left[-\frac{\partial Q(X)}{\partial X} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{2} + \frac{P^2}{6mT(X)} \right) \frac{1}{T(X)} \frac{\partial T(X)}{\partial X} Q(X) + \frac{1}{T(X)} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right) Q(X) \right] \frac{P \exp\left(-\frac{P^2}{2mT(X)}\right)}{\gamma \sqrt{2\pi mT(X)}} \\ &= \left\langle -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{\gamma} \int dX \frac{\partial T(X)}{\partial X} \left[-\frac{3}{2} \frac{\partial Q(X)}{\partial X} - \left(\frac{3}{4} + \frac{15}{12} \right) \frac{\partial \ln T(X)}{\partial X} Q(X) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \frac{1}{T(X)} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right) Q(X) \right] \\ &= \left\langle -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{\gamma} \left\langle -\frac{3}{2} \frac{\partial^2 T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t^2} + \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \left[2 \frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} - \frac{3}{2} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \right] \right\rangle \\ &= \left\langle -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial t} - \frac{3}{2} \dot{\hat{x}}_t \circ \frac{\partial \ln T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + \frac{1}{2\gamma T(\hat{x}_t)} \left(\frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle \quad (4.18) \end{aligned}$$

となる。最終行への変形では overdamped Langevin 方程式 (3.27-再掲) を使った。式 (4.11) 第2項についても同様の議論により $M^{(1)}[Q(X_t); t \gg \tau_P]$ による積分が主要な寄与になるので、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{T(\hat{x}_t)} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \circ \frac{\hat{p}_t}{m} \right\rangle &= - \int dX dP \frac{1}{T(X)} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right) \frac{P}{m} \left[-\frac{\partial Q(X)}{\partial X} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{2} + \frac{P^2}{6mT(X)} \right) \frac{1}{T(X)} \frac{\partial T(X)}{\partial X} Q(X) + \frac{1}{T(X)} \left(-\frac{\partial U(X)}{\partial X} + f \right) Q(X) \right] \frac{P \exp\left(-\frac{P^2}{2mT(X)}\right)}{\gamma \sqrt{2\pi mT(X)}} \\ &= \frac{1}{\gamma} \left\langle \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) + \frac{1}{T(\hat{x}_t)} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \left(-\frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \dot{\hat{x}}_t \circ \frac{1}{T(\hat{x}_t)} \left(-\frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + f \right) \right\rangle \quad (4.19) \end{aligned}$$

となる。最終行への変形では、先ほどと同じく overdamped Langevin 方程式 (3.27-再掲) を使った。得られた熱浴のエントロピー生成率の表式を overdamped 記述の熱浴のエ

トロピー生成率のものとは比べると、

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{p}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{p}_{t+dt}), \lambda(t)) \rangle \\ &= \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+\Delta t}, \lambda(t)) \rangle - \left\langle \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln T(\hat{x}_t) \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2\gamma T(\hat{x}_t)} \left(\frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

という関係があることが分かる。

最後に、2つの記述の階層における系のエントロピーの関係を η の最低次で調べる。系のエントロピーに主要な寄与をするのは、明らかに $M^{(0)}[Q(X_t); \lambda(t), t \gg \tau_P]$ であるので、

$$\begin{aligned} S[Q(X_t, P_t)] &= - \int dX dP Q(X_t, P_t) \ln Q(X_t, P_t) \Big|_{\substack{X_t=X, \\ P_t=P}} \\ &\simeq - \int M^{(0)}[Q(X_t); \lambda(t), t \gg \tau_P](X, P) \ln M^{(0)}[Q(X_t); \lambda(t), t \gg \tau_P](X, P) dX dP \\ &= - \int Q(X_t) \frac{\exp\left(-\frac{P^2}{2mT(X)}\right)}{\sqrt{2\pi mT(X)}} \left[\ln Q(X) - \frac{P^2}{2T(X)} - \frac{1}{2} \ln T(X) \right] dX dP \\ &= S[Q(X_t)] + \frac{1}{2} \langle \ln T(X) \rangle + 1 \end{aligned} \quad (4.21)$$

と、underdamped 記述における系のエントロピーは overdamped 記述における系のエントロピーと関連付けられる。

以上の結果をまとめると、underdamped/overdamped それぞれの記述における全系のエントロピー生成の間には、

$$\left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{p}_{t_0}) \triangleright \dots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{p}_{t_N})) \right\rangle - \left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right\rangle = \left\langle \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{2\gamma T(\hat{x}_t)} \left(\frac{\partial T(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle \quad (4.22)$$

だけの差があることがわかる。この差は常に非負であることに注意。Celani らは粗視化によって系の運動法則を記述する確率過程の対称性が変化したためにこの差が生じていることに着目して、この差を anomalous なエントロピー生成と名付けた [19, 28]。これに対して、われわれは異なる記述の階層間で全系のエントロピー生成に差が生じるのは詳細な自由度まで含んだ記述における不可逆性が粗視化された記述では捉えきれていないためであることを重視して、式 (4.22) の差を隠れたエントロピー生成と呼んでいる。以下では隠れたエントロピー生成という呼び方を使う。

非一様な温度の下での Brown 運動においては、隠れたエントロピー生成が生じる理由は比較的直観的に理解することができる。理解のために重要になるのが、運動量の自由度によって運ばれる熱である。式 (3.21) からわかるように underdamped Langevin 方程式にしたがう時間発展によって、運動量はその場所の温度 $T(X)$ をパラメータとする Maxwell-Boltzmann 分布に向かって緩和していく。一旦ある場所の温度に対応する分布に緩和した後で、より温度の高い/低い別の場所へ移動すると今度は新たな温度に対応する分布へと再び緩和を始めるが、この際熱浴からの吸熱/への放熱が起こる。こ

の吸熱/放熱は当然エントロピー生成を引き起こすが、このような過程は運動量変数を含まない overdamped Langevin 方程式の階層では記述することができない。そのため、overdamped 階層では運動量によって運ばれる熱によって生じるエントロピー生成を数え落としてしまうことになる。

4.4.2 4 状態モデル

前節の最後で説明した直感的描像を離散状態の minimal モデルである 4 状態モデルでさらに具体的に見る。まず隠れたエントロピー生成があることを見るために定常状態を考えると、左右の内部状態における確率分布が等しくないとき ($W_{L\uparrow}/W_{L\downarrow} \neq W_{R\uparrow}/W_{R\downarrow}$ のとき) には詳細な自由度まで含む記述の階層においては 4 つの状態を時計回りあるいは反時計回りに流れる定常流が生じる。したがって、変数がすべて時間反転対称 $\Gamma = \Gamma^*$ であるとすれば*7、定常的に有限のエントロピーが熱浴で生成している。一方、粗視化された左右の自由度で記述される階層においては、確率過程としては単なる二準位系と全く同じであるため、ダイナミクスとしては平衡状態と区別がつかず、明らかに熱浴のエントロピー生成は 0 である。いまは、定常状態を考えているために全系のエントロピー生成は熱浴のエントロピー生成に等しいので、4 状態モデルでも確かに有限の隠れたエントロピー生成が存在している。

次に、直感的描像をこのモデルに当てはめる。3.2 節でこのモデルを導入した時のように、基底状態と励起状態のエネルギー差は左右で等しく、温度差のみによって遷移確率のアンバランス $W_{L\uparrow}/W_{L\downarrow} \neq W_{R\uparrow}/W_{R\downarrow}$ が生み出されている状況を考える。すると、定常的な流れは明らかに温度が高い側で基底状態から励起状態へ、温度の低い側で励起状態から基底状態へと流れるので、高温側で吸熱・低温側で放熱が起こる結果高温側から低温側へと熱が輸送されているとみなすことができる。

離散状態のモデルにおける隠れたエントロピー生成の性質は、[23] において詳しく研究されている。論文中では明示的に仮定されていないが、さきほどと同じく $\Gamma = \Gamma^*$ の仮定の下で隠れたエントロピー生成が非負であることが Jensen の不等式を用いて示されている。すなわち、4 状態モデルにおいて正の隠れたエントロピー生成が存在していたのはその特殊な例であったと理解できる。

4.5 単一熱浴系の隠れたエントロピー生成

3.3 節で述べたように、われわれは温度の非一様性が隠れたエントロピー生成が生じる本質的な要因ではないことを明らかにするために 2 自由度からなる Langevin 方程式を導入した。そこで、次はこのモデルで隠れたエントロピー生成が現れることを確かめる。

*7 この仮定は本質的である。例えば、調和振動子が単振動している状況を考えると q, p で張られる相空間中では一方向の定常的な流れが生じているが、熱浴と接触していないので熱浴のエントロピー生成は当然 0 である。一般に時間反転反対称な変数がある場合には、相空間中で定常流が生じているからといって熱浴のエントロピー生成が有限であるとは限らない。

まず、それぞれの階層における熱浴のエントロピー生成の表式を求める。詳細な自由度を含む階層・粗視化された階層における確率過程を記述する Langevin 方程式はそれぞれ

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = F_x(\hat{x}_t, \hat{y}_t) + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(x)}, \quad \gamma \dot{\hat{y}}_t = F_y(\hat{x}_t, \hat{y}_t) + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(y)}, \quad (4.23)$$

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} [T \ln Z(\hat{x}_t)] + F_V(\hat{x}_t) + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t, \quad (4.24)$$

であった。Overdamped Langevin 方程式における熱浴のエントロピー生成の表式 (4.15)(を 2 自由度に拡張したもの) を用いると、それぞれの階層における熱浴のエントロピー生成率の表式は

$$\hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{y}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{y}_{t+dt}), \lambda(t)) = \frac{1}{T} \begin{pmatrix} F_x(\hat{x}_t, \hat{y}_t) \\ F_y(\hat{x}_t, \hat{y}_t) \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \dot{\hat{x}}_t \\ \dot{\hat{y}}_t \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

$$\hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} [T \ln Z(\hat{x}_t)] + F_V(\hat{x}_t) \right\} \circ \dot{\hat{x}}_t \quad (4.26)$$

と得られる。

次に、詳細な自由度を含む階層における熱浴のエントロピー生成率の期待値を η の最低次で評価する。粒子に働く力をスカラーポテンシャル $U(X, Y; \eta)$ とベクトルポテンシャル $V_z(X, Y; \eta)$ で表してから期待値をとると、熱浴のエントロピー生成率は

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{y}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{y}_{t+dt}), \lambda(t)) \rangle &= \left\langle \frac{1}{T} \begin{pmatrix} -\partial_{\hat{x}_t} U - \partial_{\hat{y}_t} V_z \\ -\partial_{\hat{y}_t} U + \partial_{\hat{x}_t} V_z \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \dot{\hat{x}}_t \\ \dot{\hat{y}}_t \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{T} \left\langle \left(\frac{d}{dt} - \frac{\partial}{\partial t} \right) U \right\rangle + \left\langle \frac{1}{\gamma T} \begin{pmatrix} -\partial_{\hat{y}_t} V_z \\ +\partial_{\hat{x}_t} V_z \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} -\partial_{\hat{x}_t} U - \partial_{\hat{y}_t} V_z + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(x)} \\ -\partial_{\hat{y}_t} U + \partial_{\hat{x}_t} V_z + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(y)} \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= -\left\langle \left(\frac{d}{dt} - \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{U}{T} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{\gamma T} \begin{pmatrix} -\partial_{\hat{y}_t} V_z \\ +\partial_{\hat{x}_t} V_z \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} -\partial_{\hat{x}_t} U - \partial_{\hat{y}_t} V_z \\ -\partial_{\hat{y}_t} U + \partial_{\hat{x}_t} V_z \end{pmatrix} \right\rangle \quad (4.27) \end{aligned}$$

と書き換えられる。いま、 $U(\hat{x}_t, \hat{y}_t; \eta)$, $V_z(\hat{x}_t, \hat{y}_t; \eta)$ の引数は適宜省いて、偏微分は ∂ の記号によって表した。また、最終行に変形する部分では Itô 公式により、

$$\left\langle -\frac{\partial V_z}{\partial \hat{y}_t} \circ \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(x)} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial V_z}{\partial \hat{x}_t} \circ \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t^{(y)} \right\rangle = \left\langle -\gamma T \frac{\partial^2 V_z}{\partial \hat{x}_t \partial \hat{y}_t} \right\rangle + \left\langle \gamma T \frac{\partial^2 V_z}{\partial \hat{y}_t \partial \hat{x}_t} \right\rangle = 0 \quad (4.28)$$

であることを使った。 η の最低次で評価するために、それぞれの項を $M^{(0)}[P(X_t); t \gg \tau_Y](X, Y)$ で平均をとると、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{U}{T} \right) \right\rangle &\simeq \int dX dY \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{U(X, Y; \eta)}{T} \right) P(X_t = X) \frac{\exp(-U(X, Y; \eta)/T)}{Z(X)} \\ &= \int dX dY P(X_t = X) \frac{-1}{Z(X)} \frac{\partial}{\partial t} \exp(-U(X, Y; \eta)/T) \\ &= \left\langle -\frac{\partial}{\partial t} \ln Z(\hat{x}_t) \right\rangle = \left\langle -\frac{d}{dt} \ln Z(\hat{x}_t) + \dot{\hat{x}}_t \circ \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} \ln Z(\hat{x}_t) \right\rangle \quad (4.29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{y}_t} \frac{\partial U}{\partial \hat{x}_t} - \frac{\partial V_z}{\partial \hat{x}_t} \frac{\partial U}{\partial \hat{y}_t} \right) \right\rangle \simeq \frac{1}{T} \int dXdY \left(\frac{\partial V_z}{\partial Y} \frac{\partial U}{\partial X} - \frac{\partial V_z}{\partial X} \frac{\partial U}{\partial Y} \right) P(X_t = X) \frac{\exp(-U/T)}{Z(X)} \\
&= \int dXdY \frac{P(X_t = X)}{Z(X)} \left(-\frac{\partial V_z}{\partial Y} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial V_z}{\partial X} \frac{\partial}{\partial Y} \right) \exp(-U/T) \\
&= \int dXdY \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{P(X_t = X)}{Z(X)} \frac{\partial V_z}{\partial Y} \right) - \frac{P(X_t = X)}{Z(X)} \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial V_z}{\partial X} \right] \exp(-U/T) \\
&= \int dX Z(X) \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{P(X_t = X)}{Z(X)} \right) \int dY \frac{\partial V_z}{\partial Y} \frac{\exp(-U/T)}{Z(X)} \\
&= - \int dX \left(\frac{\partial P(X_t = X)}{\partial X} - \frac{\partial \ln Z(X)}{\partial X} P(X_t = X) \right) F_V(X) \\
&= \left\langle \frac{\partial F_V(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + \frac{\partial \ln Z(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} F_V(\hat{x}_t) \right\rangle = \left\langle \gamma \dot{\hat{x}}_t \circ F_V(\hat{x}_t) - [F_V(\hat{x}_t)]^2 \right\rangle \quad (4.30)
\end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned}
& \langle \hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{y}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{y}_{t+dt}), \lambda(t)) \rangle = -\frac{d}{dt} \left\langle \frac{U}{T} + \ln Z(\hat{x}_t) \right\rangle \\
&+ \left\langle \dot{\hat{x}}_t \circ \left[\frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} \ln Z(\hat{x}_t) + F_V(\hat{x}_t) \right] \right\rangle + \frac{1}{\gamma T} \left\langle \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{y}_t} - F_V(\hat{x}_t) \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle \quad (4.31)
\end{aligned}$$

となる。右辺2つめの期待値が粗視化された階層のエントロピー生成率 $\hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t))$ になっていることに注意。

このとき系のエントロピーは η の最低次で

$$\begin{aligned}
S[P(X_t, Y_t)] &\simeq - \int dXdY P(X_t = X) \frac{\exp(-U(X, Y; \eta)/T)}{Z(X)} \\
&\quad \left[\ln P(X_t = X) - \frac{U(X, Y; \eta)}{T} - \ln Z(X) \right] \\
&\simeq S[P(X_t)] + \left\langle \frac{U(\hat{x}_t, \hat{y}_t; \eta)}{T} + \ln Z(\hat{x}_t) \right\rangle \quad (4.32)
\end{aligned}$$

となるので、全系のエントロピー生成の間には

$$\begin{aligned}
& \left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right\rangle - \left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right\rangle \\
&= \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{\gamma T} \left\langle \left(\frac{\partial V_z(\hat{x}_t, \hat{y}_t; \eta)}{\partial \hat{y}_t} - F_V(\hat{x}_t) \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z(\hat{x}_t, \hat{y}_t; \eta)}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle \quad (4.33)
\end{aligned}$$

の差が生じている。 $F_V(X)$ の定義が $\frac{\partial V_z}{\partial Y}$ を Y について積分したものだっことを思い出すと、この差は $\frac{\partial V_z}{\partial Y}$ の分散と $\frac{\partial V_z}{\partial X}$ の自乗平均の形になっているので常に非負であることがわかる。これで、この2自由度からなる Langevin 方程式のモデルにおいても隠れたエントロピー生成は生じること、すなわち隠れたエントロピー生成が温度差がある系だけで現れるわけではないことが分かった。

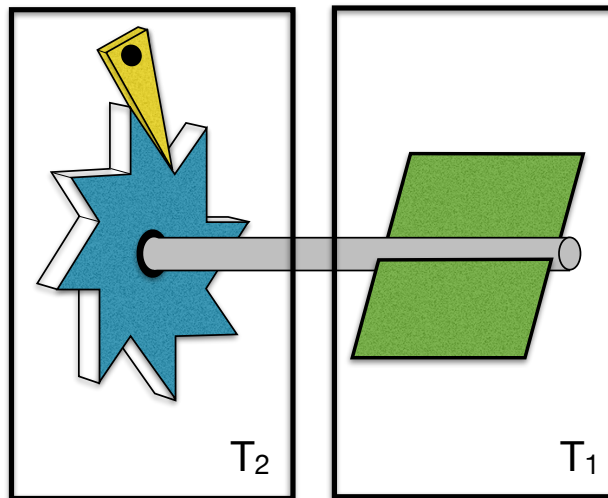


図 4.3 Feynman ratchet の模式図。羽根と爪車が同じ軸で回転する系。羽根と爪車はそれぞれ温度 T_1, T_2 の熱浴に接している。

4.6 熱機関の効率と隠れたエントロピー生成

隠れたエントロピー生成があるときに系の不可逆性を粗視化された記述では捉えきれないことは、ゆらぐ世界で機能する熱機関の効率を議論する上で問題を引き起こしてきた。その中でも有名なものが、Feynman ratchet として知られる装置に関する議論 [25, 26] である。Feynman ratchet は図 4.3 に示したような羽根と爪車とが同じ軸で回転するような系で、羽根と爪車はそれぞれ温度 T_1, T_2 の熱浴に接触している。温度が $T_1 > T_2$ であるとき、羽根が熱浴に接触していることで起こる軸の回転 Brown 運動は、爪の Brown 運動が比較的弱いために爪車の機構によって整流されて平均的に一方向の運動に変換される。そのため、軸に適当な負荷を加えておくことで Feynman ratchet は温度差から仕事を取り出す熱機関として働かせることができる。

