

# 揺らぐ系の熱力学の基礎

金澤 輝代士

平成 26 年 8 月 5 日

## 概要

近年の実験技術の向上により、微小系の揺らぎが着目を浴びている。例えば、コロイド系・生物系・電気回路系では熱揺らぎを無視できないことが知られている。ここで次の問を考えてみよう：この様な微小系にも熱力学的な理論は存在するであろうか？この疑問は直観的には肯定的に解決される筈である。何故なら、微小系にも分子モーターといった熱機関が実存することは既に確認されており、そういった微小熱機関にも熱力学的な制約が課されている筈だからだ。

最終的にはこの問は肯定的に答えられた。微小系の熱力学量の正体が判明し、微小系での揺らぎがあっても成立する普遍的な法則が確立した。例えば、微小系での熱力学第1法則（仕事・熱の定義）や第2法則（不可逆性）などである。特に第2法則を理解する為には揺らぎの定理が大きな役割を果たした。これらの結果をまとめて“揺らぐ系の熱力学 (Stochastic Thermodynamics)”と呼ばれ、近年の大きな成果となっている。

本ノートでは、この探求を通じて完成した熱力学理論である“揺らぐ系の熱力学”を説明する。この理論は確率過程に立脚した理論体系であり、理解する為には多少の算数的な知識が前提となっていた。そこでこのノートでは揺らぐ系の熱力学を理解する上で最低限必要な確率過程の知識を第1章で説明する。直観的に理解する事・具体的な系で計算することが物理学では求められていると筆者は信じているので、数学的厳密性を気にせず、極めて直観的な説明に終始した。筆者としては、読者が計算のコツ（手の抜きどころ）を理解しつつ、手軽に自信を持って計算出来るようになれば幸福である。第2章で、確率過程を用いて微小系の熱力学の枠組みを構築する。微小系の極小モデルとして Langevin 方程式を導入し、Langevin 方程式に対して熱力学量（仕事・熱）を定義する。そして確率過程の計算方法での第1法則の理解の仕方を説明する。次に、第2法則を説明する。第2法則は不可逆性に関する法則であり、熱力学の最大の特徴である。第2法則の定式化に当たっては揺らぎの定理の説明を行う。揺らぎの定理から導かれる種々の定理を説明し、それらから通常の熱力学形式の第2法則を導出する。

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>確率過程の計算方法</b>	<b>3</b>
1.1	Markov 過程 . . . . .	3
1.2	様々な Master 方程式 . . . . .	3
1.2.1	常微分方程式 : Liouville 方程式 . . . . .	3
1.2.2	Poisson ノイズ . . . . .	4
1.2.3	Gauss ノイズ . . . . .	5
1.2.4	White ノイズ (Lévy-Itô の分解定理) . . . . .	7
1.2.5	Gauss ノイズの特殊性~連続経路・伊藤ルール~ . . . . .	7
1.3	確率微分方程式と伊藤積分 . . . . .	8
1.3.1	Multiplicative ノイズ . . . . .	8
1.3.2	伊藤積分 . . . . .	8
1.4	確率過程の微分公式 . . . . .	9
1.4.1	Poisson ノイズの場合 (ただの Taylor 展開) . . . . .	9
1.4.2	Gauss ノイズの場合 (伊藤の公式) . . . . .	10
1.4.3	Gauss ノイズと Stratonovich 積分 . . . . .	11
1.5	Fokker-Planck 方程式 . . . . .	12
1.6	経路積分表示 (Onsager-Machlup 公式) . . . . .	12
<b>第 2 章</b>	<b>微小系の熱力学</b>	<b>14</b>
2.1	多粒子系の熱力学から 1 粒子系の熱力学へ . . . . .	14
2.2	Langevin 方程式 . . . . .	15
2.3	熱力学第 1 法則 (ゆらぎのエネルギー論) . . . . .	17
2.3.1	Underdamped Langevin 方程式の場合 . . . . .	17
2.3.2	Overdamped Langevin 方程式の場合 . . . . .	19
2.3.3	Helmholtz 自由エネルギー . . . . .	19
2.4	熱力学第 2 法則 . . . . .	19
2.4.1	詳細揺らぎの定理 . . . . .	19
2.4.2	Crooks の揺らぎの定理 . . . . .	21
2.4.3	揺らぎの定理から導出される諸関係式 . . . . .	22
<b>付録 A</b>	<b>本文の式の導出</b>	<b>23</b>
A.1	Liouville 方程式 (1.4) の導出 . . . . .	23
A.2	Multiplicative Gauss ノイズでの微分連鎖ルール . . . . .	23

付録 B 公式のまとめ	25
B.1 Gauss ノイズ駆動の確率過程の公式	25
B.2 微小系熱力学のまとめ	26
B.2.1 Langevin 系での熱力学 (第 1, 2 法則)	26
B.2.2 種々の揺らぎの定理	26

# 第1章 確率過程の計算方法

まず、古典確率過程の計算方法を説明する。このノートでは数学的な厳密性は配慮せず、実用的な計算方法と“手の抜き方”を説明する<sup>1</sup>。参考にした文献は、C. Gardiner の教科書 [1], van Kampen の教科書 [2], H. Risken の教科書 [3], H. Haken の教科書 [4] である。基本的に Gauss ノイズに関する計算法則に焦点を当てたノートになっているが、筆者は Gauss ノイズを理解する上で Poisson ノイズを最初に取り上げる方法が最も本質が分かっていると思うので、Poisson ノイズから Gauss ノイズを定義する構成にした。この流儀の教科書を知らないの、ここは自己流にアレンジした定式化である。微小系熱力学の最もスタンダードな定式化は Gauss 型の確率過程についてのものであり、ここでまとめられた Gauss 型の確率過程の計算方法の知識で事足りると筆者は信じる。

## 1.1 Markov 過程

このノートでは主に 1 変数の連続時間 Markov 過程のみを扱う。Markov 過程とは、過去の履歴に依存しない確率過程である。このノートでは、次のように定義しよう<sup>2</sup>。ある確率変数  $\hat{x}(t)$  の確率分布関数  $P(x, t) \equiv P(\hat{x}(t) = x)$  の時間発展が、ある線形演算子  $L$  を用いて次の形でかける：

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = LP(x, t). \quad (1.1)$$

この様な、確率分布の時間発展方程式を **Master 方程式** という<sup>3</sup>。

## 1.2 様々な Master 方程式

### 1.2.1 常微分方程式：Liouville 方程式

まず、初期条件が確率的に与えられている系 ( $P(\hat{x}(0) = x_0) \equiv P_0(x_0)$ ) が決定論的な常微分方程式に従う場合を考える。具体的には次の常微分方程式を考える<sup>4</sup>：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}), \quad (1.3)$$

この場合は当然 Markov 過程であり、系の確率分布  $P(x, t)$  の時間発展は Liouville 方程式（確率の保存についての連続の式、解析力学 [5]、証明は付録 A.1 に従う）：

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) P(x, t). \quad (1.4)$$

<sup>1</sup>算数を理解する事とは、慎重に扱うべき計算といい加減に扱って良い計算を見分けるセンスを手に入れることだと筆者は信じている。このノートはそのセンスを養うことを念頭に置いて書かれている。

<sup>2</sup>より正確な定義は C. Gardiner [1] の定義を参照。

<sup>3</sup>この定義を直観的に説明すると、次の様になる：過去の履歴に寄らずに系が時間発展するということは、微小時間  $\Delta t$  についての  $P(x, t + \Delta t)$  の時間発展が 1Step 前の情報 ( $P(x, t)$ ) だけで決まると言うことを意味している。即ち、ある線形演算子  $L'$  が存在して、

$$P(x, t + \Delta t) = L'P(x, t) \quad (1.2)$$

という形で書けると言うことである。 $L' = 1 + \Delta t L$  と書き直し、更に微分形式に直すと Master 方程式に到達する。

<sup>4</sup>この場合  $\hat{x}(t)$  は初期条件のみに確率論が入っている。

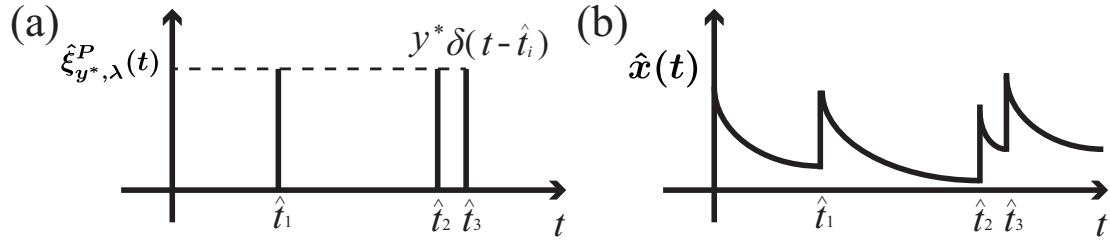


図 1.1: (a)Poisson ノイズの典型的軌道. (b)Poisson ノイズに駆動される確率過程 ( $a(x) = -x$  の場合) の軌道のイメージ.

## 1.2.2 Poisson ノイズ

最初に **Poisson** ノイズを議論する. Poisson ノイズは 2 つのパラメータによって特徴づけられる: 1 つは遷移量  $y^*$  であり, もう 2 つは単位時間遷移率  $\lambda$  である. 即ち, 区間  $[t, t + dt]$  の間に Poisson ノイズが発生する確率は

$$\lambda dt + O(dt^2) \quad (1.5)$$

とする. ノイズが発生すればその時刻を記録し, 発生時刻列  $\{\hat{t}_i\}_i$  が作られる. 但し,  $\hat{t}_i$  は  $i$  回目のノイズの発生時刻である. これらを用いて, 遷移量  $y^*$  の Poisson ノイズは次の形で書ける (図 1.1(a)):

$$\hat{\xi}_{y^*, \lambda}^P(t) = \sum_{i=1}^{\infty} y^* \delta(t - \hat{t}_i). \quad (1.6)$$

次に, この Poisson ノイズに駆動される確率過程を考える:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + \hat{\xi}_{y^*, \lambda}^P(t). \quad (1.7)$$

例えば,  $a(\hat{x}) = -x$  の場合は図 1.1(b) の様な動きをする. ここで経路に **Jump** があることに注意. この確率過程の時間発展は次の Master 方程式となる:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) P(x, t) + \lambda [P(x - y^*, t) - P(x, t)] \quad (1.8)$$

右辺の第 1 項は決定論的時間発展を表し, 第 2 項は Poisson ノイズによる飛躍を表している.

