

非典型的な時系列の統計に関する操作的変分原理

根本 孝裕

東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻

目次

1	序論	3
1.1	非典型的な時系列の統計の性質	4
1.1.1	熱伝導系における線形応答とゆらぎ定理	4
1.2	非線形応答と非典型性の強いゆらぎ	6
1.2.1	問題設定	6
1.3	切り口としての統計力学	7
1.3.1	磁性体におけるアインシュタインのゆらぎの理論	7
1.3.2	アインシュタインのゆらぎの理論の構造	9
1.4	本論文の主要結果と構成	9
2	主要結果	11
2.1	モデルの定義	11
2.1.1	連続時間マルコフ過程の定義 ～ 離散時間マルコフ過程からの連続時間極限～	11
2.1.2	連続時間マルコフ過程における期待値の計算	12
2.2	対象とする物理量	16
2.2.1	1次モーメントの計算	16
2.2.2	キュムラント母関数と大偏差関数	17
2.3	具体的な例への連続時間マルコフ過程の適用	17
2.3.1	2つの粒子浴の濃度が等しい場合 ～ 系の粒子数密度 ρ の運動を記述する動力学～	17

2.3.2	2つの粒子浴の濃度が異なる場合 ～部分系の粒子数密度達 $(\rho_i)_{i=1}^n$ の運動を記述する動力学～	19
2.4	行列の最大固有値によるキュムラント母関数の表現	23
2.5	本論文の主要結果	25
2.5.1	物理量の差分によるキュムラント母関数の表現	25
2.5.2	2.3.2 節の例題への適用	26
2.5.3	自由エネルギーの修正と変分原理	27
2.6	主要結果の導出	29
3	ブラウン粒子の運動への応用	31
3.1	モデルの定義	31
3.1.1	リング上にトラップされたブラウン粒子の運動	31
3.1.2	ランジュバン方程式による記述	32
3.2	対象とする物理量	35
3.3	演算子の最大固有値によるキュムラント母関数の表現	35
3.4	ランジュバン方程式系における変分原理とその導出	37
3.4.1	(87) に対応する変分原理	38
3.4.2	一様外力の制限を外した変分原理	39
3.4.3	エントロピー生成率を用いた被変分関数の表現	39
3.4.4	変分原理の証明	40
3.5	リング上のブラウン粒子の数値実験を用いた定式化の検証	42
3.5.1	問題設定	42
3.5.2	非変分関数を最大にする力を決める微分方程式	42
3.5.3	数値実験	45
4	関連するトピック	45
4.1	キュムラント母関数の微分の表式	45
4.1.1	微分の表式の導出	48
4.2	自由エネルギーの非一様な修正に対する微分の表式	48
4.2.1	状況設定	49
4.2.2	測定量によって構成される微分の表式	49
4.3	Donsker-Varadhan 公式との類似	51

4.4	多次元多粒子のブラウン粒子系の解析 ～ オーバーダンプトランジュバン方程式～	52
4.4.1	モデルの定義	52
4.4.2	主要結果	55
4.5	多次元多粒子のブラウン粒子系の解析 ～ アンダーダンプトランジュバン方程式～	56
4.5.1	オーバーダンプトランジュバン方程式系を用いた形式的な議論	56
4.5.2	摩擦係数無限大極限により得られるアンダーダンプトランジュバン方程式	58
4.6	相加性原理との関連	59
4.7	Reimann の拡散係数の表式のモーメントによる表現	61
5	まとめと今後の展開	63
5.1	まとめ	63
5.2	今後の展開	64
	謝辞	67
	付録 A 非典型的な時系列の統計が重要な役割を果たす物理現象	68
A.1	乱流の間欠的ゆらぎの測定	68
A.2	生体系における非典型的な時系列の測定	71
A.3	ガラスに対する自由エネルギーランドスケープ理論における自由エネルギーの測定	71
A.4	実験室における進化の検証	72

1 序論

水の中にブラウン粒子がある。このブラウン粒子は、水分子の衝突をポコポコと受けて、ランダムに運動している。この粒子に外場をかけてみたらどうなるだろうか。おそらくほとんどの時間、粒子はその外場の方向に、定常的な速さで移動するだろう。ところが粒子をずっと観察していると、ごくまれに、その定常的な速さから大きくずれた速さで、外場の方向、さらには外場と逆の方向に移動することもあるだろう。このような運動は**非典型的な時系列**であると言われる。非典型的な時系列は、ブラウン粒子に限らず、大きな系でも原理的には起こりうる。平衡状態における非典型的な時系列は、線形非平衡、すなわち平衡に近い非平衡における系の応答と直接結びつく [1]。このことを表現した関係式は揺動散逸関

係式と呼ばれる。さらに近年、非典型的な時系列の統計が、ゆらぎ定理と呼ばれる対称性を有することも明らかになった [2, 3, 4, 5, 6, 7]。我々の興味の対象は、この非典型的な時系列の統計である。

1.1 非典型的な時系列の統計の性質

1.1.1 熱伝導系における線形応答とゆらぎ定理

まず、簡単な例題を用いて非典型的な時系列の統計の性質を概観してみよう。図1のように、ある固体が温度 T_1 の熱浴に接触している。時刻 $t = 0$ に熱浴1と反対側に温度 T_2 の熱浴を接触させ、系全体を時間 τ だけ観測し、その後熱浴2を固体から切り離す。ここで、観測時間 τ の間で固体から熱浴2へと流れたエネルギーを τ で割ったものを \hat{J} と置く。これは、単位時間当たりのエネルギーの流れの時間平均に他ならない。

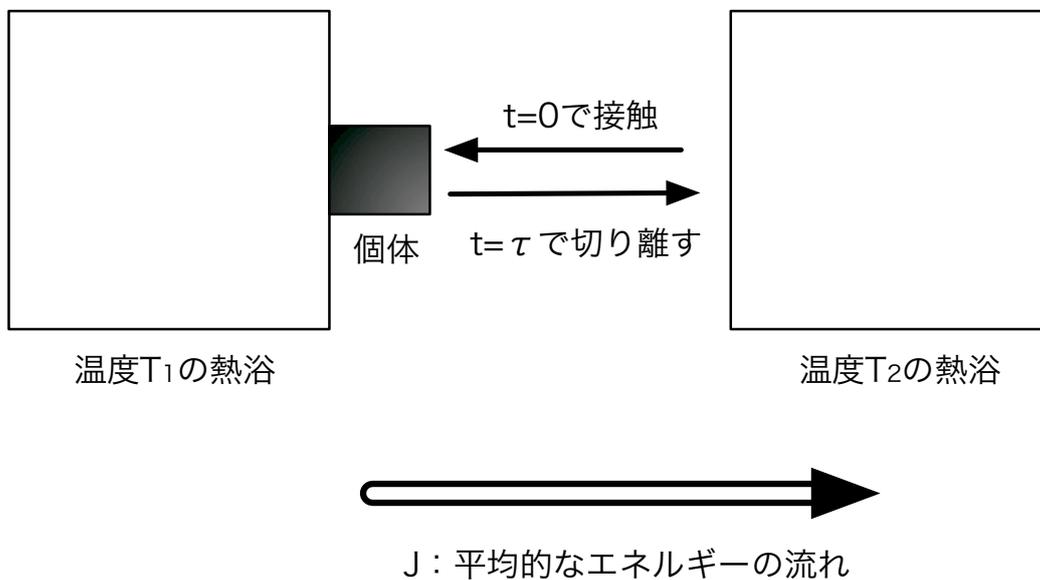


図1 異なる温度の熱浴に接触する固体の熱伝導. 温度 T_1 の熱浴に接触させていた固体の他端に、時刻 $t = 0$ で温度 T_2 の熱浴を接触させる。その後 τ だけ系全体を観測し、時刻 $t = \tau$ で温度 T_2 の熱浴を固体から切り離す。このとき、観測時間 τ の間に固体から温度 T_2 の熱浴に流れたエネルギーを観測時間 τ で割ったものを、 \hat{J} と置く。

この系には、非平衡定常状態へと緩和する緩和時間 τ_s が存在する。ここで、測定時間 τ を τ_s よりも十分大きくすることを考えてみよう。 τ が十分大きいならば、 \hat{J} の測定を何回行ったとしても、そのほとんどで、 \hat{J} はある決まった値 \bar{J} に近い値を取るだろう。この事