Feynman は自身の教科書 [25] 中で、ratchet の熱機関としての効率を議論し、Carnot 効率が達成可能であると結論している。そこでの議論では、爪車がギア 1 つ分前後に回転する過程に着目して、順方向に回転するときには主に羽根由来の熱ゆらぎが働くと考えて、羽根側で $L\theta + \varepsilon$ の熱を吸収して ε のエネルギーを使って爪車の爪を持ち上げながら $L\theta$ の仕事を負荷に対して行い回転をするものと仮定している (持ち上がった爪のエネルギー ε は爪車側で熱として放出する)。逆に、逆方向に回転するときには爪由来の熱ゆらぎが ε の熱を供給することによって爪が持ち上がり、負荷からされる仕事 $L\theta$ とあわせて羽根側で合計 $L\theta + \varepsilon$ の熱を放出するものとした。Feynman は前述の仮定と整合するように順方向・逆方向に遷移する確率を $e^{-(L\theta+\varepsilon)/T_1}, e^{-\varepsilon/T_2}$ に比例すると見積もること、正味の回転がなくなる $e^{-(L\theta+\varepsilon)/T_1} = e^{-\varepsilon/T_2}$ のときにそれぞれの熱浴とやりとり

する熱の比が熱浴の温度の比と等しくなる

$$\frac{\mathcal{E}}{L\theta + \mathcal{E}} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.34)$$

ことをもって Carnot 効率が達成可能であると結論づけた。

Parrondo によって明らかにされたように [26]、Feynman による議論は系が2つの熱浴に同時に接触していることによって生じる熱流のエントロピー生成への寄与を数え落としたために、Carnot 効率が達成可能であるという誤った結論に到達してしまっている。Parrondo は Feynman ratchet を単純化した系を考察して、ratchet を構成するすべての物質が断熱材であり、ratchet の正味の回転がないような状況でも、力学的な自由度を介して高温の熱浴から低温の熱浴へと熱が流れることを明らかにした。すなわち、準静的過程においても全系のエントロピー生成が非負になるため Carnot 効率は達成され得ない。次に、なぜ Feynman が誤った結論に至ってしまったのかを、われわれの言葉で書き直す。Feynman が行った、順方向回転の際に羽根側で $L\theta + \mathcal{E}$ の熱を吸収して爪車側で \mathcal{E} の熱を放出するという評価は、遷移確率 $e^{-(L\theta+\mathcal{E})/T_1}, e^{-\mathcal{E}/T_2}$ の比から計算される熱浴のエントロピー生成と整合する (逆方向回転の場合も同じ)。したがって、Feynman が行った解析はギア1つ分の回転という粗視化された自由度のみに着目した確率過程においてゆるぐ世界の熱力学を議論して、全系のエントロピー生成が0であるという結論を得たことに対応する。そして、このとき Parrondo の議論は詳細な自由度まで含む記述の階層において、粗視化された階層では捉えられない隠れたエントロピー生成が存在していることを明らかにしたことに相当する。ここで、詳細な自由度とはギア1つ分に満たない爪車の微小な回転のゆらぎである。このように、隠れたエントロピー生成の引き起こす問題は Feynman ratchet のような歴史的な問題にも潜んでいたが、近年のゆらぎの定理の発展によってモデルによっては定量的な議論が可能になってきている。

Büttiker-Landauer モーターの系でも似た議論が行われているが、Feynman ratchet に比べるとより詳しい解析が行われている。まず、Feynman ratchet と同様に、Carnot 効率が達成可能であると主張する研究 [18] があるが、この研究では underdamped の記述の階層においてエントロピー生成の評価を誤っているために、隠れたエントロピー生成の寄与を取りこぼしてしまっていて、overdamped 階層における全系のエントロピー生成が正味の回転がなくなる (準静的過程に対応する) ときに0になることを見出したにすぎない。Overdamped の記述の階層では捉えられない隠れたエントロピー生成があることは、[22] において指摘されたが、特に温度分布が不連続な場合には粒子の質量 m を小さくしていく極限で underdamped 階層における全系のエントロピー生成が発散してしまうことが示された。この結果は数値計算でも確認された [29]。また、Feynman ratchet の場合とは異なり、定常状態における全系のエントロピー生成が有限であることだけでなく、隠れたエントロピー生成の厳密な表式 (4.22) が知られているため、熱機関を有限のスピードで動作させたときの効率の議論なども行われている [30]。

第5章

隠れたエントロピー生成に関するゆらぎの定理

この章では、物理系を記述する階層によってゆらぎの定理に現れる物理量が異なる値をとるという問題のうち、特に隠れたエントロピー生成の符号に着目した議論を行なう。隠れたエントロピー生成の正負は、全系のエントロピー生成が粗視化によって増えるか減るかに対応しているため、Büttiker-Landauer モーター [9, 10] のようなゆらぐ世界で働く熱機関の効率を議論する上で有用なだけでなく、不可逆性の起源のような統計物理学における根本的な問題にも関係してくる。以下では、詳細な自由度を含む確率過程から粗視化された自由度のみからなる確率過程が得られるという枠組みを一般的な形で記述して、われわれが発見した系や粗視化の詳細によらずに隠れたエントロピー生成が満たす関係式について述べる。また、隠れたエントロピー生成の符号を議論する上ではエントロピー生成の定義の微妙な点にまで注意を払う必要があるが、いくつかの研究では誤った定義から誤った結論を導いてしまっているため、それらの議論も紹介してその問題点を明らかにする。

出版論文: K. Kawaguchi and Y. Nakayama, *Phys. Rev. E* **88**, 022147 (2013).

5.1 定義

まず、詳細な自由度と粗視化された自由度とからなる系を確率過程によって記述する。系の粗視化された自由度を X 、詳細な自由度を Y と表す。一般に Γ と書いたときと同じく、 X, Y も多成分の変数でも構わない。その他の記法も Γ についてのものに従う。このとき、変数 $\Gamma = (X, Y)$ のしたがう確率過程を詳細な自由度まで含んだ階層における記述

とみなす。 (X, Y) のしたがう確率過程はすべての時刻の同時確率分布

$$P^{\lambda(t)}(X_{t_0}, Y_{t_0}, X_{t_1}, Y_{t_1}, \dots, X_{t_{N-1}}, Y_{t_{N-1}}, X_{t_N=t_F}, Y_{t_N=t_F}; P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})) \quad (5.1)$$

によって完全に特徴付けられる。簡単のため、 (X, Y) のしたがう確率過程は Markov 性を持つものと仮定して*1、初期時刻分布依存性を $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})$ と書いた。確率過程の重ね合わせの原理により、どのような $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})$ を用意しても遷移確率 $W^{\lambda(t)}(X_{t_1}, Y_{t_1}, \dots, X_{t_{N-1}}, Y_{t_{N-1}}, X_{t_N=t_F}, Y_{t_N=t_F} | X_{t_0}, Y_{t_0})$ の関数形は変わらない、すなわち遷移確率は $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})$ 依存性を持たない。

続いて、粗視化された階層における確率過程を導入する。粗視化された階層では X のみの確率過程が観察されると考えるので、 (X, Y) の確率過程から Y を消去することで目的の確率過程が得られる。具体的には、式 (5.1) を Y_{t_i} について積分して得られるすべての時刻の X_{t_i} の同時確率分布

$$\begin{aligned} & P^{\lambda(t)}(X_{t_0}, X_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F}; P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})) \\ &= \int dY_{t_0} dY_{t_1} \dots dY_{t_N} P^{\lambda(t)}(X_{t_0}, Y_{t_0}, X_{t_1}, Y_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F}, Y_{t_N=t_F}; P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})) \end{aligned} \quad (5.2)$$

によって特徴付けられる。粗視化された自由度 X の運動は一般には詳細な自由度 Y の運動にも影響されるので、粗視化された階層の確率過程も一般には $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})$ の影響を受けうる。また、粗視化された階層での遷移確率を考えると、遷移確率の定義より

$$\begin{aligned} W^{\lambda(t)}(X_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F} | X_{t_0}) &= \frac{P^{\lambda(t)}(X_{t_0}, X_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F})}{P^{\lambda(t)}(X_{t_0})} \\ &= \int dY_{t_0} dY_{t_1} \dots dY_{t_N} \frac{P^{\lambda(t)}(X_{t_0}, Y_{t_0}, X_{t_1}, Y_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F}, Y_{t_N=t_F}; P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0}))}{P^{\lambda(t)}(X_{t_0})} \\ &= \int dY_{t_0} dY_{t_1} \dots dY_{t_N} W^{\lambda(t)}(X_{t_1}, Y_{t_1}, \dots, X_{t_N=t_F}, Y_{t_N=t_F} | X_{t_0}, Y_{t_0}) P_{\text{init}}(Y_{t_0} | X_{t_0}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

と書き直せるので、遷移確率は $P_{\text{init}}(Y_{t_0} | X_{t_0})$ に依存する。

次に、ゆらぎの定理に現れる物理量を定義する。 (X, Y) に関する遷移確率と X に関する遷移確率それぞれから、式 (2.5) の定義にしたがって熱浴のエントロピー生成

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright (\hat{x}_{t_1}, \hat{y}_{t_1}) \triangleright \dots \triangleright (\hat{x}_{t_{N-1}}, \hat{y}_{t_{N-1}}) \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})), \quad (5.4)$$

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \hat{x}_{t_1} \triangleright \dots \triangleright \hat{x}_{t_{N-1}} \triangleright \hat{x}_{t_N}) \quad (5.5)$$

が導入される。1 体の確率分布からは、式 (2.1), (2.23) にしたがって系のエントロピー (の

*1 もちろん、この仮定を外して非 Markov な場合まで含むような枠組みを作ることではできると思われるが、われわれが現時点で興味を持っているモデルの範囲内ではこれで十分である

期待値) と系のゆらぐエントロピー

$$S[P^{\lambda(t)}(X_t, Y_t)] = - \int dX_t dY_t P^{\lambda(t)}(X_t, Y_t) \ln P^{\lambda(t)}(X_t, Y_t), \quad (5.6)$$

$$S[P^{\lambda(t)}(X_t)] = - \int dX_t P^{\lambda(t)}(X_t) \ln P^{\lambda(t)}(X_t), \quad (5.7)$$

$$\hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_t = \hat{x}_t, Y_t = \hat{y}_t)] = - \ln P^{\lambda(t)}(X_t = \hat{x}_t, Y_t = \hat{y}_t), \quad (5.8)$$

$$\hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_t = \hat{x}_t)] = - \ln P^{\lambda(t)}(X_t = \hat{x}_t) \quad (5.9)$$

が定義できる。また、これらを組み合わせることで全系のゆらぐエントロピー生成

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) &= \hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N})] \\ &- \hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0})] + \hat{\omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})), \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) &= \hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N})] - \hat{S}[P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0})] \\ &+ \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \end{aligned} \quad (5.11)$$

も得られる。いずれの量も、詳細な自由度を含む階層と粗視化した自由度のみからなる階層との両方で同じ記号を用いて定義したので、どちらの階層で定義される量かは指数で区別する。

5.2 それぞれの階層における積分型ゆらぎの定理

2つの階層においてゆらぎの定理に現れる物理量を定義したので、これらの量がそれぞれの階層で満たすゆらぎの定理について見る。とは言っても、説明すべきことは2.5.3節の一般論でほぼ尽きていて、あとはその一般論をそれぞれの階層に適用すれば良い。まず、詳細な自由度まで含む階層では全系のエントロピー生成が

$$\left\langle \exp \left[-\hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right] \right\rangle = 1 \quad (5.12)$$

という形の積分型ゆらぎの定理を満たす。証明は2.5.3で行なったのと同じようにできる。この積分型ゆらぎの定理よりただちに

$$\left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right\rangle \geq 0 \quad (5.13)$$

である。また、粗視化された自由度で記述される階層でも全系のエントロピー生成は積分型ゆらぎの定理

$$\left\langle \exp \left[-\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right] \right\rangle = 1 \quad (5.14)$$

を満たす。先ほどと同じ議論により

$$\left\langle \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right\rangle \geq 0 \quad (5.15)$$

がしたがう。

5.3 隠れたエントロピーに関する積分型ゆらぎの定理

さて、以上のように2つの階層に導入された全系のエントロピー生成は、積分型ゆらぎの定理 (5.12), (5.14) とそれに付随する第二法則的な不等式 (5.13), (5.15) を満たすことがわかった。しかし、これらの関係式は2つの量 $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N}))$, $\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N})$ 同士の関係については何も言っていない。例えば2つの量の間の大小関係を議論したい場合には、これらの積分型ゆらぎの定理や第二法則的な不等式だけでは不十分で、2つの階層の全系のエントロピー生成の差である隠れたエントロピー生成

$$\begin{aligned} & \hat{\Xi}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright (\hat{x}_{t_1}, \hat{y}_{t_1}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \\ &= \hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright (\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) - \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \hat{x}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

に関してどのような法則が成り立つのかを調べる必要がある。隠れたエントロピー生成とは、階層ごとに定義される全系のエントロピー生成の間に一般には差が生じることを念頭に置いて、その差に着目するために導入した量である。詳細な自由度を含む階層の方が全系のエントロピー生成が大きいつき、隠れたエントロピー生成は正になり、粗視化された自由度のみの階層の方が全系のエントロピー生成が大きいつき、隠れたエントロピー生成が負になるように符号を決めた。

隠れたエントロピー生成が、積分型ゆらぎの定理の形の等式を満たす可能性を検討するために $\left\langle \exp \left[-\hat{\Xi}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right] \right\rangle$ という量を積分型ゆらぎの定理の証明で行ったように変形する:

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left[-\hat{\Xi}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right] \right\rangle \\ &= \int d\hat{x} d\hat{y} \exp \left[-\hat{\Xi}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right] P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0}) \\ & \quad W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0}) \\ &= \int d\hat{x} d\hat{y} \frac{P^{\lambda(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N})}{P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0})} \\ & \quad \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^*, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*)}{W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0})} \\ & \quad \exp \left[\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right] P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0}) \\ & \quad W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_0}) \\ &= \int d\hat{x} W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\ & \quad \int d\hat{y}_{t_N} \left[\frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*)}{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*)} \right. \\ & \quad \left. P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}) \right]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

ただし、 $d\hat{\mathbf{x}} = d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_N}$, $d\hat{\mathbf{y}} = d\hat{y}_{t_0} \cdots d\hat{y}_{t_N}$. ところが、一般には $W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N})$ を \hat{y}_{t_N} について積分したものは $W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*)$ に等しくないので [cf. 式 (5.3)] これ以上計算を進めることができない。そこで、何らかの条件の下で隠れたエントロピー生成についての積分型ゆらぎの定理を導くことを目指すと、十分条件のひとつとして

$$P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}) = P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*) \quad (5.18)$$

がすぐに挙げられる。この条件の下では、 $W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^*, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N})$ の \hat{y}_{t_i} についての積分から $W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*)$ が得られて、あとは \hat{x}_{t_i} に関して積分することによって

$$\left\langle \exp \left[-\hat{\Xi}^{\lambda(t)} \left((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N}) \right) \right] \right\rangle = 1 \quad (5.19)$$

であることが証明できる。

この隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理 [式 (5.19)] が成り立っている時、指数関数の凸性からただちに、隠れたエントロピー生成の期待値が非負であること

$$\left\langle \hat{\Xi}^{\lambda(t)} \left((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N}) \right) \right\rangle \geq 0 \quad (5.20)$$

がしたがう。すなわち、詳細な自由度を含む階層における全系のエントロピー生成は、粗視化された自由度の階層における全系のエントロピー生成より、期待値の意味で小さくならない。この結果は、粗視化された自由度の時間発展のみしか測定できないような実験において有用である。何故なら、なんらかの方法で隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理 [式 (5.19)] が成り立つ条件が満たされていることを確かめられれば [例えば、式 (5.18) が満たされていることを確かめるのは、詳細な自由度を含む階層の時間発展すべてを測定するよりも容易である]、あとは全系のエントロピー生成を過小評価する可能性にだけ注意すればよいことになるからである。

5.3.1 式 (5.18) が満たされる状況

式 (5.18) がどのような状況において成り立つのか議論する。一見すると式 (5.18) は狭義ゆらぎの定理が成り立つための条件 (2.29)、特に操作をしたときの終状態と逆操作の始状態の間の条件と良く似た形をしている。しかし、隠れたエントロピー生成の積分型ゆらぎの定理では、逆操作の下でのエントロピー生成は考えないので、式 (5.18) は操作をしたときの終状態 (左辺) と粗視化階層における逆操作の下での遷移確率を測るときの始状態 (右辺) との間の関係と考えるべきである。この点に気をつけると、式 (5.18) が成り立つもっとも簡単な状況としては、

- 操作を終えたときの状態が平衡状態で、逆操作の下での粗視化された遷移確率の測定の初期状態を同じ平衡状態にとるとき
- 時間反転非対称な変数がなく ($\Gamma = \Gamma^*$)、逆操作の下での粗視化された遷移確率の測定の初期状態を順操作を終えた直後の状態にとるとき

という2種類の状況が挙げられて、このとき隠れたエントロピーの積分型ゆらぎの定理が成り立つことが分かる。

次に、時間反転反対称な変数があるために確率分布が時間反転対称でない場合を議論する。確率分布が時間反転非対称なときには、以上で挙げた方法では式 (5.18) を満たすことはできない。なぜなら、逆操作の下での粗視化された遷移確率の測定の初期状態を順操作を終えた直後の状態にとったとしても、そのとき成り立つ関係は

$$P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}) = P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}) \quad (5.21)$$

であって、式 (5.18) ではないからである。この問題を克服する方策のひとつとして、単に操作の直後に粗視化された遷移確率の測定を始めるのではなく操作の直後の状態に対してすべての時間反転反対称な変数を実際に反転させてから粗視化された遷移確率の測定を行なうという手順が考えられる。すべての時間反転反対称な変数を反転するという操作が可能であるかどうかは具体的な物理系の詳細に依存するが、粗視化した階層の立場で考えると観察できるのは粗視化された自由度だけであり詳細な自由度にアクセスしてそのすべてを反転するという操作は現実的ではない。つまり、粗視化した階層を念頭において隠れたエントロピー生成という量を見る以上、時間反転反対称な変数をすべて反転するという操作はできないものとするのが一つの考え方である。