ここで, Poisson ノイズの持つ特異性を微分形式で見ておこう. (特に, この微分形式の表示は Gauss ノイズの時に重要となる.) 簡単の為, Poisson ノイズのみのケース ( $a(x) = 0$ ) を考えると, 時間間隔  $dt$  の間の飛躍量  $d\hat{x} \equiv \hat{x}(t + dt) - x(t)$  は次のいずれかの値になる:

$$d\hat{x} = \begin{cases} 0 & (\text{飛躍のない時: 確率} = 1 - \lambda dt) \\ y^* & (\text{飛躍のある時: 確率} = \lambda dt) \end{cases} \quad (1.9)$$

あるいは,

$$(d\hat{x})^n = \begin{cases} 0 & (\text{飛躍のない時: 確率} = 1 - \lambda dt) \\ y^{*n} & (\text{飛躍のある時: 確率} = \lambda dt) \end{cases} \quad (1.10)$$

である. 即ち,  $d\hat{x}$  のモーメントは

$$\langle (d\hat{x})^n \rangle = \lambda y^{*n} dt \quad (1.11)$$

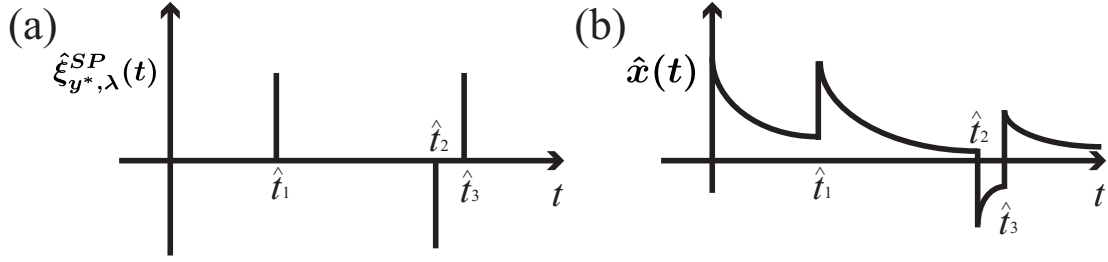


図 1.2: (a) 対称 Poisson ノイズの典型的軌道. (b) 対称 Poisson ノイズに駆動される系の軌道 ( $a(\hat{x}) = -\hat{x}$  の場合).

となる. 即ち, 全ての次数の微分形式のモーメントが  $O(dt)$  になる. これは, 経路に飛躍があるため, 微分形式の高次の量が全て 1 次の微小量になることを意味する.

この Poisson ノイズを組み合わせることで様々な white ノイズを構成することが出来る. 簡単な例として対称 Poisson ノイズを扱う.

(例) 対称 Poisson ノイズ 正負の向きに対称な Poisson ノイズを次の様に構成することが出来る:

$$\hat{\xi}_{y^*,\lambda}^{SP}(t) = \hat{\xi}_{y^*,\lambda/2}^P(t) + \hat{\xi}_{-y^*,\lambda/2}^P(t). \quad (1.12)$$

このノイズに駆動される確率過程

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + \hat{\xi}_{y^*,\lambda}^{SP} \quad (1.13)$$

を考えると, Master 方程式は次の形になる:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) P(x, t) + \frac{\lambda}{2} [P(x - y^*, t) - P(x, t)] + \frac{\lambda}{2} [P(x + y^*, t) - P(x, t)]. \quad (1.14)$$

また, 対称 Poisson ノイズの微分形式のモーメントは次の様になる:

$$\langle (d\hat{x})^n \rangle = \begin{cases} 0 & (n \text{ は奇数}) \\ \lambda y^{*n} dt & (n \text{ は偶数}) \end{cases}. \quad (1.15)$$

### 1.2.3 Gauss ノイズ

先ほど扱った Poisson ノイズは経路が明らかに飛躍する, 極めて特異的なノイズだった. そこで, 次に, 経路の飛躍がないノイズを考えよう. 具体的には, 対称 Poisson ノイズ  $\hat{\xi}_{y^*,\lambda}^{SP}$  を考える. 対称 Poisson ノイズの分散は

$$\langle d\hat{x}^2 \rangle = \lambda y^{*2} dt \quad (1.16)$$

であるが, 分散を固定 ( $\lambda y^{*2} = \sigma^2$  (定数)) したまま, 飛躍の量  $y^*$  を 0 に近づける極限 ( $y^* \rightarrow +0$ ) を考える:

$$\hat{\xi}_{\sigma^2}^G(t) \equiv \lim_{\substack{y^{*2}\lambda=\sigma^2 \\ y^*\rightarrow+0}} \hat{\xi}_{y^*,\lambda}^{SP}(t). \quad (1.17)$$

この結果得られるノイズが **Gauss ノイズ** である. 特に, 分散が 1 の Gauss ノイズを  $\hat{\xi}^G$  と書くことにする. この極限では,  $\lambda \rightarrow +\infty$ ,  $y^* \rightarrow +0$  であり, 即ち, ノイズの発生回数が単位時間に無限回になる代わりに飛躍が消える極限を取っている.

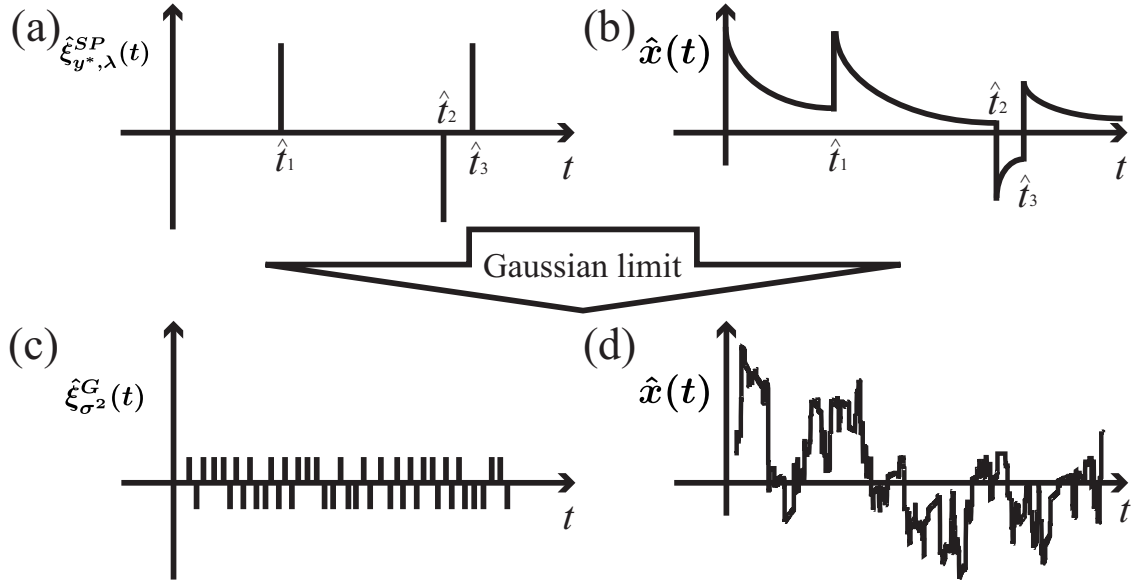


図 1.3: (a-b) 対称 Poisson ノイズとそれに駆動される系の軌道 ( $a(\hat{x}) = -\hat{x}$  の場合). (c-d) 対称 Poisson ノイズから Gaussian 極限 ( $y^* \rightarrow +0, \lambda y^{*2} = 1$ ) を取る. Gauss ノイズの典型的な軌道は (c) であり, Gauss ノイズに駆動される系の典型的軌道が (d) である.

ここで, Gauss ノイズについての Master 方程式を導出しておく. それにあたって, 決定論的力が無い場合 ( $a(x) = 0$ ) について対称 Poisson ノイズの Master 方程式 (1.14) を Taylor 展開しよう:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= \frac{\lambda}{2} [P(x - y^*, t) + P(x + y^*, t) - 2P(x, t)] \\ &= \lambda \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^{*2n}}{(2n)!} \frac{\partial^{2n}}{\partial x^{2n}} P(x, t). \end{aligned} \quad (1.18)$$

ここで,  $\lambda y^{*2} = \sigma^2$  (定数) に固定しながら極限  $y^* \rightarrow +0$  を取ると,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \quad (1.19)$$

という拡散方程式が導出される. 方程式 (1.19) は局所的な方程式 (有限階の微分方程式) であることに注意. Poisson ノイズについての Master 方程式は微分積分方程式で有り, 非局所な方程式だったので対照的である.