実は大数の法則と呼ばれている．ここで近い値といったのは，実際にはこの値からわずかながらずれた値が観測されるという意味である．これは，観測時間 τ の時系列の中の，わずかな，非典型性の存在を反映している．一方，何度も何度も繰り返し観測を行っていけば，いつかは，その時系列のほとんどで系が非典型的な振る舞いを示すことが観測されるだろう．すると，このときの \hat{J} は \bar{J} から大きくずれることになる．

この \bar{J} からの大きなずれを定量的に評価する方法として，大偏差関数を用いる方法がある [14]．それは， \hat{J} がある値 J をとる確率密度 $p(J)$ について， τ が大きい時の漸近形を次のように仮定するというものである．

$$p(J) \simeq e^{-\tau I(J)}. \quad (1)$$

ここで $I(J)$ は大偏差関数と呼ばれる非負の関数で， $J = \bar{J}$ のときに最小値 0 をとる．このことが大数の法則を反映している．また先に述べたように，ほとんどの観測では， \hat{J} は \bar{J} に近い値をとる．それだけに着目するのであれば，この $I(J)$ を \bar{J} の周りに 2 次で展開することで $I(J)$ を近似出来るだろう．すなわち，

$$I(J) = \frac{1}{2\sigma} (J - \bar{J})^2 + \mathcal{O}((J - \bar{J})^3) \quad (2)$$

として， $(J - \bar{J})^3$ 以降の項を無視してしまうということである．なお，この式で σ/τ が \hat{J} の分散になる．この 3 次以降の無視が，中心極限定理に対応する．このことから，大偏差関数 $I(J)$ は，大数の法則や中心極限定理では見ることの出来ない，非典型性の強い時系列の統計をも記述していることが分かる．

それでは，この系における揺動散逸関係式がどうなるのかを見てみよう． $\beta_2 - \beta_1$ がこの系の非平衡度を表すパラメータであることに注意して， \bar{J} を $\beta_2 - \beta_1$ で展開することを考える．すると，その 1 次の係数が，平衡状態 ($\beta_2 - \beta_1 = 0$) のときの $\sigma|_{\beta_2 - \beta_1 = 0} \equiv \sigma_{\text{eq}}$ に対応することを揺動散逸関係式は主張する．すなわち，

$$\bar{J} = \frac{\sigma_{\text{eq}}}{2} (\beta_2 - \beta_1) + \mathcal{O}((\beta_2 - \beta_1)^2) \quad (3)$$

が成り立つ [9]． σ が大偏差関数の最小値近傍の曲率に対応していることを思い出そう．すると，非典型度のあまり強くないゆらぎを記述する量が，系の線形応答をも記述していることが分かる．

次に，ゆらぎ定理を見てみよう．図 1 の物理的設定を熱浴も含めてハミルトン力学で記述する．固体と 2 つの熱浴の初期条件としてカノニカル分布を仮定し， $p(J)$ を評価すると次の等式を示すことが出来る [10]．

$$\frac{p(J)}{p(-J)} = e^{\tau(\beta_2 - \beta_1)J}. \quad (4)$$

ここで $\beta_i = 1/T_i$ ($i = 1, 2$) である. この等式自体は τ の大きさによらず成り立つ. そのことからこのタイプのゆらぎ定理の表現は, TFT(Transient Fluctuation Theorem) と呼ばれている. (1) と (4) を組み合わせることで, 大偏差関数について次の対称性が成り立つことが分かる.

$$-I(J) + I(-J) = (\beta_2 - \beta_1)J. \quad (5)$$

大偏差関数を用いてゆらぎ定理を記述するとき, 系が非平衡定常状態を実現すること, 及び $\tau \gg \tau_s$ であることを暗に仮定していることに注意されたい. そのことから (5) のタイプのゆらぎ定理の表現は TFT と区別され, SSFT(Steady State Fluctuation Theorem) と呼ばれている [11]. これらの等式は, J が \bar{J} から大きくずれたとしても成り立つ. すなわち非典型性の強い \hat{J} に対しても成り立つ等式になっている.

ゆらぎ定理が注目を集めた理由の一つとして, それが揺動散逸関係式の自然な拡張になっているという点が挙げられる [7]. 実際, (2) を (5) に代入し, 非平衡度を表すパラメータ $\beta_2 - \beta_1$ で展開すれば (3) が得られることは, 直ちに確認出来る. さらには同様の方法で, 非線形応答の式も形式的に書き下すことが出来る. その際には, 非線形応答が大偏差関数で記述される非典型性の強いゆらぎと関連しているという理解を与えてくれる.

1.2 非線形応答と非典型性の強いゆらぎ

揺動散逸関係式は, 線形応答が非典型性の強くないゆらぎと結びついていることを主張する. 従って素朴に考えて, 非線形の応答は非典型性の強いゆらぎと結びついていることが予想される. 実際, 先に述べたように, ゆらぎ定理 (5) から形式的な非線形応答の式を書き下すことは可能であり, そしてその式から, 非線形応答が非典型性の強いゆらぎと関連しているという定性的な理解を得ることが出来る. しかし, もとの式があくまで (5) の形のシンプルな対称性でしかないため, 実際に, 系の応答からゆらぎを評価したり, 逆にゆらぎから応答を見積もったりする際にその関係式が有用になるとは言えない. これは, ゆらぎ定理に関連した実験のほとんどが, ゆらぎ定理を検証する実験でしかないことにも現れているだろう.

1.2.1 問題設定

ここで, 時系列の統計で定義される大偏差関数を実験で測定する, という問題設定を立ててみたとして. 非線形の応答が非典型度の強いゆらぎと定性的に結びついていることは間違いないので, 従って, その目標達成の過程で自然と, (使える) 非線形応答の関係式が現れてくるだろう. ここで言う非線形応答の関係式とは, 系の非平衡度を表すパラメー

1.3 切り口としての統計力学

7

たと、時系列の非典型度を表すパラメータとの間の定量的な関係のことを指す。もちろん、そのような関係式が得られたとすれば、その関係式は測定を念頭に置いて得られる関係式であることから、それが実験と密接に結びついていることは言うまでもないだろう。

以上を受けて我々は、非線形応答に対する理解の次のステップへと進むために次の問題設定をたてる。

『非典型的な時系列の統計に対する大偏差関数を実験によって操作的に得る一般論の探索』

非典型的な時系列が重要な役割を果たす物理現象はたくさんある。例えば、乱流の間欠的ゆらぎ、ガラス転移点近傍の遅いダイナミクス、生体系、進化、地震など、多々挙げる事が出来る (付録 A 参照)。この問題設定は、将来的にそれらの解析に役立つことが期待されるだろう。

1.3 切り口としての統計力学

それでは、どのようにして非典型的な時系列の統計に対する大偏差関数を実験で得る方法を模索すれば良いのであろうか。そのための切り口として、平衡統計力学を考えてみよう。平衡統計力学においては、熱力学量のゆらぎの大偏差関数が熱力学関数で書けてしまうことが知られている。このことはアインシュタインのゆらぎの理論と呼ばれている。ここで、熱力学関数は比熱測定と状態方程式の測定から決定出来ることを思い出そう。すると、熱力学量の大偏差関数を実験で得ることが可能なことに気付く。これと同様の方法を用いることで、時系列の統計に対しても大偏差関数を測定する方法を得ることが出来ないだろうか。それを探るため、アインシュタインのゆらぎの理論を簡単な例を用いてまずみてみよう。

1.3.1 磁性体におけるアインシュタインのゆらぎの理論

格子 Λ 上に配置された相互作用するスピンを考える。具体的に、各格子点上で定義された $+1, -1$ の値をとるスピン変数を $\sigma_i, i \in \Lambda$ と書き、それら $(\sigma_i)_{i \in \Lambda}$ をまとめて σ と置く。さらに磁場 H の下でのハミルトニアンを次のように仮定する。

$$\mathcal{H}_H(\sigma) = \mathcal{H}_0(\sigma) - H\mu \sum_{i \in \Lambda} \sigma_i. \quad (6)$$