時間反転反対称な変数を反転した状態を準備する難しさは、時間スケールの分離が起こっている場合にはさらに跳ね上がる。3章で見たように、遅い変数 X と速い変数 Y との間で時間スケールが大きく離れているときには、任意の確率分布を初期分布として用意したとしても、速い変数の緩和時間より長い時間スケール $t \gg \tau_y$ では確率分布の時間発展は slow manifold へと収束していく、という振る舞いが多い場合に見られる。例えば、3章で扱った例ではいずれも slow manifold は $\eta \rightarrow 0$ の極限で

$$W^{\lambda(t)}(X_t, Y_t) = W^{\lambda(t)}(X_t)P_{\text{st}}(Y_t | X_t; \lambda(t)) \quad (5.22)$$

という形をとっていた。このとき、操作をしたときの終状態は $P^{\lambda(t)}(X_{t_N})P_{\text{st}}(Y_{t_N} | X_{t_N}; \lambda(t_N))$ という形になるので、逆操作の始状態として $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0}) = P_{\text{init}}(X_{t_0})P_{\text{st}}(Y_{t_N}^* | X_{t_N}^*; \lambda(t_N))$ という分布 ($P_{\text{init}}(X_{t_0})$ は任意の分布) を用意すれば式 (5.18) を満たせるように見えるが、時間スケールが分離しているために用意した分布もただちに $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0}) = P_{\text{init}}(X_{t_0})P_{\text{st}}(Y_{t_N} | X_{t_N}; \lambda(t_N))$ という分布に緩和してしまう。すなわち、何らかの方法ですべての時間反転反対称な変数を反転するという操作ができたとしても、速い変数 Y が緩和する前に測定を始めない限り式 (5.18) の条件は満たせないということになる。

5.3.2 非物理的な全系のエントロピー生成

狭義ゆらぎの定理のときと同じように、非物理的なエントロピー生成 \mathfrak{Q} を考えると、対応する隠れたエントロピー生成は積分型ゆらぎの定理を式 (5.18) の条件なしにいつでも満たす。 \mathfrak{Q} は全系のエントロピー生成の $P^{\lambda(t)}(\Gamma_{t_N=t_F} = \hat{\gamma}_{t_N})$ を $P^{\lambda^\dagger(t)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_N}^*)$ で置き換えて定義された量であるために、式 (5.17) と同じ計算をしたときに $P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N})$ の代わりに $P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*)$ が現れて $\hat{y}_{t_N}^*$ についてそのまま積分できる。その結果、

$$\begin{aligned}
& \langle \exp [-\mathfrak{Q}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) + \mathfrak{Q}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N})] \rangle \\
&= \int d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_{N-1}} d\hat{x}_{t_N} d\hat{y}_{t_N} W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
& \quad \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*)}{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*)} \\
& \quad P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*) P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
&= \int d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_N} P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
&= 1
\end{aligned} \tag{5.23}$$

のように積分型ゆらぎの定理がいつでも満たされるが、この定義が物理的に妥当でないことは 2.5.2 節で議論した通りである。

5.3.3 時間反転をとらない熱浴のエントロピー生成

隠れたエントロピーの積分型ゆらぎの定理については、 \mathfrak{Q} 以外にも分布に関する条件なしで定理を満たす非物理的なエントロピー生成が存在する。そのひとつが、熱浴のエントロピー生成の定義 [式 (2.5)] の分母において変数の時間反転をとらない、という定義である。2.4 節で議論したように、この定義では物理的に妥当とは考えられないエントロピー生成の値が得られてしまうので、この定義が非物理的であることは明らかであると考えられるが、いくつかの研究 [23, 28] においてはこの定義を実際に用いて「エントロピー生成は粗視化によって常に減少する」という間違った結論を導いてしまっているため、改めてこの点に注意を払う必要性を述べた。

[23, 28] で展開されている議論は上記のように一般論の意味では正しくないが、変数がすべて時間反転対称 ($\Gamma = \Gamma^*$) である場合に限っては正当化されるので、以下にその導出

を示す。\$X = X^*, Y = Y^*\$ の仮定の下で式 (5.17) と同じ式変形をすると、

$$\begin{aligned}
& \left\langle \exp \left[-\hat{\Xi}^{\lambda(t)} \left((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N}) \right) \right] \right\rangle \\
&= \int d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_{N-1}} d\hat{x}_{t_N} d\hat{y}_{t_N} W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
& \quad \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N})}{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N})} \\
& \quad P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N} | X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}) P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
&= \int d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_{N-1}} d\hat{x}_{t_N} P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
& \quad \frac{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}; P_{\text{init}}(Y_{t_0} | X_{t_0}) = P^{\lambda(t)}(Y_{t_N} = Y_{t_0} | X_{t_N} = X_{t_0}))}{W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}; P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0}) = P^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_0}, Y_{t_0}))} \\
& \hspace{15em} (5.24)
\end{aligned}$$

となるので、\$P^{\lambda(t)}(Y_{t_N=t_F} = Y_{t_0} | X_{t_N=t_F} = X_{t_0}) = P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} | X_{t_0})\$ のとき

$$\begin{aligned}
&= \int d\hat{x}_{t_0} \cdots d\hat{x}_{t_N} P^{\lambda(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) W^{\lambda(t)}(X_{t_1} = \hat{x}_{t_1}, \cdots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}) \\
&= 1 \\
& \hspace{15em} (5.25)
\end{aligned}$$

となり、隠れたエントロピーに関するゆらぎの定理が成立する。時間スケールが分離しているとき、分布に関する条件は

$$P_{\text{st}}(Y_{t_N=t_F} = Y_{t_0} | X_{t_N=t_F} = X_{t_0}; \lambda(t_N)) = P_{\text{st}}(Y_{t_0} | X_{t_0}; (\lambda(t_N))^*) \quad (5.26)$$

と書き直せるので、外場が時間反転対称 (\$\lambda(t_N) = (\lambda(t_N))^*\$) のとき自動的に成り立ち、実質的に条件なしで積分型ゆらぎの定理が成立する。また Jensen の不等式より、詳細な自由度まで含んだ記述のエントロピー生成 \$\hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N}))\$ は、粗視化した自由度のみからなる記述のエントロピー生成 \$\hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N})\$ より小さくならないこと

$$\hat{\Omega}^{\lambda(t)}((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \geq \hat{\Omega}^{\lambda(t)}(\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \quad (5.27)$$

がすぐに分かるが、あくまで \$X = X^*, Y = Y^*\$ のときに限った証明であることに重ねて注意。

5.3.4 非物理的な粗視化階層の遷移確率

粗視化階層のエントロピー生成を定義する際に、非物理的な遷移確率を用いることによって、隠れたエントロピーのゆらぎの定理を常に満たす量を作ることができる。この事実に基づいて、われわれの結果 [31] が誤っているとする指摘を複数 [32, 33] 受けたので、彼らの議論が主張している内容とその問題点についてまとめておく。

彼らの議論では、粗視化された階層における全系のエントロピー生成として、詳細な自由度を含む階層におけるエントロピー生成の分母を積分したもの

$$\mathcal{P}^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}^*, \dots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}^*) = \int d\hat{y} P^{\lambda(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_N}) \\ W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^*, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_0}^*, \dots, X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_{N-1}}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*) \quad (5.28)$$

を使って、

$$\ln \frac{P^{\lambda(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}) W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}, \dots, X_{t_1} = \hat{x}_{t_1} | X_{t_0} = \hat{x}_{t_0})}{\mathcal{P}^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_0} = \hat{x}_{t_0}^*, \dots, X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_N}^*)} \quad (5.29)$$

という量を考える。比較のため、われわれの粗視化された階層における全系のエントロピー生成の分母を定義にしたがって書き下すと、

$$P^{\lambda(t)}(X_{t_N} = \hat{x}_{t_N}) W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_N} = \hat{x}_{t_0}^*, \dots, X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*) \\ = \int d\hat{y} P^{\lambda(t)}(X_{t_N} = \hat{x}_{t_N}) P^{\lambda^\dagger(t)}(Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*) \\ W^{\lambda^\dagger(t)}(X_{t_N=t_F} = \hat{x}_{t_0}^*, Y_{t_N=t_F} = \hat{y}_{t_0}^*, \dots, X_{t_1} = \hat{x}_{t_{N-1}}^*, Y_{t_1} = \hat{y}_{t_{N-1}}^* | X_{t_0} = \hat{x}_{t_N}^*, Y_{t_0} = \hat{y}_{t_N}^*) \quad (5.30)$$

となり、確かに $\mathcal{P}^{\lambda^\dagger(t)}$ は異なる定義になっていることが分かる。 $\mathcal{P}^{\lambda^\dagger(t)}$ は式 (5.17) の導出において、 $\hat{y}_{t_N}^*$ に関する積分を行なって出てくる量と等しいため、隠れたエントロピーの積分型ゆらぎの定理は常に満たされる、というのが [32, 33] で主張されていることである。

彼らの定式化の問題点は、 X のしたがう確率過程だけからは決まらない確率分布 (5.28) をエントロピー生成の定義に使ったことにある。われわれの定式化では、粗視化された階層における熱浴のエントロピー生成の定義は式 (5.3) で与えられる遷移確率を用いて行なっている。これらの遷移確率は、詳細な自由度を含む階層の同時確率分布から変数 Y を積分することで得られるので、式 (5.11) の粗視化された階層におけるエントロピー生成は X の同時確率分布だけから求められる量である。一方、式 (5.28) で与えられる確率分布は、遷移確率と終状態の確率分布の積に経路 $(\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \dots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})$ を決まったやり方で代入してから \hat{y}_{t_i} について積分した量であり、このような量は一般には X の同時確率分布だけからは決まらず、 X, Y の同時確率分布を知る必要がある*2。この点において、彼らのエントロピー生成の定義は粗視化された階層で定義されるものとして相応しくないとと言える。

*2 ちなみに、任意の初期分布 $P_{\text{init}}(X_{t_0}, Y_{t_0})$ を用意できるという立場をとると、式 (5.28) は X の同時確率分布のみから求めることができるが、その際には 5.3.1 節で議論した時間反転反対称な変数をすべて反転した初期状態を用意することが可能か、という点が再び問題になる。

5.4 Multibaker 写像系

隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理 [式 (5.19)] が成り立つとき、ただちに隠れたエントロピー生成が非負であることがしたがう。しかし、5.3 節で議論したように、このゆらぎの定理はいつでも成り立つわけではないため、隠れたエントロピー生成が負の値をとる余地は残されている。例えば、全系のエントロピー生成が 0 である可逆な系から粗視化によって不可逆な振る舞いが生じて全系のエントロピー生成が正になる、という状況では隠れたエントロピー生成は負になることが期待される。したがって、可逆な系から粗視化によって確率過程による記述が得られれば、積分型ゆらぎの定理と負の隠れたエントロピー生成との関係を議論することができる。

われわれは、Hamilton 系に限らず一般の可逆な力学系の範囲で、粗視化によって確率過程が得られるモデルを構築した。ここでいう可逆とは、変数のある初期条件 γ_0 に留意して時刻 t まで時間発展させたときの値が γ_t であるときに、初期条件を γ_t^* に準備して同じ時間 t だけ発展させたときの値が γ_0^* になる、という性質を言う。このモデルは multibaker 写像系 [34] に速度変数の自由度を加えたもので、系を記述する自由度は $R \in \mathbb{Z}, \mu \in [0, 1], \nu \in [0, 1], V \in \{+, -\}$ からなるものとする。時間発展は離散時間を考えて、写像

$$(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1}, V_{t+1}) = \begin{cases} (R_t - 1, 2\mu_t, \frac{1}{2}\nu_t, V_t) & (\mu < 1/2, V_t = +) \\ (R_t + 1, 2\mu_t - 1, \frac{1}{2}\nu_t + \frac{1}{2}, V_t) & (\mu \geq 1/2, V_t = +) \\ (R_t + 1, \frac{1}{2}\mu_t, 2\nu_t, V_t) & (\nu < 1/2, V_t = -) \\ (R_t - 1, \frac{1}{2}\mu_t + \frac{1}{2}, 2\nu_t - 1, V_t) & (\nu \geq 1/2, V_t = -) \end{cases} \quad (5.31)$$

で与える。この写像による時間発展の様子を模式的に示した図 5.1 を見ると、確かに可逆な写像になっていることが見てとれる。このダイナミクスを確率過程とみなして遷移確率を書き下すと、

$$W(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1}, V_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t, V_t) = \begin{cases} W^+(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t) & (V_t = V_{t+1} = +) \\ W^-(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t) & (V_t = V_{t+1} = -) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (5.32)$$

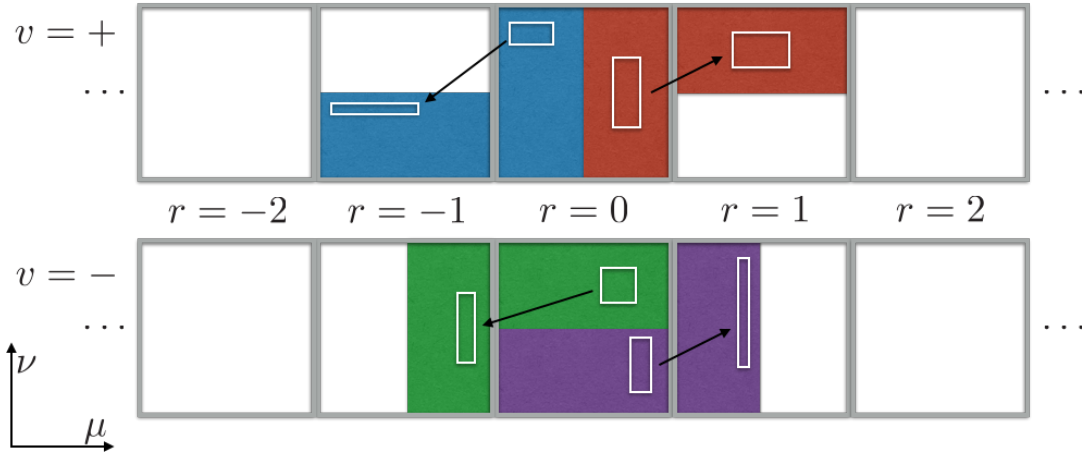


図 5.1 Multibaker 写像系の時間発展の模式図。灰色の箱が R の離散自由度を表し、箱の中の位置が μ, ν の連続自由度を表す。上段が $V = +$, 下段が $V = -$ に対応する。異なる色で示した領域は、式 (5.31) の異なる条件が適用される領域と、それぞれの領域が写像によって写される先。

となる。ただし、

$$\begin{aligned}
& W^+(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t) \\
& := \theta\left(\frac{1}{2} - \mu_t\right) \delta_{R_{t+1}+1, R_t} \delta(\mu_{t+1} - 2\mu_t) \delta\left(\nu_{t+1} - \frac{1}{2}\nu_t\right) \\
& + \theta\left(\mu_t - \frac{1}{2}\right) \delta_{R_{t+1}-1, R_t} \delta(\mu_{t+1} - 2\mu_t + 1) \delta\left(\nu_{t+1} - \frac{1}{2}\nu_t - \frac{1}{2}\right), \\
& W^-(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t) \\
& := \theta\left(\frac{1}{2} - \nu_t\right) \delta_{R_{t+1}-1, R_t} \delta\left(\mu_{t+1} - \frac{1}{2}\mu_t\right) \delta(\nu_{t+1} - 2\nu_t) \\
& + \theta\left(\nu_t - \frac{1}{2}\right) \delta_{R_{t+1}+1, R_t} \delta\left(\mu_{t+1} - \frac{1}{2}\mu_t - \frac{1}{2}\right) \delta(\nu_{t+1} - 2\nu_t + 1) \quad (5.33)
\end{aligned}$$

である (θ は Heaviside の階段関数)。写像 (5.31) が可逆である上に位相体積を保存することを反映して、遷移確率は時間反転対称性

$$\begin{aligned}
& W(R_{t+1} = \hat{r}_{t+1}, \mu_{t+1} = \hat{\mu}_{t+1}, \nu_{t+1} = \hat{\nu}_{t+1}, V_{t+1} = \hat{v}_{t+1} | R_t = \hat{r}_t, \mu_t = \hat{\mu}_t, \nu_t = \hat{\nu}_t, V_t = \hat{v}_t) \\
& = W(R_{t+1} = \hat{r}_t, \mu_{t+1} = \hat{\mu}_t, \nu_{t+1} = \hat{\nu}_t, V_{t+1} = -\hat{v}_t | R_t = \hat{r}_{t+1}, \mu_t = \hat{\mu}_{t+1}, \nu_t = \hat{\nu}_{t+1}, V_t = -\hat{v}_{t+1}) \quad (5.34)
\end{aligned}$$

を持つため、熱浴のエントロピー生成は 0 になる。また、位相体積が保存することから系のエントロピー変化も 0 になる。

それでは次に、粗視化された階層における確率過程を導く。粗視化された自由度としては R のみを選び、 μ, ν, V はすべて詳細な自由度として無視する。詳細な自由度を含む階層における記述が決定論であるために、特異摂動の方法では粗視化された階層における確率過程を導くことはできない。そこで、いまは初期状態について仮定を課すことによって粗視化された階層の確率過程を導く。具体的には、初期時刻における確率分布が μ, ν に

依存しないこと

$$P(\mu_{t_0}, \nu_{t_0} | R_{t_0}, v_{t_0}) = 1 \quad (5.35)$$

を仮定する。初期分布についてこの仮定を課すと、式 (5.33) にしたがう遷移の下では確率分布が $V = +$ については μ によらない形に、 $V = -$ については ν によらない形になる:

$$P(\mu_t, \nu_t | R_t, v_t = +) = P(\nu_t | R_t, v_t = +), \quad P(\mu_t, \nu_t | R_t, v_t = -) = P(\mu_t | R_t, v_t = -). \quad (5.36)$$

これら式を粗視化された階層における遷移確率の定義に代入すると、

$$\begin{aligned} W^+(R_{t+1} | R_t) &= \int d\mu_{t+1} d\nu_{t+1} d\mu_t d\nu_t W^+(R_{t+1}, \mu_{t+1}, \nu_{t+1} | R_t, \mu_t, \nu_t) P(\mu_t, \nu_t, + | R_t) \\ &= \int d\mu_t d\nu_t \left[\delta_{R_{t+1}+1, R_t} \theta\left(\frac{1}{2} - \mu_t\right) + \delta_{R_{t+1}-1, R_t} \theta\left(\mu_t - \frac{1}{2}\right) \right] P(\nu_t, + | R_t) \\ &= \frac{1}{2} (\delta_{R_{t+1}+1, R_t} + \delta_{R_{t+1}-1, R_t}) P(+ | R_t) \\ W^-(R_{t+1} | R_t) &= \dots = \frac{1}{2} (\delta_{R_{t+1}+1, R_t} + \delta_{R_{t+1}-1, R_t}) P(- | R_t) \end{aligned} \quad (5.37)$$