また, Gauss ノイズの微分形式は極めて著しい特徴があるので, それに触れておく. 今, 分散が 1 の Gauss ノイズ ( $\hat{\xi}^G(t) \equiv \hat{\xi}_{\sigma^2=1}^G(t)$ ) に対して次の量を定義する:

$$d\hat{W} \equiv \hat{\xi}^G dt \iff \hat{W}(t) = \int_{t_i}^t ds \hat{\xi}^G(s). \quad (1.20)$$

この  $\hat{W}$  には特別な名前が付いており, **Wiener 過程** という. Gauss ノイズ (Wiener 過程) についての微分形式は, ノイズのモーメントが 2 次で打ち切れるという著しい性質を持つ:

$$\langle (d\hat{W})^n \rangle = \begin{cases} dt & (n = 2) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}. \quad (1.21)$$



### 1.2.4 White ノイズ (Lévy-Itô の分解定理)

次に White ノイズを扱う。White ノイズとは、時間相関を持たないノイズである。(数学的には Lévy 過程と呼ばれている。) 象徴的には次の様な関係式で定義する：

$$\langle \hat{\xi}(t_1) \hat{\xi}(t_2) \rangle \propto \delta(t_1 - t_2). \quad (1.22)$$

例えば、今まで扱ってきた Poisson ノイズと Gauss ノイズはともに White ノイズに含まれている。実は、White ノイズとしてはこれらのノイズだけで全て尽きている事が知られている。正確な主張 (Lévy-Itô の分解定理) は次の通りに表現される：全ての White ノイズは Poisson ノイズと Gauss ノイズの組み合わせとして構成できる。なので、今まで扱ってきたノイズを組み合わせることで White ノイズに駆動される Markov 過程を再現できる。

### 1.2.5 Gauss ノイズの特殊性～連続経路・伊藤ルール～

Gauss ノイズは確率過程のなかでも特別な意味を持つ。それは次の2つである：

- [(ア) 連続な経路] 経路が連続な 1 変数 Markov 過程は Gauss ノイズ型の確率過程だけ。
- [(イ) 伊藤ルール] Gauss ノイズの微分形式が極めて非自明で綺麗な構造を持つ。

性質 (ア) は Gauss ノイズの構成方法から理解できる。このノートでは飛躍が無くなる極限として Gauss ノイズを定義したので、性質 (ア) は構成法から解釈できる<sup>5</sup>。事実、Gauss ノイズに駆動される系の Master 方程式 (1.19) は局所的な方程式であり、経路に飛びが無いことが分かる。

問題は性質 (イ) である。Gauss ノイズの微分形式は式 (1.21) である。式 (1.21) は平均値を取った状態での性質であるが、実は、平均値を取らない場合の性質に拡張できる：

$$(d\hat{W})^n = \begin{cases} dt & (n = 2) \\ 0 & (n \geq 3) \end{cases}. \quad (1.23)$$

この性質は Poisson ノイズには存在せず、Gauss ノイズだけの特徴である<sup>6</sup>。これを理解するためには、確率変数  $\hat{Z} \equiv (d\hat{W})^2$  の分散を調べよう。 $\hat{Z}$  の分散が 0 ならば、 $(d\hat{W})^2$  が確率変数ではなく定数と言うことになる (数学的には平均 2 乗収束の意味での等式である。) 即ち、

$$\langle (\hat{Z} - \langle \hat{Z} \rangle)^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle - \langle \hat{Z} \rangle^2 = \langle (d\hat{W})^4 \rangle - dt^2 = 0 + o(dt). \quad (1.24)$$

である。この結果を象徴的に次の様にして書いて、伊藤ルールと呼ぶ：

$$(d\hat{W})^2 = dt \iff \lim_{dt \rightarrow \infty} \frac{(d\hat{W})^2}{dt} = 1. \quad (1.25)$$

これは直観的には大数の法則的なものである。Gauss ノイズでは単位時間に無限回のノイズが発生するため、確率変数  $(d\hat{W})^2$  が確率変数ではなくなってしまったのだ。ちなみに、同様にして次の等式も示せる<sup>7</sup>：

$$dt d\hat{W} = 0. \quad (1.26)$$

<sup>5</sup> 正確な主張は文献 [1] を参照のこと。

<sup>6</sup> 事実、Poisson ノイズでは期待値を取らないときは式 (1.10) が成立し、依然として確率変数のままである。

<sup>7</sup> 証明は  $\hat{Z}' \equiv dt d\hat{W}$  と置き、 $\langle (\hat{Z}' - \langle \hat{Z}' \rangle)^2 \rangle = \langle Z'^2 \rangle - \langle \hat{Z}' \rangle^2 = dt^2 \langle (d\hat{W})^2 \rangle = O(dt^3)$  から示せる。

## 1.3 確率微分方程式と伊藤積分

### 1.3.1 Multiplicative ノイズ

今まで扱ってきた確率過程は次の形をしていた：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + \hat{\xi}(t). \quad (1.27)$$

この形で特徴的なのは，white ノイズが単純に足し算の形で寄与する点である．このようなノイズを **additive** ノイズと呼んで特別視する．Additive ノイズに駆動される確率微分方程式は，そのままの形で well-defined であり，何の問題もない．実際，今までの例から分かるように，additive ノイズは極めて直観的に扱うことが出来る．

それに対して，次の形の確率微分方程式では素朴な意味では well-defined ではない：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x})\hat{\xi}. \quad (1.28)$$

この様に，ノイズが乗法的になっているノイズを **multiplicative** ノイズと呼ぶ．この方程式が well-defined でない事を理解するには次の常微分方程式を考えればいい（※確率微分方程式ではない！）．

$$\frac{dx(t)}{dt} = x(t)\delta(t-1), \quad (1.29)$$

但し初期条件は  $x(0) = 1$  とする．この方程式は **well-defined** ではない点に注意．というのは， $t = 1$  での時間離散化に次のような色々な候補が考えられるからだ：今，時間刻み幅を  $\Delta t$ ， $x(1+\Delta t) = x_{i+1}$ ， $x(1) = x_i = 1$  と書いたとして，

- 伊藤型

$$\frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} = x_i \frac{1}{\Delta t} \implies x(1+0) = 2, \quad (1.30)$$

- 中点規則型

$$\frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} = \frac{x_{i+1} + x_i}{2} \frac{1}{\Delta t} \implies x(1+0) = 3, \quad (1.31)$$

- 係数  $\alpha$  を用いた線形補間 ( $0 \leq \alpha \leq 1$  は実数)

$$\frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} = [\alpha x_{i+1} + (1-\alpha)x_i] \frac{1}{\Delta t} \implies x(1+0) = \frac{2-\alpha}{1-\alpha}. \quad (1.32)$$

見て分かる通り， $\delta$  関数に関わる問題では離散化で答えが異なっている．今まで扱ってきた white ノイズは本質的に  $\delta$  関数を用いて構築されるものであり，全く同様の問題を抱えている．即ち，離散化の方法を明示する必要があるが生じる．ここで現れるのが**確率積分**の問題である．

### 1.3.2 伊藤積分

では，ここで確率過程で最もスタンダードな積分である**伊藤積分**を定義する．伊藤積分は式 (1.30) での離散化を定式化したものである．具体的には次の様に定義する：まず区間  $[t_i, t_f]$  について時間の細分を行う ( $t_i = s_0 < s_2 < \dots < s_N = t_f$ )．今， $\Delta t_i \equiv t_{i+1} - t_i$  と  $|\Delta t| \equiv \max_i \Delta t_i$  を導入し， $N \rightarrow \infty$ ， $|\Delta t| \rightarrow +0$  の極限の下で次の積分を定義する：

$$\int_{t_i}^{t_f} ds f(\hat{x}(s)) \cdot \hat{\xi}(s) \equiv \lim_{\substack{|\Delta t| \rightarrow +0 \\ N \rightarrow \infty}} \sum_{i=0}^{N-1} \Delta t_i f(\hat{x}(s_i)) \hat{\xi}(s_i) \quad (1.33)$$

ここでの記号  $\cdot$  は伊藤積分を明示する記号である．この伊藤積分を用いて，伊藤型の multiplicative ノイズに駆動される確率微分方程式を次の様に定義する：次の確率微分方程式

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x}) \cdot \hat{\xi} \quad (1.34)$$

を，次の確率積分方程式を用いて定義する．

$$\hat{x}(t) = \hat{x}(t_i) + \int_{t_i}^{t_f} ds a(\hat{x}(s)) + \int_{t_i}^{t_f} ds b(\hat{x}(s)) \cdot \hat{\xi}(s). \quad (1.35)$$

伊藤積分の最大の特徴は平均値操作の簡便性である：

$$\begin{aligned} \int_{t_i}^{t_f} ds \langle f(\hat{x}(s)) \cdot \hat{\xi}(s) \rangle &= \int_{t_i}^{t_f} ds \langle f(\hat{x}(s)) \rangle \langle \hat{\xi}(s) \rangle = 0 \\ \iff \langle f(\hat{x}(s)) \cdot \hat{\xi}(s) \rangle &= \langle f(\hat{x}(s)) \rangle \langle \hat{\xi}(s) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.36)$$

これは，伊藤積分の定義に振り返ってみると理解できる．式 (1.33) の右辺中の  $f(\hat{x}(s_i))\hat{\xi}(s_i)$  に着目しよう． $\hat{x}(s_i)$  は  $\hat{\xi}^G(s_i)$  と無相関であり，平均値が decouple する．実際， $\hat{\xi}^G(s_i)$  が影響を与えるのは  $\hat{x}(s_{i+1})$  である．

## 1.4 確率過程の微分公式

ここでは確率過程の微分規則の説明を行う．今までで説明したとおり，確率過程で出てくるノイズには  $\delta$  関数的な特異性がある．これは White ノイズの定義式 (1.22) に現れているし，そもそも White ノイズの代表例である Poisson ノイズは  $\delta$  関数の集まりである．この事を以下，次の形の変数変換を行った場合について具体的に見ていこう：

$$\hat{y} = f(\hat{x}), \quad (1.37)$$

ただし， $f(x)$  は任意の関数である．

### 1.4.1 Poisson ノイズの場合（ただの Taylor 展開）

今，Poisson ノイズ ( $\hat{\xi}_{y^*,\lambda}^P(t) = \sum_{i=1}^{\infty} y^* \delta(t - \hat{t}_i)$ ) に駆動される確率微分方程式を考える：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x}) \cdot \hat{\xi}_{y^*,\lambda}^P. \quad (1.38)$$

但し， $\hat{t}_0 = t_i$  とする．この方程式の挙動は，Poisson ノイズに駆動される時刻  $t = \hat{t}_i$ ，又はそれ以外の時刻  $\hat{t}_i < t < \hat{t}_{i+1}$  で場合分けされる：

$$\hat{x}(\hat{t}_i + dt) - \hat{x}(\hat{t}_i) = \begin{cases} y^* & (t = \hat{t}_i) \\ a(\hat{x})dt & (\hat{t}_i < t < \hat{t}_{i+1}) \end{cases}. \quad (1.39)$$

これを考えると，変数変換  $\hat{y} = f(\hat{x})$  を行ったときの  $f(\hat{x}(t))$  の変化は次の様になる：

$$f(\hat{x}(t + dt)) - f(\hat{x}(t)) = \begin{cases} f(\hat{x}(\hat{t}_i) + y^*) - f(\hat{x}(\hat{t}_i)) & (t = \hat{t}_i) \\ f'(\hat{x}(t))a(\hat{x})dt & (\hat{t}_i < t < \hat{t}_{i+1}) \end{cases}. \quad (1.40)$$