ここで、 μ は磁気モーメントである。平衡統計力学によると、温度 T の熱浴と系が接しているとき、系の配置が σ となる確率 $p_{T,H}(\sigma)$ は次式で与えられる。

$$p_{T,H}(\sigma) = \frac{e^{-\mathcal{H}_H(\sigma)/T}}{Z(T,H)}. \quad (7)$$

ただし、分配関数を

$$Z(T,H) = \sum_{\sigma} e^{-\mathcal{H}_H(\sigma)/T} \quad (8)$$

と置いた。今、 $N = |\Lambda|$ として、この系の磁化密度を $\hat{m}(\sigma) = (\mu/N) \sum_{i \in \Lambda} \sigma_i$ で定義する。この磁化密度 $\hat{m}(\sigma)$ がある値 m を取る確率密度を $P_{T,H}(m)$ と置き、 N が大きいときにそれが次の漸近形を持つことを仮定する。

$$P_{T,H}(m) \simeq e^{-NI_{T,H}(m)}. \quad (9)$$

この $I_{T,H}(m)$ が大偏差関数である。

ここで、この大偏差関数と等価な情報を持つキュムラント母関数を次式で導入する。

$$G_{T,H}(h) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \int dm P_{T,H}(m) e^{hmN}. \quad (10)$$

実際、(9) を (10) に代入して鞍点評価を行うことで次式を得る。

$$G_{T,H}(h) = \max_m \{hm - I_{T,H}(m)\}. \quad (11)$$

さらに、この右辺が $I_{T,H}(m)$ のルジャンドル変換であること、及びルジャンドル変換を2回施せばもとに戻ることから [12],

$$I_{T,H}(m) = \max_h \{hm - G_{T,H}(h)\} \quad (12)$$

を得る。(11), (12) はキュムラント母関数と大偏差関数が等価な情報を持つことを表している [13].

これら $G_{T,H}(h)$, $I_{T,H}(m)$ は以下のように熱力学関数を用いて書くことが出来る。そのカギとなるのが、ギブス自由エネルギーの次の表現である。

$$g(T,H) = -T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z(T,H). \quad (13)$$

実際、ハミルトニアン (6) と分布関数の形 (7), 及び分配関数 (8) の表現から、キュムラント母関数とギブス自由エネルギーの間に次の関係式があることが分かる。

$$G_{T,H}(h) = -\frac{1}{T} [g(T, H + hT) - g(T, H)]. \quad (14)$$

さらにこれを (12) 式に代入することで、次式を得る.

$$I_{T,H}(m) = \frac{1}{T} \{f(T, m) - mH - g(T, H)\}. \quad (15)$$

ただし、ヘルムホルツ自由エネルギー $f(T, m)$ が次式で与えられることを用いた.

$$f(T, m) = \max_{H'} \{H'm + g(T, H')\}. \quad (16)$$

1.3.2 アインシュタインのゆらぎの理論の構造

先の磁性体の例において、非典型的な配置を測定することの出来る機構はどこに現れているのだろうか. それは (14) を見ると分かりやすい. まず (12) から、**(i) 引数の大きい所でのキュムラント母関数の振る舞いは、非典型性の強い配置の情報を表している**ことが分かる. このことを模式的に説明したのが図 2 である. また (14) は、**(ii) 引数の大きい所でのキュムラント母関数の振る舞いが、別の平衡状態、すなわち hT だけの余分な外場を加えた別の平衡状態の物理量で書ける**ことを表している. 以上の (i), (ii) が、平衡統計力学において非典型的な配置を直接追うことなしに、非典型的な配置の情報を得ることの出来る理論構造である. 我々は、これと同様のことを非典型的な時系列の統計に対しても行いたい. すなわち、時系列上で定義されるキュムラント母関数の引数を外から操作するコントロールパラメータとして解釈し、非典型的な時系列の情報を、別の定常状態の中へと押し込めてしまうのである. これはもちろん一筋縄では行かないだろう. しかし挑戦的であることは間違いない. 実際、もしもこれが成功したときには、その理論は、**時系列の統計に対するアインシュタインのゆらぎの理論の拡張**とも見ることが出来るのである.

1.4 本論文の主要結果と構成

本論文では、一般の連続時間マルコフ過程において、その時系列上で定義されるキュムラント母関数を与える変分原理 [15, 16] を導出する. その変分原理の変分パラメータは遷移率であり、また被変分関数は、その遷移率によって実現される非平衡定常状態でのある物理量の期待値である. 具体的にその遷移率は、(i) 非一様な自由エネルギー部分と、(ii) 一様な非平衡パラメータ部分の修正を受けることになる. このとき、(i) の方を我々が操作し、(ii) の方は、**キュムラント母関数の引数の分だけの固定された修正**を受ける. この公式は、非典型的な時系列の情報を別の定常状態の中へと押し込めてしまう公式になっていることが分かる. 素朴に考えて、この公式は以下のようにして実験で用いることが出来ると期待される. (a) 系の自由エネルギー (ポテンシャル) を修正し、(b) その新しい定常状態で

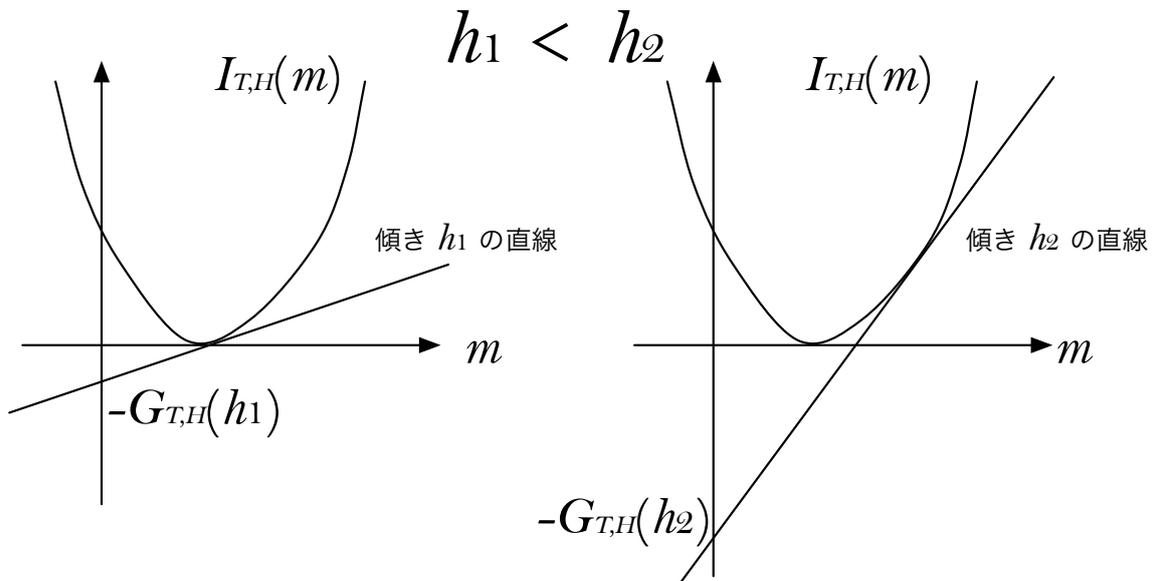


図2 上に凸な大偏差関数 $I_{T,H}(m)$ のルジャンドル変換. 上に凸な関数 $I_{T,H}(m)$ が与えられたとき, (11) で定義されるルジャンドル変換 $G_{T,H}(h)$ は以下の手順に従って求めることが出来る. まず, (i) h を一つ固定する. この h の値のときの $G_{T,H}(h)$ の値を知りたいとする. (ii) その h の傾きを持った直線を $I_{T,H}(m)$ の曲線に接するようにあてがう. すると, (iii) そのときの直線の切片の値に -1 をかけたものが, $G_{T,H}(h)$ の値になる. 実際にこの方法が正しいことは, ルジャンドル変換の定義 (11) の両辺に -1 をかけて, 右辺の -1 を \max の中に入れることで確かめることが出来る. この $G_{T,H}(h)$ の作り方から, h の大きい所での $G_{T,H}(h)$ の値は自然に m の大きい所での $I_{T,H}(m)$ のふるまい (非典型性の強い配置の情報) を反映していることが分かる. 図は, そのことを模式的に表したもの. $h_1 < h_2$ であるため, $G_{T,H}(h_2)$ のほうが $G_{T,H}(h_1)$ よりも, m の大きい所での $I_{T,H}(m)$ の振る舞いを反映していることが分かる.