より遷移確率 $W(R_{t+1} | R_t) = \frac{1}{2} (\delta_{R_{t+1}+1, R_t} + \delta_{R_{t+1}-1, R_t})$ が得られて、粗視化された階層における確率過程は単なるランダムウォークになることがわかる。したがって、粗視化した階層では一般には全系のエントロピー生成は正になる。

このように速度変数の自由度を加えた multibaker 写像系では、全系のエントロピー生成が詳細な自由度を含む記述の階層で 0、粗視化された記述の階層では一般には正の値をとる、すなわち隠れたエントロピー生成は負であり積分型ゆらぎの定理は成り立ち得ない。隠れたエントロピー生成の積分型ゆらぎの定理が成り立たなくなるメカニズムは次にように理解できる。まず、 $V = +$ のときには写像によって確率分布は μ 方向に引き伸ばされて ν 方向に折りたたまれる。時間発展を続けると、確率分布は ν 方向に複雑に折りたたまれた構造をとる。一方、 $V = -$ の場合には μ と ν の役割が完全に逆転して、確率分布は μ 方向に複雑に折りたたまれる。つまり、 V の符号によって確率分布の折りたたまれる向きが異なるため一般の場合には、詳細な自由度に関する確率分布は時間反転に対して非対称になる:

$$P(\mu_t = \hat{m}_t, \nu_t = \hat{n}_t, V_t = \hat{v}_t | R_t = \hat{r}_t) \neq P(\mu_t = \hat{m}_t, \nu_t = \hat{n}_t, V_t = -\hat{v}_t | R_t = \hat{r}_t). \quad (5.38)$$

この非対称性は明らかに式 (5.18) を破っており、このことが隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理が成り立たない原因になっている。

5.5 Spinney らのモデル

Multibaker 写像系は、可逆な決定論にしたがう記述から粗視化によって確率過程の記述が得られるというモデルであったが、詳細な自由度を含む記述が確率過程で与えられる

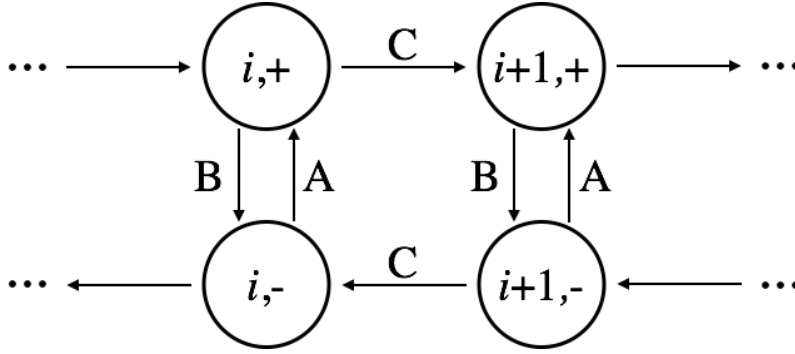


図 5.2 Spinney らのモデル: 位置に相当する自由度 i (水平方向) と、速度に相当する自由度 v (垂直方向) とからなる離散変数モデル。遷移確率の大きさを、 A, B, C で表す。

場合にも負の隠れたエントロピー生成は現われ得る。この節では、Spinney らによって導入された速度自由度を含む離散モデル [35] における隠れたエントロピー生成を議論する。

Spinney らのモデルは、整数値をとる位置に相当する自由度 i と、正負の二値をとる速度に相当する自由度 v で記述される。速度 v はその符号によって、 $v = +$ のときには i は増加する方向にのみ、 $v = -$ のときには i は減少する方向にのみ変化する、という形で位置 i の時間発展に影響を及ぼす。具体的には、1 ステップあたりの遷移確率を図 5.2 に示したように

$$\begin{aligned}
 W(i_{t+1} = i, v_{t+1} = + | i_t = i, v_t = -) &= A, \\
 W(i_{t+1} = i, v_{t+1} = - | i_t = i, v_t = +) &= B, \\
 W(i_{t+1} = i + 1, v_{t+1} = + | i_t = i, v_t = +) &= C, \\
 W(i_{t+1} = i - 1, v_{t+1} = - | i_t = i, v_t = -) &= C,
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

と定める。ただし、オリジナルのモデルでは時間が連続の Markov jump 過程としてモデル化されているが、ここでは負の隠れたエントロピー生成の議論を曖昧さなく行える離散時間の Markov chain 過程を考える。

次に、定常状態から 1 ステップ時間発展するときの粗視化された階層における遷移確率を導く*³。定常分布は (適切な境界条件の下で)

$$P_{\text{st}}(i, v = +) = C \frac{A}{A + B}, \quad P_{\text{st}}(i, v = -) = C \frac{B}{A + B}, \tag{5.40}$$

と与えられる。 C は i 方向の規格化定数である。粗視化された自由度として i をとって、 v を詳細な自由度として消去すると、粗視化された記述の階層における遷移確率の定義

*³ 一般の N ステップの時間発展は、粗視化した階層における確率過程が非 Markov 的になってしまうので今は扱わない。

[式 (5.3)] より、1 ステップの遷移確率が

$$\begin{aligned} W(i_{t+1} = i + 1 | i_t = i) &= W(i_{t+1} = i + 1, v_{t+1} = + | i_t = i, v_t = +) \frac{A}{A+B} = \frac{AC}{A+B}, \\ W(i_{t+1} = i - 1 | i_t = i) &= W(i_{t+1} = i - 1, v_{t+1} = - | i_t = i, v_t = -) \frac{B}{A+B} = \frac{BC}{A+B}, \end{aligned} \quad (5.41)$$

と求められる。

以上の遷移確率から、それぞれの階層において熱浴のエントロピー生成の期待値を求める。定常状態から1ステップ時間発展するときの、詳細な自由度を含む記述における熱浴のエントロピー生成の期待値は

$$\begin{aligned} &\langle \hat{\omega}((i_t, v_t) \triangleright (i_{t+1}, v_{t+1})) \rangle \\ &= \sum_{i,j,v,w} P_{\text{st}}(i, v) W(i_{t+1} = j, v_{t+1} = w | i_t = i, v_t = v) \ln \frac{W(i_{t+1} = j, v_{t+1} = w | i_t = i, v_t = v)}{W(i_{t+1} = i, v_{t+1} = v^* | i_t = j, v_t = w^*)} \\ &= \frac{A}{A+B} (1 - B - C) \ln \frac{1 - B - C}{1 - A - C} + \frac{B}{A+B} (1 - A - C) \ln \frac{1 - A - C}{1 - B - C} \\ &= \frac{A - B}{A+B} (1 - C) \ln \frac{1 - B - C}{1 - A - C} \geq 0, \end{aligned} \quad (5.42)$$

と求められる。変数の値が変化する遷移においては、熱浴のエントロピー生成は0であり、有限の寄与は変数の値が変化しない $i_{t+1} = i, v_{t+1} = v, i_t = i, v_t = v$ であるような“遷移”から生じること注意到。一方、粗視化された自由度の記述における熱浴のエントロピー生成の期待値は

$$\begin{aligned} \langle \hat{\omega}(i_t \triangleright i_{t+1}) \rangle &= \sum_{i,j} P_{\text{st}}(i) W(i_{t+1} = j, i_t = i) \ln \frac{W(i_{t+1} = j, i_t = i)}{W(i_{t+1} = j, i_t = i)} \\ &= \frac{AC}{A+B} \ln \frac{AC/(A+B)}{BC/(A+B)} + \frac{BC}{A+B} \ln \frac{BC/(A+B)}{AC/(A+B)} = C \frac{A-B}{A+B} \ln \frac{A}{B} \end{aligned} \quad (5.43)$$

と書き直せる。いまは定常状態を考えており、熱浴のエントロピー生成は全系のエントロピー生成に等しいので、隠れたエントロピー生成は

$$\langle \hat{\Xi}((i_t, v_t) \triangleright (i_{t+1}, v_{t+1})) \rangle = \frac{A-B}{A+B} \left[(1-C) \ln \frac{1-B-C}{1-A-C} + C \ln \frac{A}{B} \right] \quad (5.44)$$

という表式で与えられて、その値は非負・負どちらの値もとる。例えば、 $A = 1/4, B = 1/5, C = 1/2$ のとき隠れたエントロピー生成は

$$\langle \hat{\Xi}((i_t, v_t) \triangleright (i_{t+1}, v_{t+1})) \rangle = \frac{1}{2} \ln \frac{6}{5} - \frac{1}{2} \ln \frac{5}{4} = \frac{1}{2} \ln \frac{24}{25} < 0 \quad (5.45)$$

のように確かに負であり、確率分布の対称性が回復して隠れたエントロピー生成に関するゆらぎの定理が成り立つ $A = B$ のときには $\langle \hat{\Xi}((i_t, v_t) \triangleright (i_{t+1}, v_{t+1})) \rangle = 0$ である。

5.6 まとめ

われわれは、異なる記述の階層における全系のエントロピー生成同士の大小関係について大きな制約を課す、隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理を導いた。式 (5.18) の条件が満たされている場合には、このゆらぎの定理が成り立つため、詳細な自由度を含む記述の階層における全系のエントロピー生成は粗視化された記述の階層におけるものより常に大きく (あるいは等しく) なる。一方で、このゆらぎの定理が成り立たない重要な状況として、可逆な系の粗視化によって不可逆性が生じる場合がある。われわれは、速度自由度を加えることで時間発展を可逆にした multibaker 写像のモデルを用いて、隠れたエントロピー生成に関するゆらぎの定理が破れていること、そのとき式 (5.18) が満たされていないことを確かめた。

第 6 章

定常状態熱力学がもたらす不変性

平衡系においては全系のエントロピー生成が不変に保たれることで、ゆらぎの定理やそこから導かれる不等式は記述の階層が異なっても同じ関係を与えることが保証されていた。しかし、非平衡系においては全系のエントロピー生成の不変性はもはや成り立つとは限らないため、これらの関係式は記述の階層に応じて異なる意味を持つ。このことが問題となる代表例がゆらぐ世界で働く熱機関の効率の議論で、そこではどの記述の階層にもとづいて議論を行うかに応じて、Carnot 効率が達成可能か否かについて異なった結論に至ってしまった。

この章では、非平衡系において系の不可逆性が記述の階層に依存しない形で記述される可能性について述べる。このとき重要な役割を果たすのが、熱力学の枠組みを平衡系から非平衡定常状態へと拡張する試み、定常状態熱力学である。過剰エントロピー生成という定常状態熱力学において導入される量に着目することによって、異なる記述の階層の間で不変に保たれるエントロピー的な量を構築できる。平衡系においては過剰エントロピー生成は熱浴のエントロピー生成に一致するので、この結果は平衡系における全系のエントロピー生成の不変性を一般の場合に拡張したものとみなすことができる。

出版論文: Y. Nakayama and K. Kawaguchi, *Phys. Rev. E* **91**, 012115 (2015).

6.1 不変量を探す動機付け

この章では、系の不可逆性を特徴付けるような量で異なる記述の階層で不変に保たれるものを探す。平衡系においては、全系のエントロピー生成がその役割を果たしており、熱浴のエントロピー生成や系のエントロピーが記述の階層に依存した値をとる、という問題は、単に不変に保たれている量をその内訳にどのように割り振るかというだけのことであ

ると理解できた。ところが、4章で見たように一般の非平衡系においては全系のエントロピー生成はもはや不変に保たれるとは限らない。そのため、同じような議論を展開するためには、あらたに異なる記述の階層の間で不変に保たれる物理量を探す必要がある。われわれは定常状態熱力学と呼ばれる枠組みを用いてこの問題に取り組む。

6.2 定常状態熱力学の根底をなすアイディア

定常状態熱力学は、従来は平衡状態とその間の遷移に限定されていた熱力学の枠組みを、流れはあるが時間変化しない非平衡定常状態とその間の遷移に拡張しようとする(未完成の)試みである。ひとことに熱力学の枠組みといっても様々な側面があるが、特に Clausius 不等式すなわち熱力学第二法則に着目するものを定常状態熱力学と呼ぶことが多い。

1.1 節で述べたように、Clausius 不等式にはその等号が達成されるときに熱 $Q^{(i)}$ と熱浴の温度 $T^{(i)}$ の測定のみから系のエントロピー変化 ΔS を求めるという役割と、系のエントロピー変化の下限を $-\sum_i Q^{(i)}/T^{(i)}$ が与えるという不可逆性を記述する役割がある。ここで、着目系が複数の熱浴と接触する場合を念頭において熱浴を区別する添え字 (i) を熱と熱浴の温度につけた。これらの Clausius 不等式に関する枠組みを素朴に非平衡定常状態に当てはめると望ましい結果が得られないことはすぐにわかる。まず、Clausius 不等式の等号が成り立つためには系が平衡状態に近い必要があったが、非平衡定常状態では明らかにこの条件は破れていて等号は達成されない。また、形式的にこの条件を緩めて系の状態が非平衡定常状態に近いという条件に置き換えたとすると、非平衡定常状態においては定常的に熱が流れることでエントロピーを生じさせるために、無限に長い時間をかけて操作を行う準静的過程においては熱浴のエントロピー生成は発散してしまい系のエントロピー変化は物理的に意味のある形では決して得られない。そして、系のエントロピー変化の下限を与えるという役割も、下限が発散してしまう状況では不等式として無意味になるため果たせなくなってしまう。

これらの困難を回避するために提案されたのが過剰エントロピー生成のアイディアである。いま問題だったのは、非平衡定常状態においてはエントロピーが定常的に生成しているために、それらを時間的に足し上げてしまうと時間に比例した寄与が生じてしまい、特に準静的極限においては発散が起きてしまうということであった。そこで、熱浴のエントロピー生成のうち定常的に生成しているエントロピーを差し引くことによってこの発散を取り除き、過剰エントロピー生成(“熱浴の”とはわざわざ明示しない)という有限の寄与を得るというアイディアが提案された [36, 37]。われわれは、この過剰エントロピー生成に着目することで、記述の階層に依存せずに系の不可逆性を特徴付けられる可能性を探った。

6.3 過剰エントロピー生成の満たす関係式

過剰エントロピー生成のアイデアに基づいて何らかの有用な関係式を得ようとする試みは、ゆらぐ世界の熱力学の枠組みが整備されてから活発化した。2章で見たように、ゆらぐ世界の熱力学の枠内では熱力学第二法則に相当する不等式を導くことができるため、過剰エントロピー生成をゆらぐ世界の熱力学を用いて定式化すれば、同じような方法を用いてその量が Clausius 不等式に類似した関係式を満たすかどうかを調べることができる。これがその大きな要因であると考えられる。こう書くと、過剰エントロピー生成の満たす関係式を見つけることは単純であるかのように思えるが、具体的に何らかの法則を満たす量を探そうとすると一筋縄では行かないことが次第に明らかになっていった。過剰エントロピー生成の核心は、熱浴のエントロピー生成を定常的に生成している時間とともに発散する部分とそれ以外の過剰部分とに分けることにあるが、素朴なアイデアだけでは定常的なエントロピー生成をどのように特徴付けるべきかは一意に定まらない。極端に言うと、時間とともに発散しさえするならばどのような量をとっても構わない任意性が存在している。その結果として、過剰エントロピー生成としては互いに異なる値をとる複数の定義が提案されており、それぞれが異なる条件のもとで異なる形の関係式を満たすことが示されている。われわれは複数ある定義のうち、3つの定義について記述の階層に対する依存性を調べたので、それらの定義について以下で紹介する。

6.3.1 拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成

まず、もっとも素朴な定義である小松らによって導入された過剰エントロピー生成 [38] について述べる。もともとの定義は系のダイナミクスを記述する変数が非 Markov 的な確率過程にしたがう場合まで含んだものであったが、ここでは簡単のために Markov 的な確率過程を仮定する。3章で扱ったモデルは、すべて詳細な自由度を含む階層・粗視化された階層のどちらでも Markov 的になっているのでこれで十分である。彼らは熱浴で定常的に生成するエントロピーとして、各時刻 t におけるパラメータ $\lambda(t)$ の値に対応する非平衡定常状態 (平衡状態を含む) における熱浴のエントロピー生成の和をとった。式で表すと、時刻 t_0 から $t_N = t_F$ のあいだの定常エントロピー生成は

$$\omega_{\text{st}}^{\lambda(t)} = \sum_{i=0}^{N-1} \int d\hat{\gamma}_{t_i} d\hat{\gamma}_{t_{i+1}} \hat{\omega}^{\lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_i} \triangleright \hat{\gamma}_{t_{i+1}}) P_{\text{st}}(\hat{\gamma}_{t_i}, \lambda(t_i)) \quad (6.1)$$

と書ける。ただし、 $(\lambda(t_i))$ は操作を行うパラメータを $\lambda(t_i)$ の値にずっと固定しておくような操作を表す。過剰エントロピー生成は熱浴のエントロピー生成から定常エントロピー生成を差し引いたものであり

$$\hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}} \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \hat{\gamma}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_{N-1}} \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \omega_{\text{st}}^{\lambda(t)} \quad (6.2)$$

と導入される。

この過剰エントロピー生成は、系が非平衡定常状態から非平衡定常状態へと準静的な操作によって遷移するときに拡張 Clausius 関係式 [39]

$$S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda(t_N))] - S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda(t_0))] + \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right\rangle = R[\lambda(t)] \quad (6.3)$$

を満たす。いま、 S_{sym} は対称化 Shannon エントロピーと呼ばれる非平衡定常状態にある系のエントロピーで、通常の Shannon エントロピーとは少し異なる定義

$$S_{\text{sym}}[P(\Gamma)] := -\frac{1}{2} \int d\Gamma P(\Gamma) (\ln P(\Gamma) + \ln P(\Gamma^*)) \quad (6.4)$$

を用いる。 $R[\lambda(t)]$ は操作 $\lambda(t)$ のみで決まる拡張 Clausius 関係式の残差の項で、そのオーダーは

$$R[\lambda(t)] \sim \int_{\lambda(t_0)}^{\lambda(t_N)} d\lambda(t) [\epsilon(\lambda(t))]^2 \quad (6.5)$$

という積分で与えられる。ここで、 $\epsilon(\lambda(t))$ は $\lambda(t)$ に対応する非平衡定常状態の非平衡度であり、例えば温度勾配や非平衡外力の強さに比例する量である。