ここで、 $y^*$  が微量では無いので  $t = \hat{t}_i$  では単純な微分で記述出来ない点に注意。無理やり微分的な記述を行う場合は、形式的な Taylor 展開をただ書き下すことしか出来ない：

$$df(\hat{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(d\hat{x})^n}{n!} \cdot \frac{df^n(\hat{x})}{d\hat{x}^n} \iff \frac{df(\hat{x})}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(d\hat{x})^n}{dt} \cdot \frac{df^n(\hat{x})}{d\hat{x}^n}, \quad (1.41)$$

但し、ここでの積は伊藤型である。

#### 1.4.2 Gauss ノイズの場合 (伊藤の公式)

次に、Gauss ノイズの場合を扱おう：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x}) \cdot \hat{\xi}^G. \quad (1.42)$$

ここで、Gauss ノイズとは飛躍の幅が 0 の極限として定義されており、経路が連続であることを思い出そう。この性質のため、Gauss ノイズに関してのみ綺麗な微分計算規則が存在する事が示唆される。以下、Gauss ノイズに駆動される系の微分公式として伊藤の公式を説明する。Wiener 過程  $d\hat{W} \equiv \hat{\xi}^G dt$  を用いると

$$d\hat{x} = a(\hat{x})dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W} \quad (1.43)$$

と書き直すことが出来る。ここで、Taylor 展開を形式的に書き下すと

$$df(\hat{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{df^n(\hat{x})}{d\hat{x}^n} \cdot \left( a(\hat{x})dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W} \right)^n \quad (1.44)$$

$$= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \cdot \left( a(\hat{x})dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W} \right) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{df^n(\hat{x})}{d\hat{x}^n} b^n(\hat{x}) \cdot \left( d\hat{W} \right)^n, \quad (1.45)$$

ここで  $dt d\hat{W} = 0$  を用いた。最後に、Gauss ノイズの特殊性である式 (1.25) を用いると、

$$\begin{aligned} df(\hat{x}) &= \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} \right] dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W} \\ \iff df(\hat{x}) &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \cdot d\hat{x} + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \\ \iff \frac{df(\hat{x})}{dt} &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \cdot \frac{d\hat{x}}{dt} + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

ここでポイントとなるのは式 (1.46) は平均値の意味では無く、一回一回の軌跡について成立することである。これは、伊藤ルール (1.25) が各軌道のレベルで成立するのと同様である。

#### Remark: Additive Gauss ノイズでの伊藤の公式

ここで 1 つ注意することは、確率過程が additive ノイズの場合 ( $b(\hat{x}) = c = \text{const.}$ ) も伊藤の公式は通常と異なる点である。実際この場合は

$$df(\hat{x}) = \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) + \frac{c^2}{2} \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} \right] dt + cd\hat{W} \quad (1.47)$$

である。Additive ノイズに駆動される確率微分方程式は、確率積分の問題はなく定義できた。しかし、伊藤の公式には確率過程特有の問題が残っている。

### 1.4.3 Gauss ノイズと Stratonovich 積分

ここで形式的に微分ルール (1.41), (1.46) が通常の微分連鎖ルール  $df/dt = (df/dx)(dx/dt)$  と異なることに着目しよう. 確率過程では本質的に Jump が経路に存在するため, つじつま合わせをする Taylor 展開のお釣りの項が出て来てしまった事を意味している. Gauss ノイズの場合 (1.46) は経路の Jump が小さいため, Taylor 展開の大部分の項が消えてくれるのだが, 1 つだけ項が残ってしまうのだ. しかし, Gauss ノイズでは **Stratonovich** の積分を用いると, 形式的に通常の微分連鎖ルールが回復する. このことを今から説明していく.

今, 簡単の為, Additive Gauss ノイズの場合 ( $b(\hat{x}) = c = \text{const.}$ ) を説明する<sup>8</sup>. Multiplicative Gauss ノイズの場合については Appendix A.2 を参照. Stratonovich の積分とは中点規則 (1.31) を定式化したものであり, 次のように定義する:

$$\int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \circ f(\hat{x}(s)) \equiv \lim_{\substack{|\Delta t| \rightarrow +0 \\ N \rightarrow \infty}} \sum_{i=0}^{N-1} \Delta t_i \hat{\xi}(s_i) \frac{f(\hat{x}(s_{i+1})) + f(\hat{x}(s_i))}{2}. \quad (1.48)$$

但し,  $\hat{x}(t)$  を確率微分方程式 (1.42) の解とする. Stratonovich 積分は伊藤積分に変換が出来る:

$$\int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \circ f(\hat{x}(s)) = \int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \cdot f(\hat{x}(s)) + \frac{c}{2} \int_{t_i}^{t_f} ds \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}}. \quad (1.49)$$

この証明は以下のようにやる:

$$\begin{aligned} ds \hat{\xi}^G \circ f(\hat{x}) &= d\hat{W} \frac{f(\hat{x}(s+dt)) + f(\hat{x}(s))}{2} \\ &= d\hat{W} f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}(s)}{2} (f(\hat{x}(s+dt)) - f(\hat{x}(s))) \\ &= ds \hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}}{2} df(\hat{x}(s)) \\ &= ds \hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}}{2} \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \cdot (a(\hat{x})dt + cd\hat{W}) + \frac{c^2}{2} \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \right] \\ &= ds \hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{c}{2} \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} dt \end{aligned} \quad (1.50)$$

ここで,  $(d\hat{W})^2 = dt$  と  $dt d\hat{W} = 0$  を用いた.

では, Stratonovich 積分を用いた時の微分連鎖ルールを記述する. Stratonovich 積分を用いると微分連鎖ルールは次のようにかかる:

$$\begin{aligned} df(\hat{x}) &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ (a(\hat{x})dt + cd\hat{W}) \\ \iff df(\hat{x}) &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ d\hat{x} \\ \iff \frac{df(\hat{x})}{dt} &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ \frac{d\hat{x}}{dt}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

証明には変換公式 (1.50) を用いる:

$$\begin{aligned} d\hat{W} \circ \frac{df(\hat{x})}{dx} &= ds \hat{W} \cdot \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} + \frac{c}{2} \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \\ \implies \frac{df(\hat{x})}{dx} \circ (b(\hat{x}) \cdot d\hat{W}) &= ds \hat{W} \cdot b(\hat{x}) f(\hat{x}) + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \end{aligned} \quad (1.52)$$

<sup>8</sup>微小系熱力学のメジャーな定式化ではこれで十分.

よって、伊藤の公式 (1.46) は

$$\begin{aligned}
df(\hat{x}) &= \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) + \frac{c^2}{2} \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} \right] dt + cd\hat{W} \\
&= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) dt + c \frac{df(\hat{x})}{dx} \circ d\hat{W} \\
&= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ d\hat{x}.
\end{aligned} \tag{1.53}$$

## 1.5 Fokker-Planck 方程式

次に、確率微分方程式に対する、分布の時間発展方程式である **Fokker-Planck** 方程式を導出する。確率微分方程式

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x}) \cdot \xi^G(t) \tag{1.54}$$

の分布関数  $P(x, t) \equiv P(\hat{x}(t) = x)$  の発展方程式は

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left[ \frac{\partial}{\partial x} a(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(x) \right] P(x, t) \tag{1.55}$$

で記述される。証明は以下のように行う。まず任意の関数  $f(x)$  についての伊藤の公式を平均する：

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{df(\hat{x})}{dt} \right\rangle &= \left\langle \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} \right] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial f}{\partial x} b(\hat{x}) \cdot \xi^G \right\rangle \\
\iff \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x, t) f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x, t) \left[ \frac{df(x)}{dx} a(x) + \frac{1}{2} b^2(x) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right] \\
\iff \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \left[ -\frac{\partial}{\partial x} a(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(x) \right] P(x, t),
\end{aligned} \tag{1.56}$$

ここで部分積分を用いた。式 (1.56) が任意の  $f(x)$  に対して成立するので、式 (1.55) が導出される。

## 1.6 経路積分表示 (Onsager-Machlup 公式)

次に、伊藤型の確率微分方程式

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(x) \cdot \xi^G \tag{1.57}$$

の経路積分表示を議論する。経路積分表示を行うには、Fokker-Planck 方程式を経由するのが良い。以下それを説明していく。式 (1.57) の Fokker-Planck 方程式は次の式である：

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = LP(x, t), \quad L = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(x). \tag{1.58}$$

この公式は形式的に

$$P(x, t + \Delta t) = (1 + \Delta t L) P(x, t) + O(\Delta t^2) \tag{1.59}$$

と書き直すことが出来る。ここで、時刻  $t$  において位置  $y$  に存在する条件の下で、時刻  $t + \Delta t$  において位置  $x$  にいる条件付き確率 (遷移確率) を計算しよう。この条件下では時刻  $t$  での確率分布

は  $P(x, t|y, t) = \delta(x - y)$  で与えられるので、遷移確率  $P(x, t + \Delta t|y, t)$  は次の式で与えられる：

$$\begin{aligned}
P(x, t + \Delta t|y, t) &= \left( 1 + \Delta t \left[ -\frac{\partial}{\partial x} a(y) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(y) \right] \right) \delta(x - y) \\
&= e^{\Delta t \left[ -\frac{\partial}{\partial x} a(y) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(y) \right]} \int \frac{ds}{2\pi} e^{is(x-y)} \\
&= \int \frac{ds}{2\pi} \exp \left[ is(x - y) + \Delta t \left( -isa(y) - \frac{b^2(y)s^2}{2} \right) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2(y)\Delta t}} \exp \left[ -\frac{(x - y - a(y)\Delta t)^2}{2b^2(y)\Delta t} \right]. \tag{1.60}
\end{aligned}$$

ここで、 $x - y = v\Delta t$  という記号を導入すると、

$$P(x, t + \Delta t|y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2(y)\Delta t}} \exp \left[ -\frac{(v - a(y))^2}{2b^2(y)} \Delta t \right] \tag{1.61}$$

である。経路積分はこの遷移率を掛け合わせることで次のように導出される：

$$\begin{aligned}
P[x] &= \lim_{\Delta t \rightarrow +0} \prod_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2(x_i)\Delta t}} \exp \left[ -\frac{(v_i - a(x_i))^2}{2b^2(x_i)} \Delta t \right] \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow +0} \left( \prod_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2(x_i)\Delta t}} \right) \exp \left[ -\sum_{i=0}^{N-1} \Delta t \frac{(v_i - a(x_i))^2}{2b^2(x_i)} \right], \tag{1.62}
\end{aligned}$$