被変分関数の期待値を測定する. そして (c) その被変分関数を最大にする修正法を見つける. すると, その最大値が求めるキュムラント母関数になる. もちろん, この方法が上手くいくかどうかは対象としている系の性質にも依存する. 我々は実際に実験が可能な系 (リング上のブラウン粒子系) に対してこの定式化を適用する. 完全に上のシナリオ通りとは行かないまでも, 数値実験を用いてこの定式化が実装可能なことが明らかになる.

以下が本論文の構成である. 第2節では一般的な枠組み (連続時間マルコフ過程) の中で, 本論文の主要結果を導出する. モデルの定義から始め, 具体的な物理的設定を用いた詳細釣り合いの説明, そして近年用いられている解析手法を議論した後, 本論文の主要結果がそこから自然に現れることを見て, その導出を行う. 第3節では, 2節の一般的な枠組

みを、リング上のブラウン粒子系に応用する。このモデルは2節の枠組みに含まれているものの、その対応は明らかではなく、従ってこのモデルの範囲内でもう一度丁寧に議論を行う。その得られた結果を用いて、実際の実験でどのようにしてキュムラント母関数を測定すればよいのかを、ブラウン粒子の数値実験を用いて議論する。第4節では、関連するトピックを議論する。具体的に、キュムラント母関数の微分の表式、自由エネルギーの非一様な修正に対する微分の表式、Donsker-Varadhan 公式との類似、オーバーダンプト、アンダーダンプトの多次元他粒子ランジュバン方程式の解析、相加性原理との関連、そして Reimann の拡散係数のモーメントによる表現を議論する。最後の第5節で、本論文のまとめを行い、その後今後の展開を議論する。

2 主要結果

この節では、連続時間マルコフ過程の解析を行い、本論文の主要結果の導出を行う。具体的に、まず2.1節でモデルの定義と基礎事項の確認を行い、次の2.2節で対象とする物理量の導入を行う。以上の設定は抽象的なもので、次の2.3節では具体的な例を連続時間マルコフ過程を用いて解析する方法を議論し、今、我々がどのような問題を対象にしているのかを明示的にする。続く2.4節では、近年、このモデルのキュムラント母関数の解析で頻りに用いられている公式（ある行列の最大固有値でキュムラント母関数を表す公式）を導出する。そして、我々の主要結果が、その結果から自然に得られることを次の2.5節で議論し、最後の2.6節でその主要結果の導出を行う。

2.1 モデルの定義

有限の状態空間 M 上で、連続時間のマルコフ過程を考える。ここでは簡単のために、始めに離散時間のマルコフ過程を考え、そこから連続時間の極限をとることを行う。

2.1.1 連続時間マルコフ過程の定義

～ 離散時間マルコフ過程からの連続時間極限 ～

系の状態は、 n 成分のベクトル $\mathbf{a} \in M$ を用いて記述されるとする。系の状態を観測する、ある観測時間 τ を考える。それを M 等分し、各時間幅を Δt と置く。

$$\Delta t = \tau/M. \quad (17)$$

系の状態は $t=0$ で $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0$ にあり、そこから Δt の時間ごとに、以下の確率に従って別の状態へとジャンプをするか、それともとどまるかの選択をする。系の状態が \mathbf{a}' があると

き, Δt の時間の後に \mathbf{a} に移る確率を $P_{\Delta t}(\mathbf{a}|\mathbf{a}')$ とすると,

$$P_{\Delta t}(\mathbf{a}|\mathbf{a}') = \delta_{\mathbf{a},\mathbf{a}'} [1 - \lambda^w(\mathbf{a})\Delta t] + w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a})\Delta t. \quad (18)$$

ここで $w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a})$ は $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}) = 0$ を満たす既約な行列で, 遷移率 (transition rate) と呼ばれる. また $\lambda^w(\mathbf{a})$ は $\sum_{\mathbf{a}'} w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ で定義され, 脱出率 (escape rate) と呼ばれる. 系の状態の経路 ω は, 時刻 $k\Delta t$, ($k = 1, 2, \dots, M$) における系の状態 \mathbf{a}_k , ($k = 1, 2, \dots, M$) によって指定される.

$$\omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots, \mathbf{a}_M). \quad (19)$$

この経路 ω が実現する確率 $\text{Prob}_{\Delta t}(\omega|\mathbf{a}_0)$ は, (18) を用いて次のように与えられる.

$$\text{Prob}_{\Delta t}(\omega|\mathbf{a}_0) = \prod_{k=1}^M P_{\Delta t}(\mathbf{a}_k|\mathbf{a}_{k-1}). \quad (20)$$

この経路確率から, 系の経路に依存する関数 $f(\omega)$ の期待値は次のように計算される.

$$\langle f \rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0} = \sum_{(\mathbf{a}_k)_{k=1}^M} \text{Prob}_{\Delta t}(\omega|\mathbf{a}_0) f(\omega). \quad (21)$$

以上の定義において, Δt を小さくして行くことを考える. 具体的に, 連続時間マルコフ過程の期待値 $\langle \rangle_{\mathbf{a}_0}$ を, (21) の期待値において $\Delta t \rightarrow 0$ の極限を取ったものとして定義する.

$$\langle \rangle_{\mathbf{a}_0} \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle \rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0}. \quad (22)$$

2.1.2 連続時間マルコフ過程における期待値の計算

(22) の右辺において, $\omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots, \mathbf{a}_M)$ 中の M (観測時間 τ の分割個数) が発散してしまうのでは, 計算する上で都合が悪い. そこで, 以下のような変数の書き換えを行う. まず, $\omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots, \mathbf{a}_M)$ が与えられたとき, 系の状態がジャンプした回数 N , そのジャンプが起こった時間 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$, 及び時刻 t , ($t_i < t \leq t_{i+1}$) のときの系の状態 \mathbf{b}_i , ($i = 1, 2, \dots, N$) が一意に定まる. ただし, t_0, t_{N+1} をそれぞれ $0, \tau$ と置いた. これらの変数を図示したものが図 3 である. 一方で, これらの変数の組 $(N, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \dots, \mathbf{b}_N, t_1, t_2, t_3, \dots, t_N)$ が与えられると, そこから逆に $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots, \mathbf{a}_M)$ を一意に決めることが出来る. 従って, $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots, \mathbf{a}_M)$ の代わりに $(N, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \dots, \mathbf{b}_N, t_1, t_2, t_3, \dots, t_N)$ を用いて ω を表現出来ることが分かる. 次に, こ

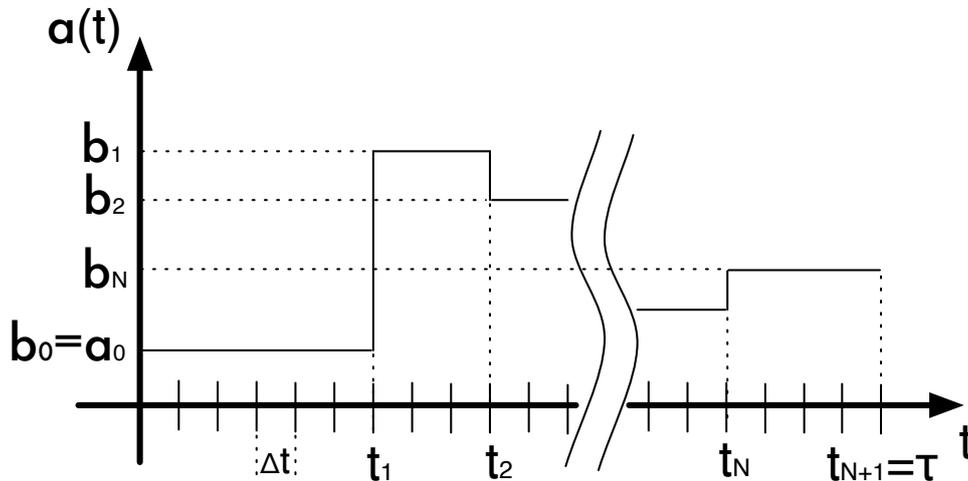


図3 変数 $(N, b_1, b_2, b_3, \dots, b_N, t_1, t_2, t_3, \dots, t_N)$ の図示. ある経路 $\omega = (a(t))_{t=0}^{\tau}$ が与えられたときに, その経路を変数 $(N, b_1, b_2, b_3, \dots, b_N, t_1, t_2, t_3, \dots, t_N)$ を使って表現する. 具体的に, 系の状態がジャンプした回数を N , そのジャンプが起こった時間を $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$, 及び時刻 t , ($t_i < t \leq t_{i+1}$) のときの系の状態を b_i , ($i = 1, 2, \dots, N$) とすれば, ω をこれらの変数で表現することが出来る.