残差 $R[\lambda(t)]$ の大きさは拡張 Clausius 関係式が物理的に意味がある関係を与えるかどうかという点で本質的である。まず、 $\lambda(t)$ を平衡状態に対応する値に沿って変化させることを考えると、操作が準静的なので全系のエントロピー生成は自明に 0 である。次に、 $\lambda(t)$ に非平衡定常状態を実現させる値をとることも許すと、全系のエントロピー生成は一般には 0 ではなくなるが、全系のエントロピー生成が非負であることをあわせて考えると、 $\epsilon(\lambda(t))$ の典型的な値 ϵ が小さいとき全系のエントロピー生成は ϵ^2 に比例する。そのため、 $R[\lambda(t)]$ として $O(\epsilon^2)$ の誤差を許すのであれば、対称化 Shannon エントロピーを考えるまでもなく通常の系の Shannon エントロピーと過剰エントロピー生成に対して式 (6.3) の形の式はほぼ自明に成り立つ^{*1}。したがって、拡張 Clausius 関係式が自明でない物理的な意味を持つのは $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^3)$ となる場合である。

小松らは始状態と終状態の非平衡定常状態が与えられたときに、それらを結ぶ操作で $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^3)$ を達成することが一般に可能なことを示した。具体的には、 $\lambda(t)$ にパラメータ空間中でもっとも近い平衡状態に対応するパラメータを $\lambda_{\text{eq}}(t)$ と書くと、時刻 t_0 で $\lambda(t_0)$ であったパラメータをまず $\lambda_{\text{eq}}(t_0)$ まで変化させて、その後平衡状態に対応する値に沿って $\lambda_{\text{eq}}(t_N)$ まで変化させてから、最後にパラメータを $\lambda(t_N)$ にするという操作を考える。この操作に対して式 (6.5) を評価すると、

$$\begin{aligned} R[\lambda(t)] &\sim \int_{\lambda(t_0)}^{\lambda(t_N)} d\lambda(t) [\epsilon(\lambda(t))]^2 = \int_{\lambda(t_0)}^{\lambda_{\text{eq}}(t_0)} d\lambda(t) [\epsilon(\lambda(t))]^2 + \int_{\lambda_{\text{eq}}(t_0)}^{\lambda(t_N)} d\lambda(t) [\epsilon(\lambda(t))]^2 \\ &\sim [\epsilon(\lambda(t_0))]^3 + [\epsilon(\lambda(t_N))]^3 \sim \epsilon^3 \end{aligned} \quad (6.6)$$

であり、確かに $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^3)$ となる操作になっている。

^{*1} 過剰エントロピー生成を考えずに単に全系のエントロピー生成を考えると、 ϵ^2 に比例することは変わらないがその係数が時間に比例して増加していつてしまうため、微小な寄与に留まるかどうかは場合によってしまう。Shannon エントロピーと過剰エントロピー生成の和であれば、 ϵ^2 に比例する項の係数は操作にかける時間に依存しないので、その寄与は ϵ が小さくさえあれば微量に留まる。

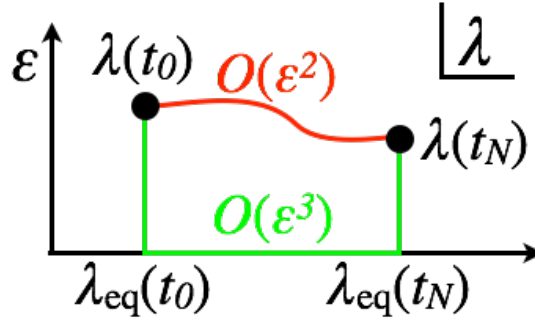


図 6.1 $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^3)$ を実現する操作と、 $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^2)$ になってしまう操作の模式図。操作パラメータ λ が変化する本来は高次元の空間を、非平衡度 $\epsilon(\lambda)$ が変化する方向・しない方向をそれぞれ縦軸と横軸に代表させて表している。 $\lambda(t_0)$ から非平衡度が有限のまま $\lambda(t_N)$ に至る経路 (赤線) では $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^2)$ になってしまうが、非平衡度を一度 0 にする $\lambda(t_0) \rightarrow \lambda_{\text{eq}}(t_0) \rightarrow \lambda_{\text{eq}}(t_N) \rightarrow \lambda(t_N)$ という経路 (緑線) をとることで $R[\lambda(t)] = O(\epsilon^3)$ とできる。

この操作 $\lambda(t)$ を用いることによって、拡張 Clausius 関係式は任意の非平衡定常状態間の対称化 Shannon エントロピーの差を $O(\epsilon^3)$ の誤差で決めることができる。すなわち、拡張 Clausius 関係式は $O(\epsilon^3)$ という誤差を伴ってはいるものの、1.1 節で述べた平衡熱力学において Clausius 不等式が果たしている系のエントロピー差を熱と温度の測定から求めるという役割を非平衡定常状態に対しても実現している。

6.3.2 波多野-佐々過剰エントロピー生成

次に、過剰エントロピー生成の中で最初に定式化された波多野と佐々による定義 [40] について説明する。彼らは overdamped Langevin 方程式で系が記述される場合について、定常確率分布 $P_{\text{st}}(\Gamma_t; \lambda(t))$ を用いて過剰エントロピー生成を

$$\begin{aligned} \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) &:= \ln P_{\text{st}}(\Gamma_{t_N} = \hat{\gamma}_{t_N}; \lambda(t_N)) - \ln P_{\text{st}}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}; \lambda(t_0)) \\ &\quad - \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(\Gamma_t = \hat{\gamma}_t; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \end{aligned} \quad (6.7)$$

と導入した。この波多野-佐々過剰エントロピー生成は、波多野-佐々不等式

$$S[P(\Gamma_{t_N})] - S[P(\Gamma_{t_0})] + \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right\rangle \geq 0 \quad (6.8)$$

を満たす。のちに波多野-佐々過剰エントロピー生成は一般の Markov 的な時間発展をする確率過程*2に対しても

$$\hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) := \sum_{i=0}^{N-1} \ln \frac{P_{\text{st}}(\hat{\gamma}_{t_{i+1}}; \lambda(t_{i+1}))}{P_{\text{st}}(\hat{\gamma}_{t_i}; \lambda(t_{i+1}))} \quad (6.9)$$

*2 ただし、遷移確率 $W^{\lambda(t)}(\Gamma_{t+\Delta t} | \Gamma_t)$ の $\lambda(t)$ 依存性は 2.3 節で議論した例のように t から $t + \Delta t$ の間のどこかの時刻の $\lambda(t)$ の値で代表できるものとする。

のように拡張できることが示された [35]。このとき式 (6.8) は同じ形のままだに保たれる。式 (6.8) の証明は、系のゆらぐエントロピーとゆらぐ過剰エントロピー生成の和

$$\hat{S}(P(\Gamma_{t_N} = \hat{\gamma}_{t_N})) - \hat{S}(P(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})) + \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \quad (6.10)$$

に関する積分型ゆらぎの定理

$$\left\langle e^{-\left[\hat{S}(P(\Gamma_{t_N} = \hat{\gamma}_{t_N})) - \hat{S}(P(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0})) + \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})\right]} \right\rangle = 1 \quad (6.11)$$

から行える。ゆらぎの定理の証明は、代入して整理して順番に積分していくだけなので省略する。

波多野-佐々不等式 [式 (6.8)] は、準静的操作において $R[\lambda(t)]$ のような残差の項なしに等号が成り立つ、非準静的操作に対しても不等号が成り立つ、という点で拡張 Clausius 関係式と比べて有用なように見えるが、系を記述する変数が時間反転対称でない場合には定義の妥当性に関わる微妙な問題があることが知られている [35]。ここで問題になるのは定常エントロピー生成

$$\hat{\omega}_{\text{st}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) := \hat{\omega}^{\lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) - \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \quad (6.12)$$

の正値性である。系を記述する確率過程の変数が時間反転対称 $\Gamma = \Gamma^*$ の場合には、定常エントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理 $\left\langle \exp\left(-\hat{\omega}_{\text{st}}^{\text{HS}, \lambda(t_i)}(\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N})\right) \right\rangle = 1$ から定常エントロピー生成が非負であることが示されるが、変数が時間反転対称と限らない場合にはそもそも積分型ゆらぎの定理が一般には成り立たないため、定常エントロピー生成が負になる可能性がある。定常エントロピー生成が負になってしまうと、定常的に生じているエントロピーという物理的描像と整合しないだけでなく、式 (6.8) が全系のエントロピー生成に関する第二法則より弱くなってしまう。Spinney らは定常エントロピー生成を常に非負にするような過剰エントロピー生成の定義が存在することも示したが、その定義に対しては式 (6.8) が成り立つとは限らなくなってしまうため [35] 根本的な問題の解決は得られていない。

6.3.3 Maes-Netočný によって導入された過剰エントロピー生成

Maes と Netočný は、小松らが定常エントロピー生成としてパラメータ $\lambda(t)$ の値に対応する非平衡定常状態で生じるエントロピーをとったのとは対照的に、時刻 t における確率分布 $P(\Gamma_t)$ に対応する非平衡定常状態におけるエントロピー生成に着目した定式化を行った [41]。彼らは overdamped Langevin 方程式

$$\gamma \dot{\hat{x}}_t = f(\hat{x}_t) - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} + \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}_t \quad (6.13)$$

で系のしたがう確率過程が記述されるときに、時刻 t における確率分布 $P(X_t)$ を定常状態にするようなポテンシャル U_{st} の下での熱浴のエントロピー生成率を定常エントロピー

生成率として定義した。

$$\sigma_{\text{st}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda^-(t)] = \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, U_{\text{st}}[P(X_t); \lambda^-(t)], \lambda^-(t)) \rangle. \quad (6.14)$$

ただし、 $\lambda^-(t)$ はポテンシャル U を除いた操作のためのパラメータを表す。定常エントロピー生成率をこのように定義したときの過剰エントロピー生成率、

$$\sigma_{\text{ex}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda(t)] = \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) \rangle - \sigma_{\text{st}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda^-(t)] \quad (6.15)$$

は、不等式

$$S[P(X_{t_N})] - S[P(X_{t_0})] + \int_{t_0}^{t_N} \sigma_{\text{ex}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda(t)] dt \geq 0 \quad (6.16)$$

を満たす。

不等式 (6.16) が成り立つ背後には、全系のエントロピー生成率が U_{st} において最小値をとるというある種の変分原理がある [41]。そのことを見るために、全系のエントロピー生成率を

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) \rangle &:= \frac{dS[P(X_t)]}{dt} + \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) \rangle \\ &= - \int dX \frac{dP(X_t)}{dt} \ln P(X_t) \Big|_{X_t=X} + \left\langle \frac{1}{T} \left(f(\hat{x}_t) - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right) \circ \dot{\hat{x}}_t \right\rangle \\ &= \int dX \frac{\partial J(X)}{\partial X} \ln P(X) + \left\langle \frac{1}{\gamma T} \left(f(\hat{x}_t) - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \hat{x}_t} \left(f(\hat{x}_t) - \frac{\partial U(\hat{x}_t)}{\partial \hat{x}_t} \right) \right\rangle \\ &= \int dX \left\{ -\frac{J(X)}{P(X)} \frac{\partial P(X)}{\partial X} + \frac{1}{T} \left(f(X) - \frac{\partial U(X)}{\partial X} \right) \left[\frac{1}{\gamma} \left(f(X) - \frac{\partial U(X)}{\partial X} \right) P(X) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(X)}{\partial X} \right] \right\} \\ &= \frac{\gamma}{T} \int dX \frac{J(X)^2}{P(X)} \end{aligned} \quad (6.17)$$

のように $P(X_t)$ と $\lambda(t)$ の汎関数の形で書き直す。ここで、

$$J(X) = \frac{1}{\gamma} \left[f(X) - \frac{\partial U(X)}{\partial X} \right] P(X) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(X)}{\partial X}$$

は Langevin 方程式 (6.13) に対応する Fokker-Planck 方程式における X 方向の流れを表す。全系のエントロピー生成率が極値 (最小値^{*3}) をとる条件は、Euler-Lagrange 方程式より

$$-\frac{\gamma}{T} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial}{\partial \frac{\partial U(X)}{\partial X}} \frac{J(X)^2}{P(X)} \right) = \frac{2}{T} \frac{\partial J(X)}{\partial X} = 0 \quad (6.18)$$

と得られるが、この条件は Fokker-Planck 方程式の右辺 $-\frac{\partial J(X)}{\partial X}$ が 0 になって確率分布 $P(X_t)$ は定常状態になる条件に他ならない。したがって、 $P(X_t)$ を定常状態にするよう

*3 極値が最小値となるのは、第二変分が非負であるため。

なポテンシャル U_{st} はエントロピー生成率を U の関数として最小にするので、

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{\Sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) \right\rangle &\geq \left\langle \hat{\Sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, U_{\text{st}}[P(X_t); \lambda^-(t)], \lambda^-(t)) \right\rangle \\ &= \left\langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, U_{\text{st}}[P(X_t); \lambda^-(t)], \lambda^-(t)) \right\rangle = \sigma_{\text{st}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda^-(t)] \end{aligned} \quad (6.19)$$

を時間的に積分することで、式 (6.16) が得られる。

6.4 拡張 Clausius の導出

はじめに、前節で紹介した過剰エントロピー生成の定義のうち小松らによって導入されたもの [39] の不変性を示すが、その証明は彼らの過剰エントロピー生成が満たす拡張 Clausius 等式の導出をさらに発展させたものと位置づけるのが分かりやすいので、この節ではその導出 [42] を紹介する。彼らの導出 [42] 中の式を (多少ノテーションを変化させて) いくつか参照するので、それらの式については元の論文の式番号に prefix をつけて (KNST- n) の形で示す。

非平衡定常状態の確率分布 $P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)$ に関する小松-中川表現 [38]

$$\ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) = -S(\lambda) + \frac{1}{2} \left(\left\langle \hat{\Theta}(\lambda) \right\rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda)} - \left\langle \hat{\Theta}(\lambda) \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)} \right) + O([\epsilon(\lambda)]^3) \quad (\text{KNST-3.18})$$

を出発点にする。ここで、 $\hat{\Theta}_{\lambda(t)} := \hat{\omega}^{\lambda(t)}(\Gamma_0 \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n=\tau})$ は時刻 0 から τ の間に生じる熱浴のエントロピー生成、 $\langle \cdot \rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda)}$, $\langle \cdot \rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)}$ は操作 (λ) の下でそれぞれ、定常状態 $P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)$ から始めて時刻 τ において $\Gamma_{\tau} = \Gamma$ であるようなアンサンブルに対する平均と、時刻 0 で系を Γ^* に用意したときのアンサンブル平均、 $S(\lambda)$ は $P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)$ の規格化条件から決まる λ のみの関数とする。ただし、 τ は系が定常状態に緩和する時間よりも長く取るものとする。熱浴のエントロピー生成 $\hat{\omega}^{\lambda(t)}(\Gamma_0 \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n=\tau})$ は代入する経路を時間反転 $\{\hat{\gamma}_{t_i}\}_{i=0}^N \leftrightarrow \{\hat{\gamma}_{t_{N-i}}^*\}_{i=0}^N$ すると発熱・吸熱が反転するために符号が反転すること

$$\hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) = -\hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_n}^* \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_0}^*) \quad (6.20)$$

と、操作 (λ_{eq}) の下でのアンサンブル平均 $\langle \cdot \rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda_{\text{eq}})}$, $\langle \cdot \rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda_{\text{eq}})}$ を与える確率分布

$$\begin{aligned} &P_{\text{can}}(\Gamma_{t_0}; \lambda_{\text{eq}}) W^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_n} | \Gamma_{t_0}) \delta(\Gamma - \Gamma_{t_n}) / P_{\text{can}}(\Gamma_{t_n}; \lambda_{\text{eq}}), \\ &\delta(\Gamma^* - \Gamma_{t_0}) W^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_n} | \Gamma_{t_0}) \end{aligned} \quad (6.21)$$

の間に詳細釣り合いの性質から成り立つ対称性

$$\begin{aligned} &\frac{P_{\text{can}}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}; \lambda_{\text{eq}}) W^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_1}, \dots, \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n} | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0}) \delta(\Gamma - \hat{\gamma}_{t_n})}{P_{\text{can}}(\Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}; \lambda_{\text{eq}})} \\ &= \delta(\Gamma^* - \hat{\gamma}_{t_n}^*) W^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_1} = \hat{\gamma}_{t_{n-1}}^*, \dots, \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_0}^* | \Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_n}^*) \end{aligned} \quad (6.22)$$

を考慮すると、

$$\left\langle \hat{\Theta}(\lambda) \right\rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda)} = - \left\langle \hat{\Theta}(\lambda) \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)} + O([\epsilon(\lambda)]^2) \quad (6.23)$$

であることが導けるので*4、これを式 (KNST-3.18) に代入することで、非平衡定常状態の確率分布を時刻 0 で条件付けられた熱浴のエントロピー生成のアンサンブル平均と関連づける線形応答公式

$$\ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) = -S(\lambda) - \left\langle \hat{\Theta}^{(\lambda)} \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)} + O([\epsilon(\lambda)]^2) \quad (\text{KNST-3.25})$$

が得られる。ただし、 $\left\langle \hat{\Theta}^{(\lambda)} \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)}$ が τ に比例する項を含んでいることに対応して、 $O([\epsilon(\lambda)]^2)$ の項も同じ τ 依存性を持つことに注意。

準静的極限を考えるために、単位時間の間に行う操作 $(\lambda_{\text{ref}}(t))_{t \in [0,1]}$ をリファレンスとして

$$\lambda(t) = \begin{cases} \lambda_{\text{ref}}(0) & t \in [0, \tau] \\ \lambda_{\text{ref}}(j/N) & t \in [(2j-1)\tau, (2j+1)\tau] \text{ for } j = 1, \dots, N-1 \\ \lambda_{\text{ref}}(\tau) & t \in [(2N-1)\tau, 2N\tau] \end{cases} \quad (\text{KNST-3.11})$$

のような N ステップの階段状の操作を考える。 $N \rightarrow \infty$ の極限で $\lambda(t)$ は有限時間操作 $\lambda_{\text{ref}}(t)$ を準静的に行う場合の結果を再現することが期待できる。 τ を系が定常状態に緩和する時間スケールよりも長くとれば、それぞれのステップでパラメータ λ が変化する直前には系は定常状態になっているはずなので、1 ステップごとの定常状態-定常状態間遷移を扱えばあとはそれを足し合わせることで求める結果が得られる。

1 ステップの定常状態間遷移を扱えばよいことがわかったので、パラメータを λ から λ' へと変化させる 1 ステップの操作を考える (パラメータを変える瞬間を時刻 0 にとり直す)。対称化 Shannon エントロピーの差を $\Delta P(\Gamma) := P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') - P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)$ に対して