但し、 $v_i \Delta t = x_{i+1} - x_i$  である。これが確率過程の経路積分表示（**Onsager-Machlup 公式**）である。特に、次の部分を形式的に積分で書いて、**Onsager-Machlup 関数**という：

$$\sum_{i=0}^{N-1} \Delta t \frac{(v_i - a(x_i))^2}{2b^2(x_i)} = \int dt \frac{(v(t) - a(x(t)))^2}{2b^2(x(t))}. \tag{1.63}$$

ここで重要なことは、Onsager-Machlup 関数の中身は伊藤型の積（ $v_i$  に対して過去の値  $x_i$  が掛かる）で定義されていることである。このように、経路積分表示においては伊藤型か Stratonovich 型かの判別が重要になっている。

## 第2章 微小系の熱力学

この章では微小系の熱力学の構築方法を議論する。微小系の熱力学の構築には、今まで説明してきた確率過程の計算法則をたびたび使う。ここでの枠組みの構築方法は関本謙の教科書「ゆらぎのエネルギー論」に習った [6]。

### 2.1 多粒子系の熱力学から1粒子系の熱力学へ

ここでは、多粒子系の熱力学の描像から1粒子系の熱力学に移るための描像について説明する。通常の熱力学 (図 2.1(a) の左) では多粒子系が熱浴と接触しながらピストンによって制御されている。この操作は、図 2.1(a) の右の様に、熱浴中の多粒子系に対し、ポテンシャルを変化させる ( $U \rightarrow U'$ ) ことと同じである。この時、ポテンシャル変化に伴って取り出せるエネルギー流が仕事  $W$  として定義されていた。熱力学ではここで定義された仕事  $W$  が主役となって理論が展開される。ここでポイントとなるのは、マクロ系では粒子数がアボガドロ定数オーダーであり粒子数は非常に多い。この為大数の法則が働き、揺らぎが無視できるようになる。

同等のことを1粒子系でも行いたい。例えば、ビーズ1粒子のブラウン運動を考え、これを1粒子理想気体として捉える (図 2.1(b) の左)。そして、光の強さを変えることでポテンシャルの形を変形 ( $U \rightarrow U'$ ) させることも出来る (図 2.1(b) の右)。この過程について、マクロ系と同様に仕事  $W$  を定義することが出来れば、1粒子系に熱力学を拡張したことになるだろう。ここでポイントとなるのは、粒子数が非常に少ない為に揺らぎが非常に重要になることである。例えば全く同じ操作を系に加えたとしても、仕事・熱といった熱力学量は測定の度に揺らぐことになる。こういった、熱力学量の揺らぎについて成立する普遍的な性質を数理的に明らかにすることに興味がある。本章での目標は、この発想を特に確率過程を用いることで定式化することである。

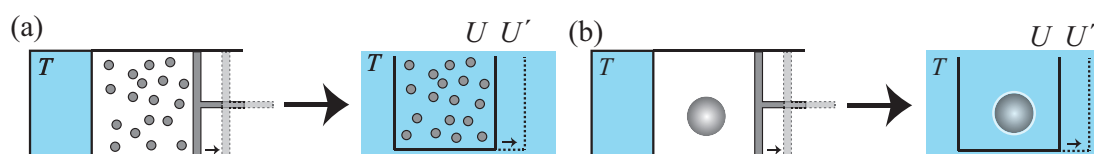


図 2.1: 多粒子系の熱力学から1粒子系の熱力学へ。1粒子系に熱力学的操作を拡張した為、熱力学量の揺らぎが重要になる。



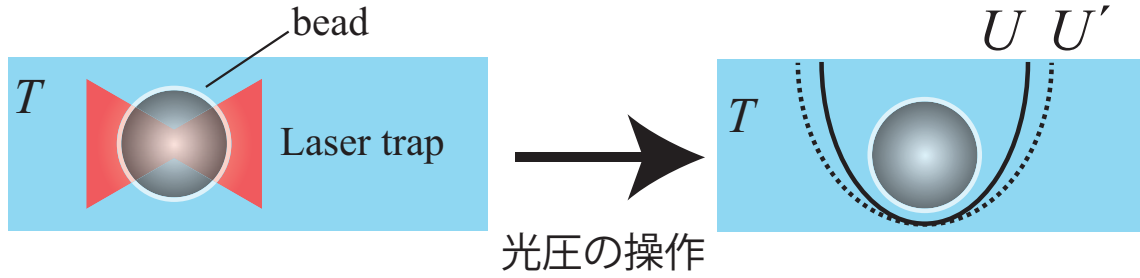


図 2.2: コロイド系での Langevin 方程式. ビーズをレーザーピンセットでトラップし, トラップポテンシャルの形を操作する. ポテンシャルの操作が熱力学でのピストン操作に対応しており, 1 粒子系での熱力学操作を実現している. この様な実験は例えば文献 [7] 等で行われている.

## 2.2 Langevin 方程式

コロイド系

図 2.2 のコロイド系の運動は次の **Langevin** 方程式で良く記述できる事が知られている :

$$M \frac{d\hat{v}}{dt} = -\gamma\hat{v} + \hat{\xi}_T - \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial \hat{x}}, \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{v}, \quad (2.1)$$

但し,  $M$  はビーズ質量,  $\gamma$  は粘性率,  $\hat{\xi}_T$  は熱揺らぎ,  $U$  はレーザーピンセット<sup>1</sup>によるポテンシャル,  $a$  はポテンシャルの操作パラメータ (e.g., 光の強さ) である.  $a$  を時間的に操作するので, 陽には書いていないが  $a$  は時間の関数である:  $a = a(t)$ . 今, 熱揺らぎ  $\hat{\xi}_T$  は白色 Gauss ノイズとし, 次の揺動散逸関係式を充たすとする :

$$\langle \hat{\xi}_T(t_1) \hat{\xi}_T(t_2) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t_1 - t_2). \quad (2.2)$$

即ち,  $\hat{\xi}_T(t) = \sqrt{2\gamma k_B T} \hat{\xi}^G(t)$  である. 特に, 式 (2.1) は慣性項  $M(d\hat{v}/dt)$  を含んでいるので特に **Underdamped Langevin** 方程式とも言う. 実際の実験では, 実験器具の分解能のせいでこの慣性項の効果を見ることはなかなか出来ない. 慣性項の効果は,  $\tau_i \equiv M/\gamma$  程度の時間スケールでは重要になるが, この時間スケールは非常に短く, そこまでの高精度観測はなかなか行うことが出来ない. そのため, 実質的には慣性項が無視できてしまい, 慣性項を無視した **Overdamped Langevin** 方程式がよく使われる :

$$\gamma \frac{d\hat{x}}{dt} = -\frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial \hat{x}} + \hat{\xi}_T. \quad (2.3)$$

本章で扱う基礎方程式は主にこれらの Langevin 方程式 (2.1) と (2.3) である.

### 揺動散逸関係式の復習

ここで揺動散逸関係式を簡単に復習する. 揺動散逸関係式  $\langle \hat{\xi}_T(t_1) \hat{\xi}_T(t_2) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t_1 - t_2)$  は熱揺らぎ  $\hat{\xi}_T$  の分散を決定する関係式である. ちなみに, 久保の教科書 [9] では第 2 種揺動散逸定理と呼ばれており, 第 1 種揺動散逸関係式 (一般の線形応答理論で, 通常の意味で現れる揺動散逸

<sup>1</sup>光ピンセットとは光を用いてポテンシャルを作り, コロイド系を制御 (トラップ) する技術である. 光の強さを変えることでポテンシャルの形を変えることができる.

関係式)と区別している。これは、第1種揺動散逸関係式はブラウン運動と関係なく幅広い物理系で成り立つ“定理”としての側面があるのに対し、第2種揺動散逸関係式はブラウン運動をモデル化する際に課されるべき、最低限の要請であるからだ。Langevin 方程式は、もともとブラウン運動を記述するための現象論的なモデルであり、モデルが実際の現象と整合するためには制約を課す必要がある。ここで課す制約とは、定常状態がガノニカル分布を充たすということである：

$$P_C(x, v) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\frac{Mv^2}{2} + U(x; a))}, \quad (2.4)$$

但し、ここで逆温度  $\beta \equiv 1/k_B T$  と分配関数  $Z(a) \equiv \int dx dv \exp -\beta(Mv^2/2 + U)$  を導入した。これを確かめるには、Langevin 方程式 (2.1) の Fokker-Planck 方程式を書き下して、その解がガノニカル分布 (2.4) を充たすことを調べれば良い。まず分布関数の時間発展方程式を導出しよう。任意の関数  $f(\hat{x}, \hat{v})$  に対する伊藤の公式は

$$\begin{aligned} df(\hat{x}, \hat{v}) &= \frac{\partial f}{\partial \hat{x}} d\hat{x} + \frac{\partial f}{\partial \hat{v}} \cdot d\hat{v} + \frac{1}{2} \frac{2\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \hat{v}^2} dt \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \int dx dv f(x, v) P(x, v) &= \int dx dv \left[ \frac{\partial f}{\partial x} p + \frac{\partial f}{\partial v} \left( -\frac{\gamma v}{M} - \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right] P(x, v) \\ \Leftrightarrow \int dx dv f(x, v) \frac{\partial P(x, v)}{\partial t} &= \int dx dv f(x, v) \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\gamma v}{M} + \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v) \end{aligned} \quad (2.5)$$

但し、部分積分を用いた。この関係式が任意の関数  $f$  に対して成立するので、次の Kramers 方程式を得る：

$$\frac{\partial P(x, v)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left( \gamma v + \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v). \quad (2.6)$$

この方程式の定常解はガノニカル分布 (2.4) である。

同様の方法によって Overdamped Langevin 方程式の Fokker-Planck 方程式を得ることが出来る：

$$\frac{\partial P(x)}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial U}{\partial x} + k_B T \frac{\partial}{\partial x} \right] P(x). \quad (2.7)$$