の新しい ω の表現を用いて, 経路確率 $\text{Prob}_{\Delta t}(\omega | \mathbf{a}_0)$ を次のように書き直す.

$$\begin{aligned} \text{Prob}_{\Delta t}(\omega | \mathbf{a}_0) &= \prod_{k=1}^M P_{\Delta t}(\mathbf{a}_k | \mathbf{a}_{k-1}) \\ &= e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \prod_{i=1}^N \left[w(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) \Delta t e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] + \mathcal{O}((\Delta t)^{N+1}). \end{aligned} \quad (23)$$

ただし, $1 - \lambda^w(\mathbf{a})\Delta t = e^{-\lambda^w(\mathbf{a})\Delta t} + \mathcal{O}((\Delta t)^2)$ を使い, また $\mathbf{b}_0 = \mathbf{a}_0$ と置いた. 同様に期待値 $\langle f \rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0}$ も新しい ω の表現を用いて次のように書き直す.

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0} &= \sum_{(\mathbf{a}_k)_{k=1}^M} \text{Prob}_{\Delta t}(\omega | \mathbf{a}_0) f(\omega) \\ &= \sum_{N=0}^M \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^N} \sum_{0 < t_1 < t_2 < \dots < t_N < \tau} \text{Prob}_{\Delta t}(\omega | \mathbf{a}_0) f(\omega). \end{aligned} \quad (24)$$

最後に, (24) に (23) を代入して $\Delta t \rightarrow 0$ の極限を取ることで, 連続時間マルコフ過程の期待値を計算する次の表現が得られる.

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_{\mathbf{a}_0} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle f \rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^N} \int_0^{\tau} dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \\ &\quad \times e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \prod_{i=1}^N \left[w(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] f(\omega). \end{aligned} \quad (25)$$

■連続時間マルコフ過程におけるマスター方程式の導出 通常, 連続時間マルコフ過程を考える際には (25) が出発点となる [17]. ここでは, (25) からマスター方程式が得られることを確認しておこう. なお, ここで用いるマスター方程式の導出と同様の方法は, 次節以降の変分原理の導出でも使われる. 時刻 τ で系の状態が \mathbf{a} にある確率 $P^w(\mathbf{a}, \tau)$ は, $\langle \delta_{\mathbf{a}(\tau), \mathbf{a}} \rangle_{\mathbf{a}_0}$ によって与えられる. すなわち,

$$\begin{aligned} P^w(\mathbf{a}, \tau) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^{N-1}} \int_0^{\tau} dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \\ &\quad \times e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \prod_{i=1}^{N-1} \left[w(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] w(\mathbf{b}_{N-1} \rightarrow \mathbf{a}) e^{-\lambda^w(\mathbf{a})(\tau-t_N)} \end{aligned} \quad (26)$$

である. ただし $P^w(\mathbf{a}, \tau)$ の右肩の添字 w は, $P^w(\mathbf{a}, \tau)$ の遷移率 $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ 依存性を明示的に表すために導入した. (26) の両辺を τ で微分することを考える. (26) において τ は, t_N による積分の上限と, 被積分関数中の $e^{-\lambda^w(\mathbf{a})(\tau-t_N)}$ の2通りの現れ方で現れていることから, 次式を得る.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} P^w(\mathbf{a}, \tau) &= \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^{N-1}} \int_0^{\tau} dt_{N-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \\ &\quad \times e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \left\{ \prod_{i=1}^{N-1} \left[w(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] \right\} \Bigg|_{t_N=\tau} w(\mathbf{b}_{N-1} \rightarrow \mathbf{a}) \\ &\quad - \lambda^w(\mathbf{a}) P^w(\mathbf{a}, \tau). \end{aligned} \quad (27)$$

さらにこの右辺1項目において \mathbf{b}_{N-1} を \mathbf{a}' と置き, N を改めて $N+1$ と置く. すると右辺1項目は次のようになる.

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{a}'} w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^{N-1}} \int_0^{\tau} dt_N \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \\ & \times e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \prod_{i=1}^{N-1} \left[w(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] w(\mathbf{b}_{N-1} \rightarrow \mathbf{a}') e^{-\lambda^w(\mathbf{a}')(\tau-t_N)}. \end{aligned} \quad (28)$$

これは (26) より, 次式に他ならない.

$$\sum_{\mathbf{a}'} P^w(\mathbf{a}', \tau) w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}). \quad (29)$$

従って以上により, 次のマスター方程式を得る.

$$\frac{\partial}{\partial \tau} P^w(\mathbf{a}, \tau) = \sum_{\mathbf{a}'} \mathcal{L}(\mathbf{a}, \mathbf{a}') P^w(\mathbf{a}', \tau). \quad (30)$$

ただし,

$$\mathcal{L}(\mathbf{a}, \mathbf{a}') = w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} \lambda^w(\mathbf{a}) \quad (31)$$

と定義した.

■定常状態期待値の記法について $P^w(\mathbf{a}, \tau)$ において τ を大きくしていくと, $P^w(\mathbf{a}, \tau)$ は, 唯一つの定常確率分布 $P_{\text{st}}^w(\mathbf{a})$ に緩和する. この $P_{\text{st}}^w(\mathbf{a})$ を決定する方程式は,

$$\sum_{\mathbf{a}'} [P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}') w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a})] - \lambda^w(\mathbf{a}) P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}) = 0, \quad (32)$$

及び規格化条件 $\sum_{\mathbf{a}} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}) = 1$ である. ある時刻 t の系の状態 $\mathbf{a}(t)$ のみに依存する物理量 $f(\mathbf{a}(t))$ を考える. 定常状態におけるこの物理量の期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^w$ は,

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^w = \sum_{\mathbf{a}} f(\mathbf{a}) P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}) \quad (33)$$

と計算される. 一方, 経路 $\omega = (\mathbf{a}(t))_{t=0}^{\tau}$ に依存する物理量 $f((\mathbf{a}(t))_{t=0}^{\tau})$ を考えることも出来る. この場合には, その定常状態における期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^w$ は, 初期時刻で系が定常状態にあるとしたときの, 経路に対する期待値として計算される. すなわち,

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^w = \sum_{\mathbf{a}_0} \langle f \rangle_{\mathbf{a}_0} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}_0) \quad (34)$$

である.

2.2 対象とする物理量

系の状態が \mathbf{a} から \mathbf{a}' へ遷移するときに $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ の値を持つ物理量を考える. そして, ある経路 ω における $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ の時間平均 $A(\tau)$ を次式で定義する.

$$A(\tau) \equiv \frac{1}{\tau} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha(\mathbf{b}_i \rightarrow \mathbf{b}_{i+1}). \quad (35)$$

ここで, この表式において $\mathbf{b}_i \neq \mathbf{b}_{i+1}$ であるため, $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}) = 0$ と置いてもよい. 以下ではこの時間平均量 $A(\tau)$ を解析する. この物理量の例として, 粒子速度, 粒子数カレント, エントロピー生成, activity などが挙げられる.