*4 式 (6.21),(6.22) の対称性より

$$\left\langle \hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda_{\text{eq}})} = - \left\langle \hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda_{\text{eq}})} \quad (6.24)$$

である。また、 $\hat{\omega}^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) = \beta[H(\hat{\gamma}_{t_0}; \lambda_{\text{eq}}) - H(\hat{\gamma}_{t_n}; \lambda_{\text{eq}})]$ であることから

$$\begin{aligned} & \left\langle \hat{\omega}^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\lambda)} = \beta \left[\int d\hat{\gamma}_{t_0} H(\hat{\gamma}_{t_0}; \lambda_{\text{eq}}) P_{\text{st}}(\hat{\gamma}_{t_0}; \lambda_{\text{eq}}) - H(\Gamma; \lambda_{\text{eq}}) \right] \\ & = -\beta \left[H(\Gamma^*; \lambda_{\text{eq}}) - \int d\hat{\gamma}_{t_n} H(\hat{\gamma}_{t_n}; \lambda_{\text{eq}}) P_{\text{st}}(\hat{\gamma}_{t_n}; \lambda_{\text{eq}}) \right] = - \left\langle \hat{\omega}^{(\lambda_{\text{eq}})}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)} \end{aligned} \quad (6.25)$$

である。したがって、 $\lambda_{\text{eq}} = \alpha_{\text{eq}}$ であるような 2 つのパラメータ λ, α を考えると

$$\begin{aligned} & \left\langle \hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\text{st} \rightarrow \Gamma}^{(\alpha)} \\ & = - \left\langle \hat{\omega}^{(\lambda)}(\Gamma_{t_0} = \hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \Gamma_{t_n} = \hat{\gamma}_{t_n}) \right\rangle_{\Gamma^* \rightarrow \text{st}}^{(\alpha)} + O[(\lambda - \lambda_{\text{eq}})(\alpha - \alpha_{\text{eq}})] \end{aligned} \quad (6.26)$$

となり、 $\lambda = \alpha$ とおくと式 (6.26) の誤差の項は $O[(\lambda - \lambda_{\text{eq}})^2] = O([\epsilon(\lambda)]^2)$ となる。

展開すると

$$\begin{aligned}
S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma, \lambda')] - S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)] &= -\frac{1}{2} \int d\Gamma [P_{\text{st}}(\Gamma, \lambda) + \Delta P(\Gamma)] [\ln P_{\text{st}}(\Gamma, \lambda') + \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*, \lambda')] \\
&\quad + \frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma, \lambda) [\ln P_{\text{st}}(\Gamma, \lambda) + \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*, \lambda)] \\
&= -\int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') + \frac{1}{2} \int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \{\ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')\} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \{\ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)\} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \{\ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda)\} + O(\delta^2) \\
&\hspace{15em} (\text{KNST-3.35}')
\end{aligned}$$

となる。ただし $\delta := \lambda' - \lambda \propto \Delta P$ 。右辺第1項は式 (KNST-3.25) を代入すると、

$$-\int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') = \int d\Gamma \{P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') - P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)\} \langle \Theta(\lambda') \rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{(\lambda')} + O([\epsilon(\lambda')]^2 \delta) \quad (6.27)$$

となり、右辺の積分は時刻 0 から時刻 τ までパラメータ λ' の下で時間発展したときの熱浴のエントロピー生成 $\int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \langle \Theta(\lambda') \rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{(\lambda')} = \langle \hat{\omega}^{(\lambda')}(\hat{\gamma}_0 \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_\tau) \rangle$ と、時刻 0 から時刻 τ までの間のパラメータ λ' に対応する定常エントロピー生成 $\int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') \langle \Theta(\lambda') \rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{(\lambda')} = \omega_{\text{st}}^{(\lambda')}$ との差、すなわち過剰エントロピー生成を与える。

$$-\int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') = -\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{(\lambda')}(\hat{\gamma}_0 \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_\tau) \rangle + O([\epsilon(\lambda')]^2 \delta) \quad (\text{KNST-3.36}')$$

式 (KNST-3.35') 第2項については、平衡分布は変数の時間反転 $\Gamma \leftrightarrow \Gamma^*$ に対して不変であることから、非平衡定常分布も変数の時間反転に対して高々 $O(\epsilon)$ でしか変化しないこと

$$P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') - P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') = O(\epsilon(\lambda')) \quad (6.28)$$

を踏まえて $\epsilon(\lambda')$ の1次の項まで展開すると、

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \{\ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')\} \\
&= \frac{1}{2} \int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \left\{ \frac{P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') - P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')}{P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')} + O([\epsilon(\lambda')]^2) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \int d\Gamma \Delta P(\Gamma) \frac{P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda')}{P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')} + O([\epsilon(\lambda')]^2 \delta) \quad (\text{KNST-3.38})
\end{aligned}$$

となり、この寄与は第4項を $\Delta P(\Gamma^*)$ について展開して得られる

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \{\ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda)\} \\
&= -\frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \left\{ \frac{\Delta P(\Gamma^*)}{P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda)} + O(\delta^2) \right\} = -\frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma^*; \lambda) \frac{\Delta P(\Gamma)}{P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)} + O(\delta^2) \\
&\hspace{15em} (\text{KNST-3.40})
\end{aligned}$$

とキャンセルして $O([\epsilon(\lambda')]^2\delta)$, $O(\delta^2)$ の項だけが残る。第 3 項は第 4 項と同じように $\Delta P(\Gamma)$ について展開すると、

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \{ \ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda') - \ln P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \} \\ &= -\frac{1}{2} \int d\Gamma P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda) \left\{ \frac{\Delta P(\Gamma)}{P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)} + O(\delta^2) \right\} = -\frac{1}{2} \int d\Gamma \Delta P(\Gamma) + O(\delta^2) = O(\delta^2) \end{aligned} \quad (\text{KNST-3.39})$$

のように $O(\delta^2)$ の寄与のみが残る。以上をまとめると 1 ステップの操作に対する拡張 Clausius 等式

$$S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda')] - S_{\text{sym}}[P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda)] = - \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{(\lambda')} (\hat{\gamma}_0 \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_\tau) \right\rangle + O([\epsilon(\lambda')]^2\delta) + O(\delta^2) \quad (6.29)$$

が得られる。この 1 ステップの操作に対する寄与を N ステップ分足し上げると、 $\delta = O(1/N)$ であるので $O(\delta^2)$ の項の和は $N \rightarrow \infty$ の極限で 0 になるが、 $O([\epsilon(\lambda')]^2\delta)$ の項は

$$\begin{aligned} & \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N O([\epsilon(\lambda_{\text{ref}}(i/N))]^2 [\lambda_{\text{ref}}(i/N) - \lambda_{\text{ref}}((i-1)/N)]) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N O([\epsilon(\lambda(2i\tau/N))]^2 [\lambda(2i\tau/N) - \lambda(2(i-1)\tau/N)]) \sim \int_{\lambda(t_0)}^{\lambda(t_N)} d\lambda (\epsilon(\lambda(t)))^2 \end{aligned} \quad (6.30)$$

のように、 $R[\lambda(t)]$ を与える。

6.5 拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成の不変性

それでは、拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成の不変性を示す。粗視化された自由度 X と詳細な自由度 Y によって 2 つの階層で記述されるような一般の系を考えて、詳細な自由度 Y の運動が十分に速いために Y が常に X と $\lambda(t)$ で条件づけられた分布に緩和している、という平衡系について全系のエントロピー生成の不変性を示したときと同じ条件を仮定する。この条件のもとで、対称化 Shannon エントロピーの変化とそれぞれの階層における熱浴のエントロピー生成から定義される過剰エントロピー生成との和がどのように振る舞うか求める。

6.5.1 連続的な操作に対する過剰エントロピー生成の表式

6.4 節では N 個のステップからなる操作を考えて拡張 Clausius 関係式の証明を行ったが、ステップを含む操作はステップの瞬間に操作を記述するパラメータ $\lambda(t)$ を急激に動かす必要があるため、 $\lambda(t)$ の変化がゆっくりであることを仮定する特異摂動による粗視化

階層における確率過程の導出とは相性が悪い。そこで、先にステップを含まない連続的な操作 $\lambda(t)$ に対する過剰エントロピー生成の表式を求め、その後その表式を用いて過剰エントロピー生成の不変性を議論する。

連続的な操作 $\lambda(t)$ に対する過剰エントロピー生成の表式を求めるために、再び操作 $\lambda(t)$ を N ステップの操作で近似する。もともとの拡張 Clausius 関係式は準静的操作に限定されていたが、われわれは過剰エントロピー生成の不変性を有限時間操作に対しても調べるために、 N ステップの操作 $\lambda^{(N)}(t)$ を

$$\lambda^{(N)}(t) = \begin{cases} \lambda(0) & t = 0 \\ \lambda(j\Delta t) & t \in ((j-1)\Delta t, j\Delta t] \text{ for } j = 1, \dots, N \end{cases} \quad (6.31)$$

のように導入する。ここで $\Delta t = t_N/N$ で (簡単のため $t_0 = 0$ とした)、このようにとることによって $N \rightarrow \infty$ の極限でも $\lambda^{(N)}(t)$ は有限時間操作のままに保たれる。操作 $\lambda^{(N)}(t)$ の下での過剰エントロピー生成は、熱浴のエントロピー生成の初期時刻で条件づけられたアンサンブル平均 $\langle \hat{\Theta}_{\lambda}^{(N)} \rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{(\lambda)}$ を使って、

$$\begin{aligned} & \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda^{(N)}(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right\rangle \\ &= \sum_{n=1}^N \left[\int P(\Gamma_{(n-1)\Delta t}) \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)}^{\text{ex}} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)} d\Gamma - \int P(\Gamma_{n\Delta t}) \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)}^{\text{ex}} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)} d\Gamma \right] \\ &= \sum_{n=1}^N \left[\int [P(\Gamma_{(n-1)\Delta t}) - P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda(n\Delta t))] \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)} d\Gamma \right. \\ & \quad \left. - \int [P(\Gamma_{n\Delta t}) - P_{\text{st}}(\Gamma; \lambda(n\Delta t))] \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)} d\Gamma \right] \\ &= \sum_{n=1}^N \int [P(\Gamma_{(n-1)\Delta t}) - P(\Gamma_{n\Delta t})] \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)} d\Gamma \quad (6.32) \end{aligned}$$

と書ける。ただし、 $\hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)}^{\text{ex}}$ は $\hat{\Theta}_{\lambda(\cdot)}$ に対応する過剰エントロピー生成。式 (6.32) は一見すると、時刻 t_0 から t_N までの間の熱浴のエントロピー生成を与えるようにも見えるが、 $\left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(n\Delta t)} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{\lambda(n\Delta t)}$ が時間 τ の間の熱浴のエントロピー生成を与えることに注意するとちゃんと過剰エントロピー生成になっていることが分かる。対応する状況を図 6.2 に模式的に示した。

N ステップの操作 $\lambda^{(N)}(t)$ は $N \rightarrow \infty$ の極限で元の操作 $\lambda(t)$ を再現すると考えられるので、式 (6.32) において $N \rightarrow \infty$ の極限をとることによって、元の操作 $\lambda(t)$ の下での過剰エントロピー生成が得られることが期待される。ただし、式 (6.32) には $P(\Gamma_{n\Delta t})$ などの確率分布が含まれているため、 Δt は確率過程が定義されている時刻の間隔よりも十分長くとらなければならないことを考慮して、先に確率過程が連続時間になる $N \rightarrow \infty$ の極限をとってから $N \rightarrow \infty$ の極限をとると、過剰エントロピー生成は

$$\left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \dots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) \right\rangle = - \int_{t_0}^{t_N} dt \int \frac{dP(\Gamma_t)}{dt} \Big|_{\Gamma_t = \Gamma} \left\langle \hat{\Theta}_{\lambda(t)} \right\rangle_{\Gamma \rightarrow \text{st}}^{(\lambda(t))} d\Gamma \quad (6.33)$$

と表される。これで連続的な操作 $\lambda(t)$ の下での過剰エントロピー生成の表式が得られた。

6.5.2 異なる記述の階層の過剰エントロピー生成の関係

対称化 Shannon エントロピーの変化の階層間の差に着目すると、 Y が常に X と $\lambda(t)$ で条件づけられた分布に緩和しているとき、

$$\begin{aligned}
& \{S_{\text{sym}}[P(X_{t_N}, Y_{t_N})] - S_{\text{sym}}[P(X_{t_0}, Y_{t_0})]\} - \{S_{\text{sym}}[P(X_{t_N})] - S_{\text{sym}}[P(X_{t_0})]\} \\
&= -\frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{d}{dt} \int dXdY P(X_t = X, Y_t = Y) \left[\ln \frac{P(X_t = X, Y_t = Y)}{P(X_t = X)} + \ln \frac{P(X_t = X^*, Y_t = Y^*)}{P(X_t = X^*)} \right] \\
&= -\frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{d}{dt} \int dXdY P(X_t = X, Y_t = Y) \left[\ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) + \ln P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) + O(\eta) \right] \\
&= \int_{t_0}^{t_N} dt \left\{ - \int dXdY \frac{dP(X_t, Y_t)}{dt} \Big|_{X_t=X, Y_t=Y} [\ln P_{\text{st}}(X^*, Y^*; \lambda(t)) - \ln P_{\text{st}}(X^*; \lambda(t))] \right. \\
&\quad + \frac{1}{2} \int dXdY \frac{dP(X_t, Y_t)}{dt} \Big|_{X_t=X, Y_t=Y} [\ln P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))] \\
&\quad - \frac{1}{2} \int dXdY P(X_t = X, Y_t = Y) \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \int dXdY P(X_t = X, Y_t = Y) \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} + O(\eta) \right\} \quad (6.34)
\end{aligned}$$

と分解できる。

詳細な自由度まで含む階層と粗視化された自由度のみの階層それぞれで式 (KNST-

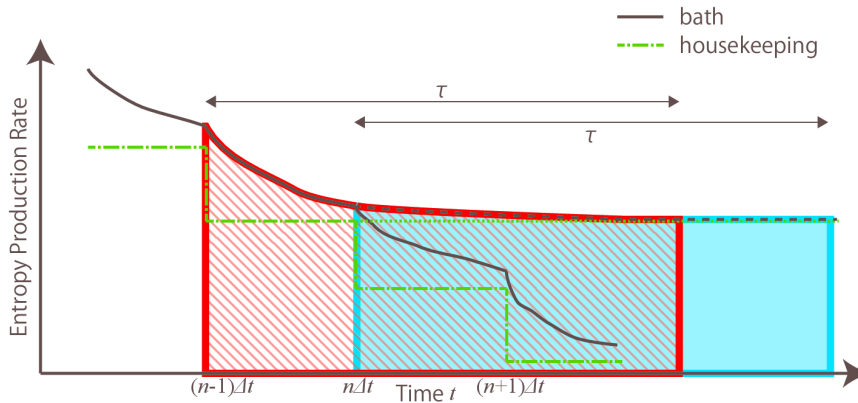


図 6.2 式 (6.32) の状況の模式図。横軸は時間で、縦軸はエントロピー生成率の大きさを表す。熱浴のエントロピー生成率とその定常部分を黒線と緑線で描いた。黒破線・緑破線は操作パラメータを $\lambda(n\Delta t)$ に固定したときのそれぞれ対応するエントロピー生成率の値。赤の斜線・青の影をつけた領域がそれぞれ式 (6.32) 最終行の第 1,2 項 (の和をとる前) に対応する量。 τ を定常状態へ緩和する時間スケールよりも十分長くとることで、2つの領域の差が時刻 $(n-1)\Delta t$ から $n\Delta t$ までの過剰エントロピー生成を与えていることがわかる。

3.25) の線形応答公式を考慮して、式 (6.34) 最終行の第 1 項に代入すると、

$$\begin{aligned}
& \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX dY \frac{dP(X_t, Y_t)}{dt} \Big|_{X_t=X, Y_t=Y} \left[\left\langle \hat{\Theta}(\lambda(t)) \right\rangle_{(X,Y) \rightarrow \text{st}} - \left\langle \hat{\Theta}(\lambda(t)) \right\rangle_{X \rightarrow \text{st}} + O(\epsilon^2) + O(\eta) \right] \\
&= - \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} ((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right\rangle + \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} (\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right\rangle \\
&+ \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX_t dY_t \frac{dP(X_t, Y_t)}{dt} \Big|_{X_t=X, Y_t=Y} O(\epsilon^2) + O(\eta) \quad (6.35)
\end{aligned}$$

のように過剰エントロピー生成の階層間の差と余分な残差の項が得られる。ただし、 ϵ の $\lambda(t)$ 依存性は式を単純にするために省略した。この残差をオーダーが評価しやすいように

$$\begin{aligned}
& \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX dY \frac{d}{dt} [P(X_t = X) P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))] O(\epsilon^2) \\
&= \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX dY \left\{ \left[\frac{dP(X_t)}{dt} \Big|_{X_t=X} - \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial P_{\text{st}}(X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right] P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) \right. \\
&+ \left. \frac{d\lambda(t)}{dt} \left[\frac{\partial P_{\text{st}}(X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) + P(X_t = X) \frac{\partial P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right] \right\} O(\epsilon^2) \\
&= \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX dY \left[\frac{dP(X_t)}{dt} \Big|_{X_t=X} - \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial P_{\text{st}}(X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right] O(\epsilon^2) + \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{d\lambda(t)}{dt} O(\epsilon^2) \quad (6.36)
\end{aligned}$$

と書き換えると、最後の項は同じ操作を準静的に行った場合に拡張 Clausius 関係式に現れる残差 $R[\lambda(t)]$ と同じオーダーであることが分かる。

式 (6.34) 最終行の第 2 項は、6.4 節で行ったように分布関数を ϵ で展開すると、

$$\int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{2} \int dX dY \frac{dP(X_t, Y_t)}{dt} \Big|_{X_t=X, Y_t=Y} \left[\frac{P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))} + O(\epsilon^2) \right] \quad (6.37)$$

となり、 $O(\epsilon^2)$ に比例する項から式 (6.36) と同じオーダーの差が生じる。残りの寄与には式 (6.34) 最終行の第 4 項を変数変換 $(X, Y) \rightarrow (X^*, Y^*)$ したものと、0 になる積分

$$\int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{2} \int dX dY P(X_t = X^*) P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} = 0 \quad (6.38)$$

を足し合わせて

$$\begin{aligned}
& \int_{t_0}^{t_N} dt \left\{ \frac{1}{2} \int dX dY \left[\frac{dP(X_t)}{dt} \Big|_{X_t=X} P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) + P(X_t = X) \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right] \right. \\
& \quad \cdot \frac{P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))} \\
& \quad \left. - \frac{1}{2} \int dX dY P(X_t = X^*) [P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))] \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right\} \\
& = \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{2} \int dX dY [P(X_t = X) - P(X_t = X^*)] [P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))] \\
& \quad \cdot \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \Big\} \tag{6.39}
\end{aligned}$$