この方程式の定常解も次の形のガノニカル分布になる：

$$P_C(x) = \frac{1}{Z'} e^{-\beta U(x; a)}. \quad (2.8)$$

但し、 $Z'(a) \equiv \int dx e^{-\beta U}$  である。

## 電気回路系

コロイド系以外にも Langevin 方程式で記述出来る系は存在する。例えば、図 2.3(a) の様な電気回路系である。有限温度の電気回路系では、**Johnson-Nyquist** ノイズと呼ばれる熱揺らぎ [1] が存在し、揺らぐ系の代表例となっている。図 2.3(a) の電気回路では、抵抗  $R$ 、レジスタンス  $L$ 、コンデンサーが存在する。今、コンデンサー内に蓄積されている電荷を  $q$ 、コンデンサーの静電エネルギーを  $U(q)$  と書こう。

この時、温度  $T$  での回路方程式は次の Underdamped Langevin 方程式になる：

$$L \frac{d^2 \hat{q}}{dt^2} = -R \frac{d\hat{q}}{dt} + \hat{\xi}_T - \frac{\partial U(\hat{q})}{\partial \hat{q}}, \quad (2.9)$$

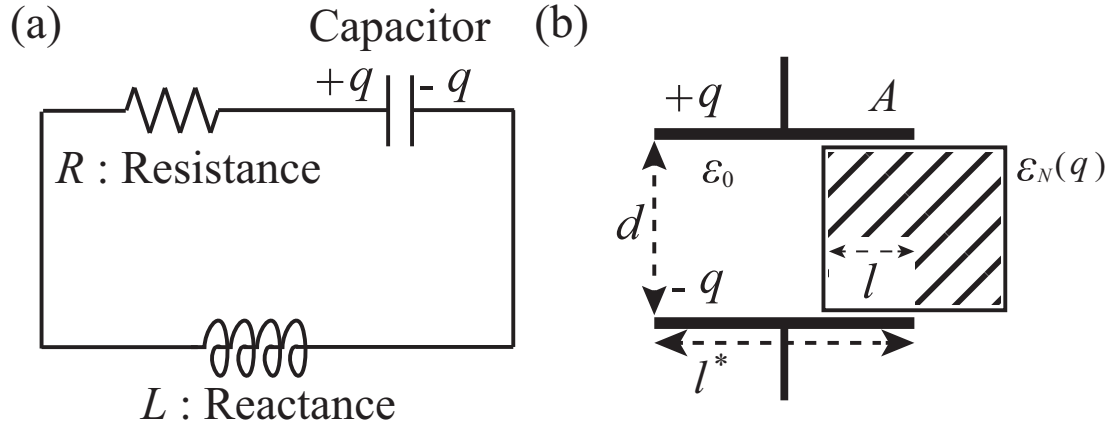


図 2.3: 電気回路での Langevin 方程式. コンデンサー内の電荷が熱揺らぎによって揺らぎ, 電荷は Langevin 方程式に従う. コンデンサーを力学的に操作することでポテンシャルを操作出来る. この様な事は実験的にも文献 [8] 等で行われている.

但し, Johnson-Nyquist 雑音  $\hat{\xi}_T$  は揺動散逸関係式を充たす白色ガウスノイズである:

$$\langle \hat{\xi}_T(t_1) \hat{\xi}_T(t_2) \rangle = 2Rk_B T \delta(t_1 - t_2). \quad (2.10)$$

リアクタンス  $L$  が小さい時は Overdamped Langevin 方程式に帰着することに注意. この様な系におけるポテンシャル操作とは, コンデンサーの静電ポテンシャルの操作に他ならない. 例えば, 真空中の平板コンデンサーの静電容量は

$$U(q) = \frac{S\epsilon_0 q^2}{2d} \quad (2.11)$$

と書ける. 但し,  $d$  は極板間距離,  $S$  は極板の面積,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率である (図 2.3(b)). この場合, 平板間距離  $d$  を力学的に変化させることで仕事を取り出す事が出来る. また, この場合は線形ポテンシャルになっているが, 極板の間に非線形な誘電体  $\epsilon_N(q)$  を入れ挿しする (入れる量を  $l$  と書こう) ことで非線形なポテンシャルを作ることも出来る (図 2.3(b)).

## 2.3 熱力学第 1 法則 (ゆらぎのエネルギー論)

この節では Langevin 方程式に仕事・熱と行った熱力学量の導入を行う.

### 2.3.1 Underdamped Langevin 方程式の場合

まず, Underdamped Langevin 方程式に従うブラウン粒子を考える:

$$M \frac{d\hat{v}}{dt} = -\gamma v + \hat{\xi}_T - \frac{\partial U(x; a)}{\partial x}, \quad (2.12)$$

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{v}. \quad (2.13)$$

ブラウン粒子の持つエネルギーは次の式で与えられるであろう:

$$\hat{E} \equiv \frac{M\hat{v}^2}{2} + U(\hat{x}, a). \quad (2.14)$$

仕事とはマクロな自由度を通じたエネルギー流というのが熱力学の考え方であった。Langevin 方程式における操作パラメータは  $a$  なので、次の様に仕事  $d\hat{W}$  を定義する：

$$d\hat{W} \equiv \frac{\partial \hat{E}}{\partial a} da = \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial a} da. \quad (2.15)$$

熱とは通常、仕事以外のエネルギー流として定義されるので、 $d\hat{Q}$  は次の関係を満たす筈である：

$$d\hat{Q} \equiv d\hat{E} - d\hat{W}. \quad (2.16)$$

ここで、熱  $d\hat{Q}$  が力学的に理解可能な形に変形できる事を指摘する。具体的には次の様な変形が可能である：

$$\begin{aligned} d\hat{Q} &= d \left( \frac{M\hat{v}^2}{2} + U(\hat{x}; a) \right) - \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial a} da \\ &= M\hat{v} \circ d\hat{v} + \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial \hat{x}} d\hat{x} \\ &= \left( -\gamma\hat{v} + \hat{\xi}_T \right) \circ d\hat{x}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

但し、途中で Stratonovich 積分  $\circ$  を用いていることに注意。これは通常の微分連鎖ルールを使用するためのテクニックである。即ち、熱とはミクロな自由度（熱浴）を通じたエネルギー流という理解が可能となる<sup>2</sup>。

#### コロイド系の場合

例えば、レーザーピンセットでトラップされたビーズ系の場合を考えよう。レーザーピンセットは光の強さを変えることでポテンシャルの形を変えることが出来た点に注意。例えば、次の様な形のポテンシャルだとしよう：

$$U(\hat{x}; a) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{x}}{a} \right)^2. \quad (2.19)$$

この場合、ポテンシャルの幅  $a$  が操作パラメータとなる。

#### 電気回路系の場合

次に電気回路系の例 (図 2.3) を考える。図 2.3(b) の様なコンデンサーの場合、ポテンシャルは次の形になる：

$$U(\hat{q}; d, l) = \frac{Sq^2}{2d^2} \frac{(l^* - l)\epsilon_0 + l\epsilon_N(q)}{l^*}. \quad (2.20)$$

この場合の仕事は極板間距離  $d$  を変化させる時の力学的仕事・誘電体を差し込む時に必要な力学的仕事を意味している。

<sup>2</sup>伊藤積分を用いて書くと次の様な形になり、力学的な解釈が出来ない形になってしまう：

$$d\hat{Q} = (-\gamma v + \hat{\xi}_T) \cdot d\hat{x} + \frac{\gamma k_B T}{M} dt. \quad (2.18)$$

### 2.3.2 Overdamped Langevin 方程式の場合

Overdamped Langevin 方程式の場合も次のように、同様のことが出来る：

$$\gamma \frac{d\hat{x}}{dt} = -\frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial \hat{x}} + \hat{\xi}_T \quad (2.21)$$

$$dU(\hat{x}; a) = d\hat{W} + d\hat{Q} \quad (2.22)$$

$$d\hat{W} = \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial a} da, \quad d\hat{Q} = \frac{\partial U(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \circ d\hat{x} = (-\gamma \hat{v} + \hat{\xi}_T) \circ d\hat{x}. \quad (2.23)$$

### 2.3.3 Helmholtz 自由エネルギー

ここで、Helmholtz の自由エネルギーについて言及する。自由エネルギーは準静的に操作を行った時の仕事である。準静的に操作を行うと、常に定常状態が実現したまま仕事を行うことになるので、次の公式が成立する：

$$\begin{aligned} dW_{\text{qs}} &= \int dx dv \frac{\partial U}{\partial a} P_{\text{C}}(x, v) da \\ &= \frac{\int dx dv \frac{\partial U}{\partial a} \exp \left[ -\beta \left( \frac{Mv^2}{2} + U(x; a) \right) \right]}{\int dx dv \exp \left[ -\beta \left( \frac{Mv^2}{2} + U(x; a) \right) \right]} da \\ &= -k_B T d \log \int dx dv \exp \left[ -\beta \left( \frac{Mv^2}{2} + U(x; a) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

よって、準静的操作に関する自由エネルギーの公式を得る：

$$\Delta W = F(a_f) - F(a_i), \quad F(a) = -k_B T \log Z(a). \quad (2.25)$$

## 2.4 熱力学第 2 法則

この節では前節の方法で定義され仕事  $\hat{W}$ ・熱  $\hat{Q}$  が熱力学として良い性質を持つことを示す。即ち、熱力学第 2 法則

$$\langle \Delta W \rangle \geq \Delta F \quad (2.26)$$

を示す(但し、準静的過程でのみ等号成立)。またその導出過程として揺らぎの定理などの一連の公式が成立することを見る。

### 2.4.1 詳細揺らぎの定理

まず、詳細揺らぎの定理を示そう。詳細揺らぎの定理は、物理的に自然なハミルトン系で成立することが示されている頑強な定理である。Langevin 系でも次の詳細揺らぎの定理が成立する：

$$\log \frac{P[x, v | x_0, v_0]}{P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger | x_0^\dagger, v_0^\dagger]} = -\beta Q[x, v]. \quad (2.27)$$

但し、 $x(t), v(t)$  は時間  $[0, T]$  について定義されているものとし、 $x^\dagger(t) \equiv x(T-t), v^\dagger(t) \equiv -v(T-t)$  である。この性質を充たすので Langevin 方程式は揺らぎの定理関連の研究と無矛盾であること