2.2.1 1次モーメントの計算

この $A(\tau)$ の定常状態における期待値 (1次モーメント) は, τ によらず, 次のように計算出来る.

$$\langle A \rangle_{\text{st}}^w = \sum_{\mathbf{a}', \mathbf{a}} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}') w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) \alpha(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}). \quad (36)$$

これを示すには, 時間離散化の定義にまで戻ればよい. まず (22), 及び (34) より,

$$\langle A \rangle_{\text{st}}^w = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{a}_0} \left\langle \frac{1}{\tau} \sum_{i=0}^{N-1} \alpha(\mathbf{b}_i \rightarrow \mathbf{b}_{i+1}) \right\rangle_{\Delta t, \mathbf{a}_0} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}_0) \quad (37)$$

である. また, $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}) = 0$ より, $\sum_{i=0}^{N-1} \alpha(\mathbf{b}_i \rightarrow \mathbf{b}_{i+1}) = \sum_{k=0}^{M-1} \alpha(\mathbf{a}_k \rightarrow \mathbf{a}_{k+1})$ であることが分かる. よって (21) を用いて (37) の右辺を評価すれば,

$$\langle A \rangle_{\text{st}}^w = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_M} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}_0) \left[\prod_{k=1}^M P_{\Delta t}(\mathbf{a}_k | \mathbf{a}_{k-1}) \right] \frac{1}{\tau} \sum_{k=0}^{M-1} \alpha(\mathbf{a}_k \rightarrow \mathbf{a}_{k+1}) \quad (38)$$

を得る. 一方, (32), すなわち, 連続時間マルコフ過程の定常状態を決定する式から, $P_{\text{st}}^w(\mathbf{a})$ が, 離散マルコフ過程の定常状態を決定する式

$$\sum_{\mathbf{a}'} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}') P_{\Delta t}(\mathbf{a} | \mathbf{a}') = P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}) \quad (39)$$

も満たすことが分かる. 従って (38) の右辺は次のように書ける.

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{\mathbf{a}_k, \mathbf{a}_{k+1}} P_{\text{st}}^w(\mathbf{a}_k) P_{\Delta t}(\mathbf{a}_{k+1} | \mathbf{a}_k) \alpha(\mathbf{a}_k \rightarrow \mathbf{a}_{k+1}). \quad (40)$$

2.3 具体的な例への連続時間マルコフ過程の適用

17

最後にここに (18) を代入し, $\tau = M\Delta t$ であることを用いれば, 求める (36) の右辺を得る. $A(\tau)$ の高次モーメントは一般に τ に依存し, 評価が困難であることに注意されたい. 以下での我々の興味の対象は, τ が大きいときのこれら高次モーメントである.

2.2.2 キュムラント母関数と大偏差関数

$A(\tau)$ に対して, そのキュムラント母関数 $G^w(h)$ を次式で導入する.

$$G^w(h) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \left\langle e^{\tau h A(\tau)} \right\rangle. \quad (41)$$

1.3.1 節の例題でも述べたように, $A(\tau)$ の大偏差関数は, これらキュムラント母関数のルジャンドル変換で与えられる. すなわち, $A(\tau)$ がある値 A を取る確率密度を $p^w(A)$ とするとき,

$$p^w(A) \simeq e^{-\tau I^w(A)} \quad (42)$$

で与えられる大偏差関数 $I^w(A)$ は, 次式によって計算出来る.

$$I^w(A) = \max_h [hA - G^w(h)]. \quad (43)$$

2.3 具体的な例への連続時間マルコフ過程の適用

ここでは, 以上の抽象的な定義を具体的な例に適用する. ある流体を体積 V の円筒容器の中に入れる. 温度 T (逆温度 β) の環境下で, その円筒容器の両端を異なる 2 つの密度の粒子浴に接させることを考える. このとき系 (円筒容器の流体) は, 定常的な粒子の流れを持つ, 非平衡定常状態に緩和するだろう. 我々の目的は, 連続時間マルコフ過程を用いて, この非平衡定常状態を記述するモデルを得ることである.

まず, 2 つの粒子浴の濃度が等しい簡単な場合を考え, そのときの系の密度の運動に着目する. 具体的に, 系の密度を 1 つの確率変数と見て, その時間発展を連続時間マルコフ過程を用いて記述する. そこで得られた知見を用いて, 次に, 2 つの粒子浴の濃度が異なる場合を考え, そのときの系の密度の時間発展を議論する. このときには, 前者の簡単な例とは異なり, 系を n 個の部分系に分割し, その部分系の n 個の密度達を確率変数と見てその時間発展を議論する. この後者のモデルが, 目的の非平衡定常状態を記述するモデルである.

2.3.1 2 つの粒子浴の濃度が等しい場合

～系の粒子数密度 ρ の運動を記述する動力学～

系の粒子数密度を ρ , 粒子浴の化学ポテンシャルを μ , そして, この単純流体のヘルムホルツ自由エネルギー密度を $f(T, \rho)$ と書く. すると, 系の密度がある値 ρ を取る確率密度

$p_{T,\mu}(\rho)$ は、アインシュタインのゆらぎの理論から次のようになる。

$$p_{T,\mu}(\rho) \simeq \frac{1}{\Xi(T,\mu)} e^{-\beta V[f(T,\rho) - \mu\rho]}. \quad (44)$$

ここで $\Xi(T,\mu)$ は規格化定数（大分配関数）である。

この密度 ρ の時間発展を、前節までで説明してきた連続時間マルコフ過程を用いて記述してみよう。簡単のため、 $V = 1$, $\beta = 1$ と置く。まず、系の状態を表す n 成分ベクトル \mathbf{a} において、 $n = 1$ と置き、それを密度 ρ に対応させる。以下では、 ρ の代わりに a を用いて状態を記述する。次に、このマルコフ過程の定常分布 $p_{\text{st}}^w(a)$ が (44) になるとする。

$$p_{\text{st}}^w(a) = p_{T,\mu}(a). \quad (45)$$

すなわち、この $p_{\text{st}}^w(a)$ と整合するように遷移率 $w(a \rightarrow a')$ を決定する。定常分布が $p_{\text{st}}^w(a)$ になるためには、遷移率が既約で、かつ定常条件 (32) を満たしていれば十分である。遷移率が既約であるためには、遷移行列が全ての遷移について“つながって”いなければならない [18, 19]。また簡単のため、粒子は1個ずつ移動するとする。これらより、 $w(a \rightarrow a')$ は

$$w(a \rightarrow a') = \begin{cases} f_{\pm}(a) & a' - a = \pm 1 \\ 0 & a' - a \neq \pm 1 \end{cases} \quad (46)$$

の形になる。ここで $f_{\pm}(a)$ は状態 a から粒子が1個増えるとき (+) と減るとき (-) の遷移率であり、(32) を満足するように決定されなければならない。具体的に、 $f_{\pm}(a)$ に次の条件を課す。

$$f_+(a)p_{\text{st}}^w(a) = f_-(a+1)p_{\text{st}}^w(a+1). \quad (47)$$

この式は、平衡状態での熱力学量の時系列が時間反転対称性を満足することを表しており、詳細釣り合い条件 (detailed balance condition) と呼ばれている。この性質は平衡状態を特徴付ける性質として広く一般に知られている [20]。 (46) と (47) の遷移率が、定常条件 (32) を満足していることはすぐに確認出来る。なお、詳細釣り合い条件 (47) だけからは、 $f_{\pm}(a)$ の形を一意に決定することが出来ないことに注意されたい。実際、[21] のレビューにあるように、さまざまな形の $f_{\pm}(a)$ を考えることが出来る。ここでは具体的に指数ルールと呼ばれる次式

$$f_{\pm}(a) = C \exp \left\{ -\frac{1}{2} [f(a \pm 1) - f(a)] \pm \frac{1}{2} \mu \right\} \quad (48)$$

によって $f_{\pm}(a)$ を定義する。ここで C は時定数である。(48) が (47) を満足することは直ちに確認出来る。以上により、平衡条件下において、系の密度の時間発展を連続時間マルコフ過程で記述する枠組みが得られた。

■環境も含めたエントロピー変化を用いた詳細釣り合い条件の表現 ここで、詳細釣り合い (47) 及び指数ルール (48) の、環境も含めた全系のエントロピー変化を用いた表現について触れる. 系のヘルムホルツ自由エネルギー密度 f は、系のエネルギー密度 $e(a)$ と系のエントロピー密度 $s(a)$ を用いて $f(a) = e(a) - s(a)$ と書ける. 温度 T を 1 と置いていることに注意されたい. また、系と粒子浴を合わせた全系が孤立系であるとする、粒子数は保存量であるため、粒子浴のエントロピー s_r も a の関数として表すことが出来る. この s_r の \pm の遷移に対する変化量 $s_r(a \pm 1) - s_r(a)$ は、熱浴が系よりも十分大きいという条件のもと、

$$s_r(a \pm 1) - s_r(a) = \pm\mu - e(a \pm 1) + e(a) \quad (49)$$

と書くことが出来る. 従って指数ルール (48) は次のように書き直すことが出来る.

$$f_{\pm}(a) = C \exp \left\{ \frac{1}{2} [s(a \pm 1) - s(a) + s_r(a \pm 1) - s_r(a)] \right\}. \quad (50)$$

同様に、詳細釣り合い条件も次のように書き直すことが出来る.

$$\frac{w(a \rightarrow a')}{w(a' \rightarrow a)} = \exp [s(a') - s(a) + s_r(a') - s_r(a)]. \quad (51)$$

ただし、 $a' = a \pm 1$ とした. これらの式から、遷移率の指数部分は環境も含めた全系のエントロピー変化に対応していることが分かる.