と変形する。一般には、 $P(X_t = X) - P(X_t = X^*) = O(\epsilon^0)$, $P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) = O(\epsilon)$ であるので、この項は $R[\lambda(t)]$ より大きいオーダーであることに注意。

式 (6.34) 最終行の第 3 項は明らかに 0 であるので、以上より異なる階層における対称化 Shannon エントロピー変化と過剰エントロピー生成の和が、

$$\begin{aligned}
& S_{\text{sym}}[P(X_{t_N}, Y_{t_N})] - S_{\text{sym}}[P(X_{t_0}, Y_{t_0})] + \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} ((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \right\rangle \\
& = S_{\text{sym}}[P(X_{t_N})] - S_{\text{sym}}[P(X_{t_0})] + \left\langle \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\lambda(t)} (\hat{x}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) \right\rangle + O(R[\lambda(t)]) + O(\eta) \\
& \quad + \int_{t_0}^{t_N} dt \int dX dY \left[\frac{dP(X_t)}{dt} \Big|_{X_t=X} - \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial P_{\text{st}}(X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \right] O(\epsilon^2) + \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{1}{2} \int dX dY \\
& \quad \cdot [P(X_t = X) - P(X_t = X^*)] [P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) - P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))] \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial \ln P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \tag{6.40}
\end{aligned}$$

と関連づけられる。あとの便利のために、積分で表されている項 2 つをそれぞれ $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$, $R_{\text{asym}}[P(X_t), \lambda(t)]$ と表す。

6.5.3 不変に保たれる条件

式 (6.40) は異なる記述の階層における対称化 Shannon エントロピーの変化と過剰エントロピー生成の和を結びつけたが、その和は完全に不変に保たれるわけではなく $O(R[\lambda(t)])$, $O(\eta)$, R_{nqs} , R_{asym} という残差の項が残った。これらの残差の項がそれぞれどのような階層間の差を生じさせるのか以下で見る。

まず $O(\eta)$ の残差の項であるが、この項については物理的意味は明らかである。この項が生じている原因は、粗視化された階層を記述する確率過程が $O(\eta)$ の誤差を持っていることにある。すなわち、 X と Y の時間スケールが完全には分離していないことから来る寄与である。実際、4.3 節で議論したように平衡系の全系のエントロピー生成の不変性の場合にも同じ $O(\eta)$ の残差は生じている。

次に操作が準静的な場合を考える。このとき、 $P(X_t = X) = P_{\text{st}}(X; \lambda(t))$ となるので、 $\left. \frac{dP(X_t)}{dt} \right|_{X_t=X} - \frac{d\lambda(t)}{dt} \frac{\partial P_{\text{st}}(X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)}$ に比例する $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$ の項は 0 になる。この意味で、 $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$ は操作が非準静的であることを反映する残差である。また、同じ理由により $P(X_t = X) - P(X_t = X^*) = O(\epsilon)$ となるため、 R_{asym} の残差は

$$R_{\text{asym}}[P(X_t), \lambda(t)] \sim \int_{t_0}^{t_N} dt \frac{d\lambda(t)}{dt} O(\epsilon^2) \sim R[\lambda(t)] \quad (6.41)$$

となり、($O(\eta)$ の残差を除くと) $R[\lambda(t)]$ のオーダーの残差だけが残ることがわかる。この事実は、そもそも拡張 Clausius 関係式が対称化 Shannon エントロピー変化と過剰エントロピー生成の和が $R[\lambda(t)]$ になることを主張していたことを考えると自明なようにも思われるが、一般には $R[\lambda(t)]$ のオーダーの差が残る (残差が $R[\lambda(t)]$ より小さくなるのではなく) という積極的な側面を見いだすことも出来る。

続いて、非準静的な操作を行うときを考える。一般の操作を許すと、 $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$ の項をなんらかの微量で抑えることはできないが、 $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$ の定義には実験を念頭に置いた場合の実用的な意味がある。それは、粗視化された階層の確率分布のみを含むため、粗視化された階層でしか測定を行えない者にとっても評価できる、ということである。例えば、非一様な温度の下での Brown 運動を例にすると、典型的な実験系では運動量の時間変化の時間スケールが速いためわれわれは位置の自由度しか測定することができないが、この残差はそのような状況でも求めることができる表式になっている。すなわち、 $R_{\text{nqs}}[P(X_t), \lambda(t)]$ の項が対称化 Shannon エントロピー変化と過剰エントロピー生成の和に、どの程度のオーダーの階層間差を生じさせているのかは、粗視化された階層における測定のみから見積もることが出来る。

最後に、 $R_{\text{asym}}[P(X_t), \lambda(t)]$ の寄与が無視できる場合について述べる。この寄与がなくなる条件としてはいくつかのパターンが考えられるので箇条書きでまとめると、

粗視化した分布関数が時間反転対称のとき $P(X_t = X) = P(X_t = X^*)$. 粗視化された自由度が時間反転対称 $X = X^*$ であれば常に成り立つので、3章で扱ったモデルはすべてこの条件を満たしている。 R_{nqs} についての議論と同じように、粗視化された自由度しか測定できない状況であってもこの条件が満たされているかどうか確かめられると言う利点がある。

X で条件付けられた Y の定常分布が時間反転対称なとき $P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) = P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t))$.

粗視化された自由度 X , 詳細な自由度 Y の両方が時間反転対称 $X = X^*, Y = Y^*$ であれば常に成り立つため、3章で扱った 4 状態モデル・2 自由度 Brown 運動モデルでは自明に満たされる。さらに、非一様な温度の下での Brown 運動の場合でも $t \gg \tau_P$ のとき

$$P_{\text{st}}(P|X; \lambda(t)) = \frac{\exp\left(-\frac{\bar{p}^2}{2\tilde{T}(\tilde{X})}\right)}{\sqrt{2\pi\tilde{T}(\tilde{X})}} + O(\eta) \quad (6.42)$$

となっていたので [式 (3.21)]、 η の最低次ではこの条件を満たしている。また、この条件の下では隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理 [式 (5.19)] が常に満たされるので隠れたエントロピー生成は非負であり、さらに $O(\epsilon^2)$ であることが示される。

X で条件付けられた Y の定常分布がパラメータに依存しないとき $\frac{\partial P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} = 0$ 。

形式的な条件。実質的に Y の自由度に何ら操作を加えることができないような状況に対応しているので、実際に興味のある系で満たされることはあまり期待できない。

の3つが主な条件として挙げられる。また、前述したように $R[\lambda(t)]$ の残差は一般には消えないので、 R_{asym} についても厳密に 0 になるのではなく $R[\lambda(t)]$ と同程度のオーダーで残ることを許すとすると、3つの条件のうちはじめの2つは

$$P(X_t = X) = P(X_t = X^*) + O(\epsilon), \quad P_{\text{st}}(Y|X; \lambda(t)) = P_{\text{st}}(Y^*|X^*; \lambda(t)) + O(\epsilon^2) \quad (6.43)$$

まで緩めることができる。すなわち、これらの条件が満たされているとき対称化 Shannon エントロピーの変化と過剰エントロピー生成の和は $R[\lambda(t)]$ のオーダーの差の範囲内で不変に保たれる。

6.6 波多野-佐々過剰エントロピー生成の不変性

続いて、波多野-佐々過剰エントロピー生成について成り立つ類似の不変性について述べる。この不変性は、Shannon エントロピー変化と波多野-佐々過剰エントロピー生成の和が異なる階層の間で ($R[\lambda(t)]$ のような誤差なしに) 不変に保たれる、

$$\begin{aligned} & S[P(X_{t_N}, Y_{t_N})] - S[P(X_{t_0}, Y_{t_0})] + \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t)} ((\hat{x}_{t_0}, \hat{y}_{t_0}) \triangleright (\hat{x}_{t_1}, \hat{y}_{t_1}) \triangleright \cdots \triangleright (\hat{x}_{t_N}, \hat{y}_{t_N})) \\ & = S[P(X_{t_N})] - S[P(X_{t_0})] + \hat{\omega}_{\text{ex}}^{\text{HS}, \lambda(t)} (\hat{x}_{t_0} \triangleright \hat{x}_{t_1} \triangleright \cdots \triangleright \hat{x}_{t_N}) + O(\eta) \end{aligned} \quad (6.44)$$

というものである。Santillán と Qian は、外部から操作を行わない場合についてこの不変性を示したが [27]、われわれは操作の時間スケールが τ_Y よりも長い場合には同じ関係がそのまま成り立つことを見いだした。

証明は、4.3 節で示した平衡系に関する全系のエントロピー生成の不変性を踏まえると簡単に行うことができる。4.3 節の証明では、熱浴のエントロピー生成を平衡分布を用いて

$$\hat{\omega}^{\lambda(t)} (\hat{\gamma}_{t_0} \triangleright \cdots \triangleright \hat{\gamma}_{t_N}) = \sum_{i=0}^{N-1} \ln \frac{P_{\text{eq}}(\hat{\gamma}_{t_{i+1}}; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))}{P_{\text{eq}}(\hat{\gamma}_{t_i}; \lambda(t_{i+\frac{1}{2}}))} \quad (6.45)$$

と表したが、波多野-佐々過剰エントロピー生成はこの表式の平衡分布を非平衡定常分布で置き換えたものそのものである。そのため、元の証明に現れる平衡分布を非平衡定常分布に置き換えるだけで、式 (6.44) を示すことができる。

6.7 Maes-Netočný の過剰エントロピー生成の不変性

最後に、Maes と Netočný が導入した過剰エントロピー生成が異なる階層で不変に保たれるかどうかを議論する。彼らの過剰エントロピー生成は系を overdamped Langevin 方程式で記述する場合に限って定式化されていたので、3.3 節で導入した一様な温度の下の 2 自由度 Brown 運動のモデルの場合について調べる。このモデルでは、異なる記述の階層における熱浴のエントロピー生成率は

$$\begin{aligned} \langle \hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{y}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{y}_{t+dt}), \lambda(t)) \rangle &= \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, \lambda(t)) \rangle - \frac{d}{dt} \left\langle \frac{U(\hat{x}_t, \hat{y}_t)}{T} + \ln Z(\hat{x}_t) \right\rangle \\ &+ \frac{1}{\gamma T} \left\langle \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{y}_t} - F_V(\hat{x}_t) \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle + O(\eta) \end{aligned} \quad (6.46)$$

と関連づけられていた。このとき、それぞれの階層における Maes らが導入した定常エントロピー生成率の間には

$$\begin{aligned} &\langle \hat{\sigma}((\hat{x}_t, \hat{y}_t) \triangleright (\hat{x}_{t+dt}, \hat{y}_{t+dt}), U_{st}, \lambda^-(t)) \rangle \\ &= \langle \hat{\sigma}(\hat{x}_t \triangleright \hat{x}_{t+dt}, U_{st}, \lambda^-(t)) \rangle + \frac{1}{\gamma T} \left\langle \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{y}_t} - F_V(\hat{x}_t) \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial \hat{x}_t} \right)^2 \right\rangle + O(\eta) \end{aligned} \quad (6.47)$$

という関係が成り立つ。このとき、式 (6.46) 右辺第 3 項は非保存力を与えるベクトルポテンシャル V_z と確率分布 $P(X_t, Y_t)$ のみに依存しているため、その寄与はポテンシャル U に依存していないことを使った。また、 U_{st} の下で確率分布 $P(\Gamma_t)$ が定常分布になることから、式 (6.46) 右辺第 2 項の時間微分の項は落とした。式 (6.46), (6.47) より、系のエントロピー変化と Maes らの過剰エントロピー生成の和を考えると、式 (6.46) 右辺第 3 項と式 (6.47) 右辺第 2 項が相殺することによって、

$$\begin{aligned} &S[P(X_{t_N}, Y_{t_N})] - S[P(X_{t_0}, Y_{t_0})] + \int_{t_0}^{t_N} \sigma_{\text{ex}}^{\text{MN}}[P(X_t, Y_t); \lambda(t)] \\ &= S[P(X_{t_N})] - S[P(X_{t_0})] + \int_{t_0}^{t_N} \sigma_{\text{ex}}^{\text{MN}}[P(X_t); \lambda(t)] + O(\eta) \end{aligned} \quad (6.48)$$

のように和は $O(\eta)$ の誤差の範囲内で不変に保たれる。

6.8 まとめ

われわれは、拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成、波多野-佐々過剰エントロピー生成、Maes と Netočný によって導入された過剰エントロピー生成、の 3 種類の過剰エントロピー生成の定義について、系のエントロピー変化と過剰エントロピー生成との和が(いくつかの条件と残差を認めれば)異なる階層間で不変に保たれていることを示した。この事実は、隠れたエントロピー生成があるために全系のエントロピー生成が記

述の階層に依存する値をとっている場合にも、過剰エントロピー生成に着目すれば階層に依存しない量が構成できることを意味している。つまり、隠れたエントロピー生成は過剰エントロピー生成には実質的に寄与せず、定常エントロピー生成を差し引くという手続きによって取り除かれているということになる。

第7章

結論

7.1 隠れたエントロピー生成

4章でみたように、粗視化された階層では捉えることのできない隠れたエントロピー生成は非平衡系でさえあればさまざまな系で現れる。隠れたエントロピー生成の存在は、粗視化された記述の階層において全系のエントロピー生成を正しく評価できていないことを意味するので、ゆらぐ世界の熱力学の枠組みを前提にしている理論・実験双方に大きなインパクトを与える。理論的には、より詳細な自由度まで含む記述を考えることによってこの問題を回避できる可能性もあるが*1、実験的には実験技術の制限によりどの記述の階層で測定が行えるかが決まってしまう場合がほとんどであるために、この問題はより深刻である。極端に言えば、実験が非平衡条件下で行われる限り、常に隠れたエントロピー生成が存在していてエントロピー生成を過小/過大評価してしまっている可能性を疑う必要がある。

7.2 隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理

われわれの提案した隠れたエントロピー生成に関する積分型ゆらぎの定理からは、隠れたエントロピー生成が非負であることをただちに導くことができる。つまり、詳細な自由度を含む記述の階層における全系のエントロピー生成は粗視化された記述の階層におけるものより大きく(あるいは等しく)なるので、このゆらぎの定理が成り立つ場合には全系のエントロピー生成を過小評価する可能性のみを考慮すれば良い。

ただし、われわれのゆらぎの定理はいつでも成り立つわけではない。その明らかな反例が可逆な系を粗視化することによって不可逆な振る舞いが生じる場合である。このとき全系のエントロピー生成は、詳細な自由度を含む記述の階層においては0であり、粗視化された記述の階層では一般には正になるので、隠れたエントロピー生成は負になる。そのようなことがわれわれの定式化の範疇で起こるのかどうか調べるために、速度の自由度を付け加えた multibaker 写像モデルを導入してこの問題を扱った。そして、multibaker 写像

*1 ただし、どこまで詳細な記述を考えればこの問題が回避できるのかは決して自明ではない。

モデルにおいては隠れたエントロピー生成が負になること、またそのときに式 (5.18) の条件が確かに破れていることを確認した。このモデルは人工的な力学系であったが、この結果はもっと物理的な Hamilton 系を粗視化することによって不可逆な振る舞いが生じる場合にも同じメカニズムが働いていることを示唆している。

このように、隠れたエントロピー生成に関するゆらぎの定理は成り立つ場合に隠れたエントロピー生成が正であることを導くだけでなく、隠れたエントロピー生成が負になる条件についても一定の知見を与えた。Esposito によってなされた類似の議論 [23] では、暗黙のうちに系を記述する変数が詳細な自由度まで含めて全て時間反転対称 $\Gamma = \Gamma^*$ であることを仮定していた、すなわち隠れたエントロピー生成が正になる場合のみを扱っていた。したがって、われわれの結果は $\Gamma = \Gamma^*$ の場合に限られていた隠れたエントロピー生成の議論を、変数が時間反転対称とは限らない場合へ一般化したものとみなすことができる。

7.3 定常状態熱力学と隠れたエントロピー生成

われわれは、隠れたエントロピー生成があるために全系のエントロピー生成を過小/過大評価してしまうという問題が、定常状態熱力学の枠組みを用いることで回避できることを見出した。根幹となるアイデアは、系のエントロピー生成と過剰エントロピー生成の和に着目すると、隠れたエントロピー生成がある場合にも記述の階層に依存しない値が得られる、というものである。この和は定常状態熱力学における系の不可逆性を特徴付ける量であると考えられるので、定常状態熱力学の枠組みの中では系の不可逆性は記述の階層に依存しない形で描写される、と言い換えることもできる。したがって、過剰エントロピー生成を用いて系の物理的性質を議論する上では、ゆらぐ世界で働く熱機関の熱効率を議論するときに起こったような記述の階層に関係する問題は起こらないものと考えられる。

残された問題は、それぞれの過剰エントロピー生成が系の物理的性質を有効に記述する範囲と不変に保たれる条件の兼ね合いである。例えば、Overdamped Langevin 方程式で記述されるような系であれば、今回調べた3つの過剰エントロピー生成はいずれも不可逆性の記述に用いることができ、記述の階層に対して不変な量を導く。ただし、拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成 [39] については $R[\lambda(t)]$ の残差を許さなければいけないという点で、他の2つの定義に比べると結果が弱くなっている。一方、速度や運動量のような時間反転反対称な変数が系を記述する確率過程に含まれる場合には、波多野-佐々過剰エントロピー生成には定常エントロピー生成の正值性の問題があり、Maes らの定義についてはそもそも定式化がなされていないため、3つの定義の中では拡張 Clausius 関係式を満たす過剰エントロピー生成が唯一の選択肢である。そのため、過剰エントロピー生成に関する不変性は常に $R[\lambda(t)]$ の残差がついて回り、6.5.3 節で述べた条件が満たされないほど確率分布の非対称性が大きい場合には、そもそも不変性が物理的に意味のあるオーダーでは成り立たない。このように3つの過剰エントロピーはそれぞれ

れ異なる適用範囲と不変に保たれる状況があるが、一般に過剰エントロピー生成がどのような不変性を持っているのかは明らかになっていない。

将来的な展望としては、これらの事柄をさらに明らかにするためには隠れたエントロピー生成を示すモデルを新たに開発して行くことが重要であると考えられる。実際、本論文中で紹介したモデルのうち離散状態モデルと2自由度 Brown 運動はいずれも変数が時間反転対称 $\Gamma = \Gamma^*$ なモデルであり、非一様な温度の下での Brown 運動も確率分布関数が時間反転対称になるという意味で、真に時間反転反対称な変数がその役割を果たすような状況は調べることができていない。そのため、モデル研究のレベルでも時間反転反対称な変数が隠れたエントロピー生成の文脈でどこまで重要になるのかは分かっていないのが現状である。