がわかる<sup>3</sup>。証明には経路積分表現を用いるのが良い。Underdamped Langevin 方程式 (2.1) の時間発展方程式は Kramers 方程式 (2.6) であった。Kramers 方程式を用いることで経路積分表現を導出しよう。時刻  $t$  に状態が  $(y, u)$  である条件の下で、時刻  $t + \Delta t$  に状態が  $(x, v)$  である確率  $P(x, v, t + \Delta t | y, u, t)$  を考える。今  $U' \equiv \partial U / \partial x$  と略記すると、 $P(x, v, t | y, u, t) = \delta(x - y)\delta(v - u)$  なので

$$\begin{aligned}
& P(x, v, t + \Delta t | y, u, t) \\
&= \left[ 1 + \Delta t \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial v} (\gamma v + U'(x)) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \right] \delta(x - y)\delta(v - u) \\
&= \left[ 1 + \Delta t \left[ -\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial v} (\gamma u + U'(y)) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \right] \delta(x - y)\delta(v - u) \\
&= \exp \left[ \Delta t \left[ -\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial v} (\gamma u + U'(y)) + \frac{\gamma k_B T}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] \right] \int \frac{dsdw}{(2\pi)^2} e^{is(x-y)+iw(v-u)} \\
&= \int \frac{dsdw}{(2\pi)^2} \exp \left[ is(x - y) + iw(v - u) + \Delta t \left( -isu + \frac{iw}{M} (\gamma u + U'(y)) - \frac{w^2 \gamma k_B T}{M^2} \right) \right] \\
&= \sqrt{\frac{\pi M^2}{\gamma k_B T \Delta t}} \exp \left[ -\frac{M^2}{4\gamma k_B T \Delta t} \left( v - u + \frac{\gamma u + U'}{M} \Delta t \right)^2 \right] \delta(x - y - u \Delta t). \tag{2.28}
\end{aligned}$$

よって、 $\Delta v_i \equiv v_{i+1} - v_i$  と  $\Delta x_i \equiv x_{i+1} - x_i$  を導入して

$$P[x, v] = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \prod_{i=0}^{N-1} \sqrt{\frac{\pi M^2}{\gamma k_B T \Delta t}} \exp \left[ -\frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{\Delta v_i}{\Delta t} + \frac{\gamma v_i + U'(x_i)}{M} \right)^2 \right] \delta(\Delta x_i - v_i \Delta t), \tag{2.29}$$

但し、 $x_i = x(i\Delta t)$ ,  $v_i = v(i\Delta t)$ ,  $\Delta t \equiv T/N$  である。

さて、この経路積分表示を念頭に詳細揺らぎの定理を導出する。 $v_i^\dagger = v^\dagger(i\Delta t) = -v(T - i\Delta t) = -v_{N-i}$  と  $x_i^\dagger = x^\dagger(i\Delta t) = x(T - i\Delta t) = x_{N-i}$  を導入して、

$$\begin{aligned}
& \log \frac{P[x, v | x_0, v_0]}{P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger | x_0^\dagger, v_0^\dagger]} \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{N-1} \left[ -\frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta t} + \frac{\gamma v_i + U'(x_i)}{M} \right)^2 + \frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{v_{i+1}^\dagger - v_i^\dagger}{\Delta t} + \frac{\gamma v_i^\dagger + U'(x_i^\dagger)}{M} \right)^2 \right] \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{N-1} \left[ -\frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta t} + \frac{\gamma v_i + U'(x_i)}{M} \right)^2 + \frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( -\frac{v_{N-i-1} - v_{N-i}}{\Delta t} + \frac{-\gamma v_{N-i} + U'(x_{N-i})}{M} \right)^2 \right] \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{N-1} \left[ -\frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta t} + \frac{\gamma v_i + U'(x_i)}{M} \right)^2 + \frac{M^2 \Delta t}{4\gamma k_B T} \left( \frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta t} + \frac{-\gamma v_{i+1} + U'(x_{i+1})}{M} \right)^2 \right] \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{N-1} \left[ -\frac{\Delta t}{k_B T} v_i \circ \left( M \frac{\Delta v_i}{\Delta t} + U'(x_i) \right) \right] \\
&= - \int_0^T ds \frac{1}{k_B T} v \circ \left( M \frac{dv}{ds} + U'(x) \right) \\
&= - \int_0^T \frac{1}{k_B T} (-\gamma v + \xi) \circ dx(s) = -\beta Q[x, v] \tag{2.30}
\end{aligned}$$

<sup>3</sup>第2種揺動散逸定理を課しているから詳細揺らぎの定理が成立する。逆に考えると、揺らぎの定理を充たすようにモデルを作るために、第2種揺動散逸定理が課されていたとも解釈できる。

但し、4行目の式変形では  $i \rightarrow N-1-i$  という置き換えを行い、5行目の式変形では積分境界での  $O(\Delta t)$  の寄与を無視している。また、5行目では  $x_i$  と  $\Delta v_i$  の積については特異性を気にせず計算している<sup>4</sup>。以上によって Langevin 系における詳細揺らぎの定理が証明された。

最後に  $Q[x, v]$  についての対称性を議論しておく。  $Q$  は逆経路に対して奇の対称性を持つ：

$$\begin{aligned}
Q[x^\dagger, v^\dagger] &= \int_0^T ds v^\dagger(s) \circ \left( M \frac{dv^\dagger(s)}{ds} + U'(x^\dagger(s)) \right) \\
&= - \int_0^T ds v(T-s) \circ \left( -\frac{d}{ds} v(T-s) + U'(x(T-s)) \right) \\
&= - \int_0^T ds' v(s') \circ \left( \frac{dv(s')}{ds'} + U'(x(s')) \right) \\
&= -Q[x, v]
\end{aligned} \tag{2.31}$$

#### 2.4.2 Crooks の揺らぎの定理

今、条件付きの確率を分解する：

$$P[x, v | x_0, v_0] = \frac{P[x, v; x_0, v_0]}{P_0(x_0, v_0)} \equiv \frac{P[x, v]}{P_0(x_0, v_0)} \tag{2.32}$$

これより、式 (2.27) は次の様に見える：

$$\log \frac{P[x, v]}{P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger]} = \sigma[x, v], \tag{2.33}$$

但し、エントロピー生成 (**Entropy production**) を次の式で定義した：

$$\sigma[x, v] \equiv -\beta Q[x, v] + \log P_0(x_0, v_0) - \log P_0^\dagger(x_0^\dagger, v_0^\dagger) \tag{2.34}$$

ここで、次の Crooks の揺らぎの定理 [10] が成立する：

$$\log \frac{P(+\sigma)}{P^\dagger(-\sigma)} = \sigma, \tag{2.35}$$

但し、

$$P(\sigma) \equiv \int \mathcal{D}x \mathcal{D}v \delta(\sigma - \sigma[x, v]) P[x, v], \quad P^\dagger(\sigma) \equiv \int \mathcal{D}x^\dagger \mathcal{D}v^\dagger \delta(\sigma - \sigma[x^\dagger, v^\dagger]) P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger] \tag{2.36}$$

である。導出は次の様な恒等変形である：式 (2.33) から

$$\begin{aligned}
P[x, v] e^{-\sigma[x, v]} &= P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger] \\
\int \mathcal{D}x \mathcal{D}v P[x, v] e^{-\sigma[x, v]} \delta(\sigma - \sigma[x, v]) &= \int \mathcal{D}x \mathcal{D}v P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger] \delta(\sigma - \sigma[x, v]) \\
P(+\sigma) e^{-\sigma} &= \int \mathcal{D}x^\dagger \mathcal{D}v^\dagger P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger] \delta(\sigma + \sigma[x^\dagger, v^\dagger]) = P^\dagger(-\sigma),
\end{aligned} \tag{2.37}$$

但し、ヤコビアンの関係式  $\mathcal{D}x \mathcal{D}v = \mathcal{D}x^\dagger \mathcal{D}v^\dagger$  (フビニの定理) とエントロピー生成の対称性  $\sigma[x, v] = -\sigma[x^\dagger, v^\dagger]$  を用いた。

<sup>4</sup>ノイズの特異性を思いだそう。特異性のある量同士を掛け合わせると積の定義が問題となる。ここで  $\Delta v \sim \xi \Delta t$  には特異性があるが、 $x$  には特異性がない。

### 2.4.3 揺らぎの定理から導出される諸関係式

#### 定常揺らぎの定理

特に定常状態では外部操作が行われなため、順過程と逆過程が同じになる。よって、次の等式が導出される：

$$\log \frac{P_{SS}(+\sigma)}{P_{SS}(-\sigma)} = \sigma. \quad (2.38)$$

#### 積分揺らぎの定理

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1 \quad (2.39)$$

この等式に Jensen の不等式  $\langle e^x \rangle \geq 1 + \langle x \rangle$  を用いることで第 2 法則が導出される：

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0. \quad (2.40)$$

#### Jarzynski 等式

初期条件を平衡状態にとる：即ち内部エネルギー  $E(x, v) = Mv^2/2 + U(x; a)$  として、

$$P_0(x_0, v_0) = e^{\beta(F - E(x_0, v_0))}, \quad F \equiv -k_B T \log \int dx_0 dv_0 e^{-\beta E(x_0, v_0)}. \quad (2.41)$$

この時は

$$\begin{aligned} \sigma &= \beta(-Q[x, v] - \Delta F + \Delta E) \\ &= \beta(W[x, v] - \Delta F) \end{aligned} \quad (2.42)$$

となるので、Jarzynski 等式 [11] が導出される：

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (2.43)$$

更にここで Jensen の不等式を使うと第 2 法則 (最大仕事の原理) が導出される：

$$\langle \hat{W} \rangle \geq \Delta F \quad (2.44)$$



## 付録 A 本文の式の導出

### A.1 Liouville 方程式 (1.4) の導出

Liouville 方程式 (1.4) の導出を行う。まず、初期条件が確定している場合を考えよう： $\hat{x}(0) = x_0$ 。この場合、初期分布は  $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$  となり、時刻  $t$  での分布は  $P(x, t) = \delta(x - X[t; x_0])$  である。但し、 $X[t; x_0]$  は初期条件  $\hat{x}(0) = x_0$  での式 (1.3) の解である。実際に  $\delta$  関数の微分公式を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta(x - X[t; x_0]) &= \frac{dX[t; x_0]}{dt} \frac{\partial}{\partial X} \delta(x - X[t; x_0]) \\ &= -a(X[t; x_0]) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - X[t; x_0]) \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} a(X[t; x_0]) \delta(x - X[t; x_0]) \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} a(x) \delta(x - X[t; x_0]), \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