2.3.2 2つの粒子浴の濃度が異なる場合

～部分系の粒子数密度達 $(\rho_i)_{i=1}^n$ の運動を記述する動力学～

次に、2つの粒子浴の濃度が異なる場合を考えよう. 図4のように系を n 等分し、その各微小円筒部分に左から順に $i = 1, 2, \dots, n$ とラベルをつける. 前の例と異なり、その各微小部分の流体密度を $(\rho_i)_{i=1}^n$ と置き、これらの時間発展を議論する. 具体的に、2.1節で導入した連続時間マルコフ過程の枠組みにおいて、状態を表す n 成分ベクトル \mathbf{a} をそのまま $(\rho_i)_{i=1}^n$ に対応させる. この連続時間マルコフ過程の遷移率 $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を適切に定義することで、この系を記述する動力学を得たい. なお、以下では先の平衡状態の例と異なり、各部分系の体積を 1 と置く (つまり系全体の体積 V は n).

まず、隣り合う部分系の間で、粒子は 1 個ずつ移動するとしよう. i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) 番目の部分系から、 $i+1$ 番目の部分系へと粒子が ± 1 個遷移するときの遷移率を $f_{i,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ と置く. また、左側の粒子浴から $i = 1$ 番目の部分系へ粒子が ± 1 個遷移するときの遷移率を $f_{L,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ 、そして $i = n$ 番目の部分系から右側の粒子浴へと粒子が ± 1 個遷

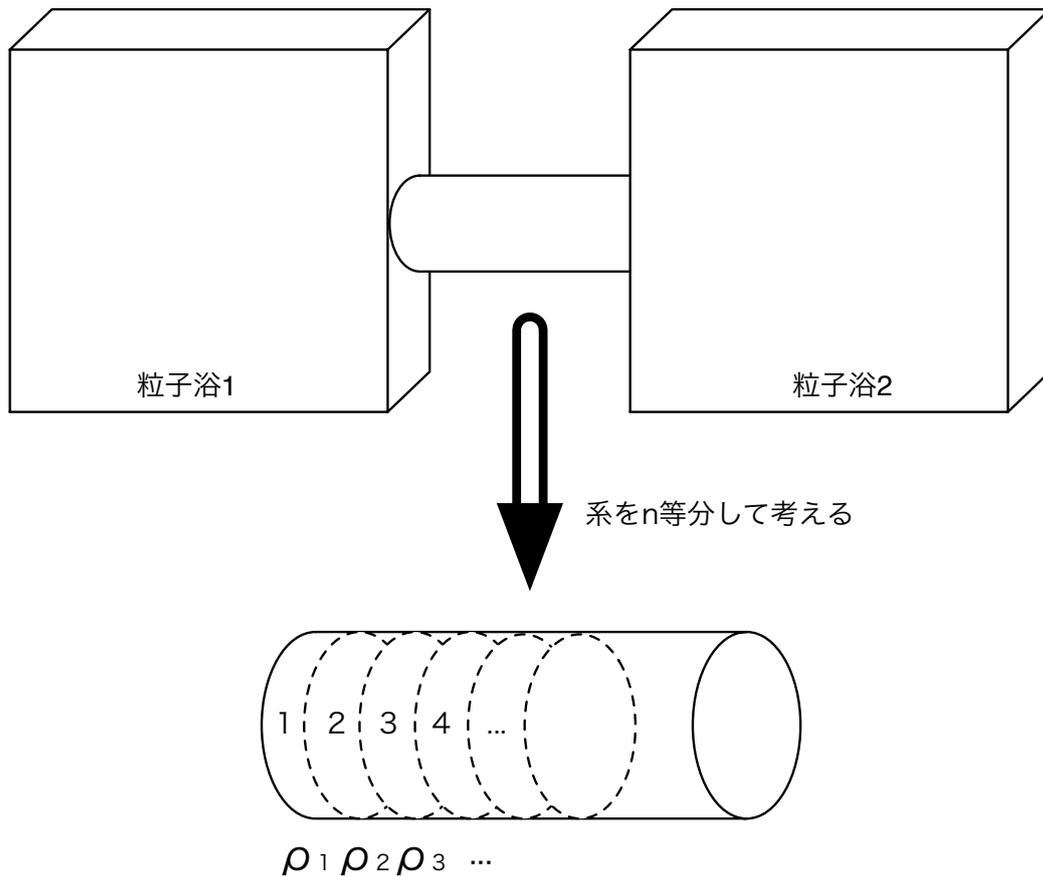


図4 異なる濃度の粒子浴に接触させた円筒中の粒子の流れ. 異なる濃度の粒子浴に円筒を接触させ, そのときの粒子の流れに着目する. 具体的に円筒を n 等分し, 左から順に $1, 2, \dots, n$ とラベルを付ける. i 番目の微小部分の密度を ρ_i と置き, これら $(\rho_i)_{i=1}^n$ の時間発展を議論する.

移するときの遷移率を $f_{R,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ と置く. 簡単のために, i と $i+1$ 番目の部分系間で粒子移動が起きているときは, 他の粒子移動, すなわち $j(\neq i)$ と $j+1$ 番目の部分系間と, (端の) 部分系と粒子浴間の粒子移動は起きないとする. 同様に, (端の) 部分系と粒子浴間の粒子移動が起きているときには, 部分系間の粒子移動は起きないとする. すると, i と $i+1$ 番目の粒子移動のみが起きているとき 1, それ以外のとき 0 となる関数を $\Omega_i(\mathbf{a}, \mathbf{a}')$, 及び, 粒子浴と部分系間の粒子移動のみが起きているとき 1, それ以外のとき 0 となる関数をそれぞれ $\Omega_L(\mathbf{a}, \mathbf{a}')$, $\Omega_R(\mathbf{a}, \mathbf{a}')$ と定義することで, $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を次のように書くこと

2.3 具体的な例への連続時間マルコフ過程の適用

21

が出来る.

$$\begin{aligned}
 w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \\
 &= \sum_{i=1}^{n-1} \Omega_i(\mathbf{a}, \mathbf{a}') f_{i,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \Omega_L(\mathbf{a}, \mathbf{a}') f_{L,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \Omega_R(\mathbf{a}, \mathbf{a}') f_{R,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}').
 \end{aligned} \tag{52}$$

次に, 粒子移動が起きているとき, その粒子は移動前の部分系の状態と移動後の部分系の状態の影響しか受けないとする. すなわち,

$$\begin{aligned}
 f_{i,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') &= f_{i,\pm}(a_i, a_{i+1}), \\
 f_{L,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') &= f_{L,\pm}(a_1), \\
 f_{R,\pm}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') &= f_{R,\pm}(a_n)
 \end{aligned} \tag{53}$$

と書けるとする. これは, 粒子間の相互作用が短距離力であることに由来した仮定である. (53) は, 系全体が平衡条件下にあるか非平衡条件下にあるかどうかを, 粒子が区別出来ないことを意味している. 従ってこの場合の遷移率に対しても, (エントロピー変化で表現した) 詳細釣り合い条件 (51) が局所的に成り立っていることが予想される. そこで (50) と同様に, 指数ルールを用いて遷移率を表現すれば, 次式を得る.

$$\begin{aligned}
 f_{i,\pm}(a_i, a_{i+1}) &= C \exp \left\{ -\frac{1}{2} [f(a_i \mp 1) - f(a_i) + f(a_{i+1} \pm 1) - f(a_{i+1})] \right\}, \\
 f_{L,\pm}(a_1) &= C \exp \left\{ -\frac{1}{2} [f(a_1 \pm 1) - f(a_1)] \pm \frac{1}{2} \mu_L \right\}, \\
 f_{R,\pm}(a_n) &= C \exp \left\{ -\frac{1}{2} [f(a_n \mp 1) - f(a_n)] \mp \frac{1}{2} \mu_R \right\}.
 \end{aligned} \tag{54}$$

ただし $f_{i,\pm}(a_i, a_{i+1})$ で表される遷移が起きているときでも, 部分系が温度 T の熱浴に接していることを用いた [22]. また, μ_L, μ_R はそれぞれ左, 右の粒子浴の化学ポテンシャルである. 以上により, この系の遷移率 $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を定義することができ, 従って, 系の密度の時間発展を連続時間マルコフ過程で記述する枠組みが得られた.