その他に、異なる記述の階層の問題を離れて定常状態熱力学の枠組みの探究自体を進めることも重要であると思われる。われわれが今回得た結果は、系のエントロピー変化と過剰エントロピー生成の和に着目すれば多くの場合に記述の階層に依存しない量を構成できることを示唆しているものとみなせる。そのため、現状の定常状態熱力学の枠組みを拡張したり新たな枠組みを定式化することによって、その予想がどこまで成り立っているかを調べることができる。あるいは逆に、記述の階層に依存しない量が中心的役割を果たす、という予想を指導原理としてあり得る枠組みを制限するという可能性も考えられる。

付録 A

特異摂動の必要性

Underdamped Langevin 方程式から overdamped Langevin 方程式を導くときに、あるダイナミクスから遅い運動だけを取り出す際には特異摂動と呼ばれる方法論がしばしば必要になった。特異摂動においては、ダイナミクスの遅い運動と速い運動それぞれの典型的時間スケールの比 ϵ を微小パラメータとして摂動論が展開される。しかし、単に微小パラメータが存在して摂動的な取り扱いをする、というだけではふつうの摂動論ではなく特異摂動という特別な方法を用いる必要性は明らかではない。この付録では、典型的な特異摂動の問題の中でふつうの摂動論的な扱いかいかに破綻するのか、そして特異摂動の方法はどのような点がふつうの摂動論と違うのかについて見る。

*1例として常微分方程式

$$\frac{dx(t)}{dt} = \epsilon(x(t) - x(t)y(t)), \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = -y(t) + (x(t))^2 \quad (\text{A.2})$$

に従うようなダイナミクスを考える。 ϵ は $x(t)$ の変化の時間スケールをコントロールするパラメータであり、 $y(t)$ に比べて $x(t)$ は ϵ^{-1} 倍ゆっくりとした時間スケールで変化する。すなわち、このダイナミクスにおいては $x(t)$ が遅い変数、 $y(t)$ が速い変数である。このとき $x(t)$ の従うダイナミクスを求める。

まず、直観的な描像に基づいて ϵ が小さいときに $x(t)$ がどのような運動を示すのか考える。式 (A.2) を見ると、 $y(t)$ は $(x(t))^2$ に向かって時間スケール $\tau_y = 1$ で緩和していく。一方、 $x(t)$ は τ_y 程度の時間スケールではほとんど変化しないため、式 (A.2) に従った緩和の結果

$$y(t) \simeq (x(t))^2 \quad (\text{A.3})$$

となると期待できる。式 (A.3) を認めれば、あとは式 (A.1) に代入することで $x(t)$ の従

*1 以下の議論と例題は佐々真一氏の講義「非平衡現象論」初回 (Oct. 2014) の内容に基づいている

うダイナミクスが

$$\frac{dx(t)}{dt} \simeq \epsilon(x(t) - (x(t))^3) \quad (\text{A.4})$$

となると結論付けられる。しかし、以上の議論はあくまで直観的な議論に基づく式 (A.3) が正しいと言うことが前提となっており、結果がどのように正当化されるのかは明らかではない。また、 ϵ がある程度大きい場合に式 (A.4) がどのように補正されるのかを考えるためには、直観的な議論だけでは不十分で、制御された摂動論としての定式化を行う必要がある。

では次に、この問題をふつうの摂動論によって扱う。標準的な摂動論の枠組みでは、変数 $x(t), y(t)$ を ϵ のべき級数として展開する:

$$x(t) = x_{(0)}(t) + \epsilon x_{(1)}(t) + \epsilon^2 x_{(2)}(t) + \dots, \quad y(t) = y_{(0)}(t) + \epsilon y_{(1)}(t) + \epsilon^2 y_{(2)}(t) + \dots \quad (\text{A.5})$$

これらを式 (A.1, A.2) に代入して、それぞれ ϵ のオーダーが同じ項を等置することで解くべき式が得られる。得られた式を $O(\epsilon^0)$ から順番に解いていくと、

$$\frac{dx_{(0)}(t)}{dt} = 0, \quad \frac{dy_{(0)}(t)}{dt} = y_{(0)}(t) + (x_{(0)}(t))^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\Rightarrow \quad x_{(0)}(t) = x_{(0)}(0), \quad y_{(0)}(t) = (x_{(0)}(0))^2 + [y_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^2]e^{-t} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{dx_{(1)}(t)}{dt} = x_{(0)}(t) - x_{(0)}(t)y_{(0)}(t) = x_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^3 + [x_{(0)}(0)y_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^3]e^{-t} \quad (\text{A.8})$$

$$\Rightarrow \quad x_{(1)}(t) = [x_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^3]t - [x_{(0)}(0)y_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^3]e^{-t} \quad (\text{A.9})$$

となる (式 (A.2) の $O(\epsilon)$ は省略)。いま求めたいものが何だったかと言うと、遅い変数 x の時間発展であった。 x が変化する時間スケールは $\epsilon^{-1}\tau_y = \epsilon^{-1}$ なので、関心のある運動は $t = O(\epsilon^{-1})$ の時間領域で起こる。ところが、得られた式 (A.9) には時間 t に比例して増加する項 $[x_{(0)}(0) - (x_{(0)}(0))^3]t$ が現れているために、 $t = O(\epsilon^{-1})$ を代入するとこの項は ϵ を小さくする極限で発散してしまう。そもそも、摂動論においては微小パラメータのべき級数で展開したときに各項の係数が $O(1)$ であることが前提となっているので、 $x_{(1)}(t)$ が発散してしまうというのは $t = O(\epsilon^{-1})$ の時間領域で摂動論が破綻していることを意味している。

それでは、同じ問題を特異摂動の方法で解き直そう。特異摂動を使うことで、ふつうの摂動論を行った場合に解に生じる特異性 (前述の発散) の問題を回避することが出来る。この事実が、「特異摂動」という名を特徴付けている。特異摂動の核心はある種の変数変換にある。元のダイナミクス (A.1), (A.2) の $y(t), \frac{dx(t)}{dt}$ を S, Ω に変数変換した上で摂動

論を構成することで特異性の問題が取り除かれる。具体的には、以下のように変数変換を行う：

$$S(x(t), t) = y(t), \quad \Omega(x(t), t) = \frac{dx(t)}{dt}. \quad (\text{A.10})$$

これらの変数変換により、式 (A.1), (A.2) は

$$\Omega(x(t), t) = \epsilon(x(t) - x(t)S(x(t), t)), \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{dS(x(t), t)}{dt} = \frac{\partial S(x(t), t)}{\partial t} + \Omega(x(t), t) \frac{\partial S(x(t), t)}{\partial x(t)} = -S(x(t), t) + (x(t))^2, \quad (\text{A.12})$$

のように $x(t)$ をパラメータとする $S(x(t), t), \Omega(x(t), t)$ の式に書き換えられる。ここで、 $S(x(t), t), \Omega(x(t), t)$ をふつうの摂動論でやるように展開すると、

$$\Omega(x(t), t) = \epsilon\Omega_{(1)}(x(t), t) + \epsilon^2\Omega_{(2)}(x(t), t) + \dots, \quad (\text{A.13})$$

$$S(x(t), t) = S_{(0)}(x(t), t) + \epsilon S_{(1)}(x(t), t) + \epsilon^2 S_{(2)}(x(t), t) + \dots, \quad (\text{A.14})$$

となる。式 (A.11) より $\Omega(x(t), t)$ の展開が $O(\epsilon)$ から始まっていることと、前段落の $x(t), y(t)$ を展開した場合とは異なり $x(t)$ については展開していないことに注意。あとは、ふつうの摂動論の方法にしたがって解くだけで、 $O(\epsilon^0)$ の式より

$$\frac{\partial S_{(0)}(x(t), t)}{\partial t} = -S_{(0)}(x(t), t) + (x(t))^2, \quad \Rightarrow \quad S_{(0)}(x(t), t) = (x(t))^2 + [S_{(0)}(x(t), 0) - (x(t))^2]e^{-t}, \quad (\text{A.15})$$

$O(\epsilon)$ の $\Omega(x(t), t)$ の式より、

$$\Omega_{(1)}(x(t), t) = x(t) - x(t)S_{(0)}(x(t), t) = x(t) - (x(t))^3 + [x(t)S_{(0)}(x(t), 0) - (x(t))^3]e^{-t} \quad (\text{A.16})$$

となり、 $t \gg 1$ の範囲だけを考えると $x(t)$ のダイナミクスは初期条件から決まる項 $S_{(0)}(x(t), 0)$ に依存しなくなり

$$\frac{dx(t)}{dt} = \epsilon[x(t) - (x(t))^3] \quad (\text{A.17})$$

と求められる。このように特異摂動の計算を $O(\epsilon)$ まで行うことによって、直観的な議論によって導いた式 (A.4) が摂動論としての定式化に基づいて導けた。

さらに ϵ の高次のオーダーまで特異摂動の計算を進めることもできる。式 (A.12) の $O(\epsilon)$ のオーダーを考えると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{(1)}(x(t), t)}{\partial t} &= -S_{(1)}(x(t), t) - \Omega_{(1)}(x(t), t) \frac{\partial S_{(0)}(x(t), t)}{\partial x(t)} \\ &= -S_{(1)}(x(t), t) - x(t) (1 - (x(t))^2 + [S_{(0)}(x(t), 0) - (x(t))^2]e^{-t}) \frac{\partial S_{(0)}(x(t), t)}{\partial x(t)} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

より、 $S_{(1)}(x(t), t)$ は

$$S_{(1)}(x(t), t) = -x(t)(1 - (x(t))^2) + [S_{(0)}(x(t), 0) - (x(t))^2]te^{-t} \frac{\partial S_{(0)}(x(t), t)}{\partial x(t)} \\ + \left[x(t)(1 - (x(t))^2) \frac{\partial S_{(0)}(x(t), t)}{\partial x(t)} + S_{(1)}(x(t), 0) \right] e^{-t} \quad (\text{A.19})$$

と求まる。右辺 2 行目は積分定数に相当する項。得られた $S_{(1)}(x(t), t)$ を式 (A.11) に代入して、 $t \gg 1$ を仮定すれば

$$\Omega_{(2)}(x(t), t) = -x(t)S_{(1)}(x(t), t) = 2[x(t)]^3(1 - (x(t))^2) \quad (\text{A.20})$$

という $x(t)$ のダイナミクスに関する高次の補正が求められる。

最後に、 $t \gg 1$ を仮定しない場合について簡単に述べる。そのような場合には、 $O(1)$ の時間スケールで減衰する項の寄与が無視できないため、 $S_{(0)}(x(t), 0)$, $S_{(1)}(x(t), 0)$ といった初期条件から決まる項をあらわに扱う必要がある。 $S(x(t), t)$ の定義 [式 (A.10)] より式 (A.12) の初期条件は $S(x(0), 0) = y(0) =: y_0$ で与えられる。 y_0 は与えられる定数であり ϵ で展開するものではないことに注意すると、

$$S_{(0)}(x(0), 0) = y_0, \quad S_{(n \geq 1)}(x(0), 0) = 0 \quad (\text{A.21})$$

でなければならない。さらに、 $S_{(n)}(x(t), 0)$ が $x(t)$ のみの関数であることに注意すれば

$$S_{(0)}(x(t), 0) = y_0, \quad S_{(n \geq 1)}(x(t), 0) = 0 \quad (\text{A.22})$$

となる。

参考文献

- [1] 明 清水. 熱力学の基礎 = *Principles of thermodynamics*. 東京大学出版会, 東京, 2007.
- [2] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [3] J. Perrin and Dabrowski. Brownian motion and molecular constants. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l Academie des sciences*, 149:477–479, 1909.
- [4] Ken Sekimoto. Kinetic characterization of heat bath and the energetics of thermal ratchet models. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(5):1234–1237, 1997.
- [5] Denis Evans, E. Cohen, and G. Morriss. Probability of second law violations in shearing steady states. *Physical Review Letters*, 71(15):2401–2404, October 1993.
- [6] Gavin E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Physical Review E*, 60(3):2721–2726, September 1999.
- [7] N G van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-Holland personal library. North-Holland, Amsterdam ; Tokyo, 1992.
- [8] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters*, 78(14):2690–2693, 1997.
- [9] M. Büttiker. Transport as a consequence of state-dependent diffusion. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 68(2-3):161–167, June 1987.
- [10] Rolf Landauer. Motion out of noisy states. *Journal of Statistical Physics*, 53(1):233–248, 1988.
- [11] P. Olbrich, E. L. Ivchenko, R. Ravash, T. Feil, S. D. Danilov, J. Allerdings, D. Weiss, D. Schuh, W. Wegscheider, and S. D. Ganichev. Ratchet effects induced by terahertz radiation in heterostructures with a lateral periodic potential. *Physical Review Letters*, 103(9):090603, 2009.
- [12] P. Olbrich, J. Karch, E. L. Ivchenko, J. Kamann, B. Mrz, M. Fehrenbacher, D. Weiss, and S. D. Ganichev. Classical ratchet effects in heterostructures with a lateral periodic potential. *Physical Review B*, 83(16):165320, April 2011.

- [13] Robert Zwanzig. Nonlinear generalized Langevin equations. *Journal of Statistical Physics*, 9(3):215–220, November 1973.
- [14] Daniel Rings, Romy Schachoff, Markus Selmke, Frank Cichos, and Klaus Kroy. Hot Brownian motion. *Physical Review Letters*, 105(9):090604, 2010.
- [15] Ken Sekimoto. *Stochastic energetics*, volume 799 of *Lecture notes in physics*. Springer, Berlin, 2010.
- [16] Tongcang Li, Simon Kheifets, David Medellin, and Mark G. Raizen. Measurement of the instantaneous velocity of a Brownian particle. *Science*, 328(5986):1673–1675, June 2010.
- [17] Rongxin Huang, Isaac Chavez, Katja M. Taute, Branimir Luki, Sylvia Jeney, Mark G. Raizen, and Ernst-Ludwig Florin. Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid. *Nature Physics*, 7(7):576–580, 2011.
- [18] Miki Matsuo and Shin-ichi Sasa. Stochastic energetics of non-uniform temperature systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 276(12):188–200, February 2000.
- [19] Antonio Celani, Stefano Bo, Ralf Eichhorn, and Erik Aurell. Anomalous thermodynamics at the microscale. *Physical Review Letters*, 109(26):260603, 2012.
- [20] O.-P. Saira, Y. Yoon, T. Tanttu, M. Möttönen, D. V. Averin, and J. P. Pekola. Test of the Jarzynski and Crooks fluctuation relations in an electronic system. *Physical Review Letters*, 109(18):180601, 2012.
- [21] J. V. Koski, T. Sagawa, O.-P. Saira, Y. Yoon, A. Kutvonen, P. Solinas, M. Mtnen, T. Ala-Nissila, and J. P. Pekola. Distribution of entropy production in a single-electron box. *Nature Physics*, 9(10):644–648, 2013.
- [22] Tsuyoshi Hondou and Ken Sekimoto. Unattainability of Carnot efficiency in the brownian heat engine. *Physical Review E*, 62(5):6021–6025, November 2000.
- [23] Massimiliano Esposito. Stochastic thermodynamics under coarse graining. *Physical Review E*, 85(4):041125, April 2012.
- [24] Ken Sekimoto. Microscopic heat from the energetics of stochastic phenomena. *Physical Review E*, 76(6):060103, December 2007.
- [25] Richard Phillips Feynman, Robert B. Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman lectures on physics*. Pearson, Addison-Wesley, San Francisco ; Tokyo, 2006.
- [26] Juan M. R. Parrondo. Criticism of Feynman’s analysis of the ratchet as an engine. *American Journal of Physics*, 64(9):1125, 1996.
- [27] Moisés Santillán and Hong Qian. Irreversible thermodynamics in multiscale stochastic dynamical systems. *Physical Review E*, 83(4):041130, April 2011.
- [28] Stefano Bo and Antonio Celani. Entropy production in stochastic systems with fast and slow time-scales. *Journal of Statistical Physics*, pages 1–27, 2014.

-
- [29] Ronald Benjamin and Ryoichi Kawai. Inertial effects in bttiker-landauer motor and refrigerator at the overdamped limit. *Physical Review E*, 77(5):051132, May 2008.
- [30] Stefano Bo and Antonio Celani. Entropic anomaly and maximal efficiency of microscopic heat engines. *Physical Review E*, 87(5):050102, May 2013.
- [31] Kyogo Kawaguchi and Yohei Nakayama. Fluctuation theorem for hidden entropy production. *Physical Review E*, 88(2):022147, 2013.
- [32] Yongjoo Baek, Meesoon Ha, Hawoong Jeong, and Hyunggyu Park. Comment on “fluctuation theorem for hidden entropy production”. *arXiv:1402.1235 [cond-mat]*, February 2014. arXiv: 1402.1235.
- [33] Ian J. Ford. private communication.
- [34] Pierre Gaspard. Diffusion, effusion, and chaotic scattering: An exactly solvable liouvillian dynamics. *Journal of Statistical Physics*, 68(5-6):673–747, September 1992.
- [35] Richard E. Spinney and Ian J. Ford. Nonequilibrium thermodynamics of stochastic systems with odd and even variables. *Physical Review Letters*, 108(17):170603, April 2012.
- [36] Rolf Landauer. $dQ=T dS$ far from equilibrium. *Physical Review A*, 18(1):255–266, July 1978.
- [37] Yoshitsugu Oono and Marco Paniconi. Steady state thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130:29–44, 1998.
- [38] Teruhisa Komatsu and Naoko Nakagawa. Expression for the stationary distribution in nonequilibrium steady states. *Physical Review Letters*, 100(3):4, January 2008.
- [39] Teruhisa S. Komatsu, Naoko Nakagawa, Shin-ichi Sasa, and Hal Tasaki. Steady-state thermodynamics for heat conduction: Microscopic derivation. *Physical Review Letters*, 100(23):230602, June 2008.
- [40] Takahiro Hatano and Shin-ichi Sasa. Steady-state thermodynamics of Langevin systems. *Physical Review Letters*, 86(16):3463–3466, April 2001.
- [41] Christian Maes and Karel Netočný. A nonequilibrium extension of the Clausius heat theorem. *Journal of Statistical Physics*, 154(1-2):188–203, January 2014.
- [42] Teruhisa S. Komatsu, Naoko Nakagawa, Shin-ichi Sasa, and Hal Tasaki. Entropy and nonlinear nonequilibrium thermodynamic relation for heat conducting steady states. *Journal of Statistical Physics*, 142(1):127–153, November 2010.