である。但し、次の関係式を用いている：

$$\frac{dX[t; x_0]}{dt} = a(X[t; x_0]), \quad \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - X) = -\frac{\partial}{\partial X} \delta(x - X). \quad (\text{A.2})$$

次に、初期条件が  $P_0(x_0)$  で与えられている場合を考えよう。式 (A.1) から、初期条件付きの分布  $P(x(t) = x | x(0) = x_0) \equiv P(x, t | x_0)$  の時間発展方程式も

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t | x_0) = -\frac{\partial}{\partial x} a(x) P(x, t | x_0). \quad (\text{A.3})$$

となる。 $P(x, t) \equiv \int dx_0 P(x, t | x_0) P_0(x_0)$  であり、式 (A.3) を積分することで式 (1.4) を得る。

### A.2 Multiplicative Gauss ノイズでの微分連鎖ルール

Stratonovich の積分とは中点規則 (1.31) を定式化したものであり、次のように定義する：

$$\int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \circ f(\hat{x}(s)) \equiv \lim_{\substack{|\Delta t| \rightarrow +0 \\ N \rightarrow \infty}} \sum_{i=0}^{N-1} \Delta t_i \hat{\xi}(s_i) \frac{f(\hat{x}(s_{i+1})) + f(\hat{x}(s_i))}{2}. \quad (\text{A.4})$$

但し、 $\hat{x}(t)$  を確率微分方程式 (1.42) の解とする。今、Stratonovich 積分は伊藤積分に変換が出来る：

$$\int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \circ f(\hat{x}(s)) = \int_{t_i}^{t_f} ds \hat{\xi}^G(s) \cdot f(\hat{x}(s)) + \frac{1}{2} \int_{t_i}^{t_f} ds b(\hat{x}(s)) \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}}. \quad (\text{A.5})$$

この証明は以下のようにやる：

$$\begin{aligned}
ds\hat{\xi}^G \circ f(\hat{x}) &= d\hat{W} \frac{f(\hat{x}(s+dt)) + f(\hat{x}(s))}{2} \\
&= d\hat{W} f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}(s)}{2} (f(\hat{x}(s+dt)) - f(\hat{x}(s))) \\
&= ds\hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}}{2} df(\hat{x}(s)) \\
&= ds\hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{d\hat{W}}{2} \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \cdot (a(\hat{x})dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W}) + \frac{b^2(\hat{x})}{2} \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \right] \\
&= ds\hat{\xi}^G \cdot f(\hat{x}) + \frac{1}{2} b(\hat{x}) \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} dt
\end{aligned} \tag{A.6}$$

ここで、 $(d\hat{W})^2 = dt$  と  $dt d\hat{W} = 0$  を用いた。

では、Stratonovich 積分を用いた時の微分連鎖ルールを記述する。Stratonovich 積分での微分連鎖ルールは次である：

$$\begin{aligned}
df(\hat{x}) &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ (a(\hat{x})dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W}) \\
\iff df(\hat{x}) &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ d\hat{x} \\
\iff \frac{df(\hat{x})}{dt} &= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ \frac{d\hat{x}}{dt}.
\end{aligned} \tag{A.7}$$

証明には変換公式 (A.6) を用いる：

$$\begin{aligned}
d\hat{W} \circ \frac{df(\hat{x})}{dx} &= ds\hat{W} \cdot \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} + \frac{1}{2} b(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt \\
\implies \frac{df(\hat{x})}{dx} \circ (b(\hat{x}) \cdot d\hat{W}) &= ds\hat{W} \cdot b(\hat{x}) f(\hat{x}) + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} dt
\end{aligned} \tag{A.8}$$

よって、伊藤の公式 (1.46) は

$$\begin{aligned}
df(\hat{x}) &= \left[ \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{d^2 f(\hat{x})}{d\hat{x}^2} \right] dt + b(\hat{x}) \cdot d\hat{W} \\
&= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} a(\hat{x}) dt + \frac{df(\hat{x})}{dx} \circ (b(\hat{x}) \cdot d\hat{W}) \\
&= \frac{df(\hat{x})}{d\hat{x}} \circ d\hat{x}.
\end{aligned} \tag{A.9}$$

## 付録B 公式のまとめ

### B.1 Gauss ノイズ駆動の確率過程の公式

次の伊藤型の確率微分方程式を考える：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = a(\hat{x}) + b(\hat{x}) \cdot \hat{\xi}^G. \quad (\text{B.1})$$

Gauss ノイズの微分形式の公式は  $d\hat{W} \equiv dt\hat{\xi}^G$  として次の伊藤ルールである：

$$(d\hat{W})^2 = dt, \quad (d\hat{W})^n = 0, \quad dt d\hat{W} = 0. \quad (\text{B.2})$$

変数変換  $\hat{y} = f(\hat{x})$  に対する微分公式（伊藤の公式）は

$$df(\hat{x}) = \frac{\partial f(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \cdot dx + \frac{1}{2} b^2(\hat{x}) \frac{\partial^2 f(\hat{x})}{\partial \hat{x}^2} dt. \quad (\text{B.3})$$

また Stratonovich 積分を用いると微分公式は次の形に変形できる：

$$df(\hat{x}) = \frac{\partial f(\hat{x})}{\partial \hat{x}} \circ dx. \quad (\text{B.4})$$

この系の分布の時間発展は **Fokker-Planck** 方程式に従う：

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left[ \frac{\partial}{\partial x} a(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} b^2(x) \right] P(x, t). \quad (\text{B.5})$$

これらの公式は  $a, b$  が陽に時間依存する場合にも容易に拡張できる。また、経路積分の公式（**Onsager-Machlup** 公式）は次の様になる：

$$P[x] = \lim_{\Delta t \rightarrow +0} \left( \prod_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2(x_i) \Delta t}} \right) \exp \left[ - \sum_{i=0}^{N-1} \Delta t \frac{(v_i - a(x_i))^2}{2b^2(x_i)} \right]. \quad (\text{B.6})$$

## B.2 微小系熱力学のまとめ

### B.2.1 Langevin 系での熱力学 (第 1, 2 法則)

次の Langevin 方程式を考える：

$$M \frac{d\hat{v}}{dt} = -\gamma v + \hat{\xi}_T - \frac{\partial U(x; a)}{\partial x}, \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{v}, \quad (\text{B.7})$$

この系に対する内部エネルギー、仕事、熱を以下の式で定義する：

$$\hat{E} \equiv \frac{M\hat{v}^2}{2} + U(\hat{x}, a), \quad d\hat{W} \equiv \frac{\partial U(\hat{x}; a)}{\partial a} da, \quad d\hat{Q} \equiv (-\gamma\hat{v} + \hat{\xi}_T) \circ d\hat{x}. \quad (\text{B.8})$$

この定義を用いると熱力学第 1 法則と整合する：

$$d\hat{E} = d\hat{W} + d\hat{Q}. \quad (\text{B.9})$$

今、経路についてのエントロピー生成を次の式で定義する：

$$\hat{\sigma} \equiv -\beta\hat{Q} - \log P_0(\hat{x}_0, \hat{v}_0) + \log P_0^\dagger(\hat{x}_0^\dagger, \hat{v}_0^\dagger). \quad (\text{B.10})$$

この時系の第 2 法則が成立する：

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0. \quad (\text{B.11})$$

この等式は始条件と終状態が平衡状態の時、最大仕事の原理と等価になる：

$$\langle \hat{W} \rangle \geq \Delta F, \quad (\text{B.12})$$

但し、 $F(a) \equiv -k_B T \log \int dx dv e^{-\beta E(x, v, a)}$  と  $\Delta F \equiv F(a_f) - F(a_i)$  を導入した。

### B.2.2 種々の揺らぎの定理

詳細揺らぎの定理

$$\log \frac{P[x, v | x_0, v_0]}{P^\dagger[x^\dagger, v^\dagger | x_0^\dagger, v_0^\dagger]} = -\beta Q[x, v]. \quad (\text{B.13})$$

Crooks の揺らぎの定理

$$\log \frac{P(+\sigma)}{P^\dagger(-\sigma)} = \sigma, \quad (\text{B.14})$$

積分揺らぎの定理

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1 \quad (\text{B.15})$$

Jarzynski 等式

始条件と終状態を平衡状態にとると、次の Jarzynski 等式が成立する：

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (\text{B.16})$$

## 関連図書

- [1] C. Gardiner, *Stochastic Methods* (Springer-Verlag, Berlin, 2009), 4th ed.
- [2] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 2007), 3rd ed.
- [3] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer, Berlin, 1989), 2nd ed.
- [4] H. Haken (牧島邦夫, 子守尚志共訳), 協同現象の数理, 東海大学出版会 (1976).
- [5] L. D. Landau and E. M. Lishitz, *Course of theoretical physics, vol. 1, Mechanics* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1976).
- [6] 関本謙, ゆらぎのエネルギー論, 岩波書店 (2004); K. Sekimoto, *Stochastic Energetics*, (Springer, Berlin, 2010).
- [7] D. M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, and D. J. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 140601 (2004); E. H. Trepagnier, C. Jarzynski, F. Ritort, G. E. Crooks, C. Bustamante, and J. Liphardt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 15038 (2004); V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, and C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 070603 (2006).
- [8] R. van Zon, S. Ciliberto, and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 130601 (2004); N. Garnier and S. Ciliberto, *Phys. Rev. E* **71**, 060101(R) (2005); S. Ciliberto, A. Imparato, A. Naert, and M. Tanase, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 180601 (2013); K. Kanazawa, T. Sagawa, and H. Hayakawa, *Phys. Rev. E* **90**, 012115 (2014).
- [9] 戸田盛和, 久保亮伍 *et al.*, 現代物理学の基礎 統計物理学, 岩波書店 (2011); M. Toda, R. Kubo *et al.*, *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, (Springer, Berlin, 2013), 2nd ed.
- [10] G. E. Crooks, *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [11] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997).