■局所詳細釣り合い条件と詳細釣り合い条件 最後に, $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ でみたときの詳細釣り合い条件 (局所詳細釣り合い条件) について触れる. まず, 粒子数カレントを導入する. 具体的に, 左側の粒子浴から 1 番目の部分系へと流れ込む粒子数のカレント $j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を

$$j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \equiv \Omega_L(\mathbf{a}, \mathbf{a}') (a'_1 - a_1) \tag{55}$$

で, そして, n 番目の部分系から右側の粒子浴へと流れ出る粒子数カレント $j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を

$$j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \equiv -\Omega_R(\mathbf{a}, \mathbf{a}') (a'_n - a_n) \tag{56}$$

で定義する. また, 系全体のヘルムホルツ自由エネルギー $F(\mathbf{a})$ は次のようになる.

$$F(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n f(a_i). \quad (57)$$

以上を用いると, (52), (53), (54) で与えられる遷移率 $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を次のようにまとめて書き表すことが出来る.

$$w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = C\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \times \exp \left[-\frac{1}{2} [F(\mathbf{a}') - F(\mathbf{a})] + \frac{1}{2} j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \mu_L - \frac{1}{2} j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \mu_R \right]. \quad (58)$$

ただし, 遷移 $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}'$ が許されるかどうか判定する関数 $\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') = 0, 1$ を

$$\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \equiv \sum_{i=1}^n \Omega_i(\mathbf{a}, \mathbf{a}') + \Omega_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \Omega_R(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \quad (59)$$

で定義した. 同様に, 遷移率の比も

$$\frac{w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')}{w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a})} = \exp \{ - [F(\mathbf{a}') - F(\mathbf{a})] + j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \mu_L - j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \mu_R \} \quad (60)$$

と書き表すことが出来る. ただし (60) においては, $\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') = 1$ となる $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}'$ のみを考えるとした. この式 (60) は, 局所的に (エントロピー変化で表した) 詳細釣り合い条件 (51) が成り立つという仮定から得られたことから, 局所詳細釣り合い条件 (local detailed balance condition) と呼ばれている [20]. 局所詳細釣り合い条件の, 通常の詳細釣り合い条件 (47) と異なる点として, (60) の右辺部分が, ある関数 $p(\mathbf{a})$ を用いて $p(\mathbf{a}')/p(\mathbf{a})$ のように表現出来ないという点が挙げられる. ただし, $\mu_L = \mu_R = \mu$ のときのみは表現でき, そのときの $p(\mathbf{a})$ が, $N(\mathbf{a})$ を系の全粒子数 $\sum_{i=1}^n a_i$ として定義される平衡分布

$$p_{\mu}^{\text{eq}}(\mathbf{a}) = \frac{1}{\Xi(\mu)} \exp [-F(\mathbf{a}) + \mu N(\mathbf{a})] \quad (61)$$

となる. そしてこのことが, そのときの定常分布が $p_{\mu}^{\text{eq}}(\mathbf{a})$ になることを保証している. 実際,

$$j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') - j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = N(\mathbf{a}') - N(\mathbf{a}) \quad (62)$$

より, $\mu_L = \mu_R = \mu$ のときには, 局所詳細釣り合い条件 (60) は次のように書ける.

$$p_{\mu}^{\text{eq}}(\mathbf{a}) w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = p_{\mu}^{\text{eq}}(\mathbf{a}') w(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}). \quad (63)$$

2.4 行列の最大固有値によるキュムラント母関数の表現

23

従って (32) より, $p_{st}^w(\mathbf{a}) = p_{st}^{eq}(\mathbf{a})$ となることが分かる. なお, (63) は通常の詳細釣り合い条件 (47) に他ならないことに注意されたい.

ここで得られた局所詳細釣り合い条件 (60), 及びそれを得るために用いた議論はさらに広い物理的設定においても用いることが出来る. また, 近年の非平衡物理学の発展の 1 つであるゆらぎ定理とも密接に結びついている. 例えば, [21] のレビューを参照されたい.

2.4 行列の最大固有値によるキュムラント母関数の表現

先の 2.3 節の例のように, 連続時間マルコフ過程は, 非平衡系の動力学を記述するモデルとして非常に有用であり, 様々な場面で用いられている. 特に, 近年の非平衡物理学の発展と相まって, 様々な解析手法が開発されている. ここでは, そのうちの一つである, キュムラント母関数を行列の最大固有値で表す公式を紹介する. この公式を応用した論文として, 例えば, ゆらぎ定理の解析に用いた [7] などが挙げられる. この公式から, 本論文の主要結果, キュムラント母関数に対する変分原理が得られるので, ここでは丁寧にその公式の導出を行う.

まず, バイアスされた分布関数 $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ を次式で導入する.

$$q_h(\mathbf{a}, \tau) = \left\langle \delta_{\mathbf{a}(\tau), \mathbf{a}} e^{h\tau A(\tau)} \right\rangle_{\mathbf{a}_0}. \quad (64)$$

これは, $A(\tau)$ の大きい (小さい) 経路に対して, その分の重みをかけて計算される分布関数である. この分布関数の外場 h は, 実際の物理系に対応物がなく, 従ってその物理的解釈が難しい. また, この分布関数は確率を保存していないことに注意されたい. (41) より, τ が大きい所での, その確率の増加率 (減少率) がキュムラント母関数になることが分かる.

$$G^w(h) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \sum_{\mathbf{a}} q_h(\mathbf{a}, \tau). \quad (65)$$

すなわち, $G^w(h)$ を評価するためには, $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ の τ が大きい所でのふるまいを評価すれば良い.

次に, $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ の時間発展方程式を考える. そのために, 2.1 節で行ったマスター方程式の導出と全く同様の議論を行う. 実際, $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ は (25) を用いることで次のように表現出

来る.

$$\begin{aligned}
q_h(\mathbf{a}, \tau) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(\mathbf{b}_i)_{i=1}^{N-1}} \int_0^{\tau} dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \\
&\times e^{-\lambda^w(\mathbf{a}_0)t_1} \prod_{i=1}^{N-1} \left[w_h(\mathbf{b}_{i-1} \rightarrow \mathbf{b}_i) e^{-\lambda^w(\mathbf{b}_i)(t_{i+1}-t_i)} \right] w_h(\mathbf{b}_{N-1} \rightarrow \mathbf{a}) e^{-\lambda^w(\mathbf{a})(\tau-t_N)}.
\end{aligned} \tag{66}$$

ただし,

$$w_h(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') e^{h\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')} \tag{67}$$

と置いた. この (66) は (26) 中の $w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ を $w_h(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ で置き換えたものに他ならない. 従って, (30) の導出と同様の議論を行うことで,

$$\frac{\partial}{\partial \tau} q_h(\mathbf{a}, \tau) = \sum_{\mathbf{a}'} \mathcal{L}_h(\mathbf{a}, \mathbf{a}') q_h(\mathbf{a}', \tau), \tag{68}$$

$$\mathcal{L}_h(\mathbf{a}, \mathbf{a}') = w_h(\mathbf{a}') - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} \lambda^w(\mathbf{a}) \tag{69}$$

を得る.

ここで, 行列 $\mathcal{L}_h \equiv (\mathcal{L}_h(\mathbf{a}, \mathbf{a}'))_{\mathbf{a}, \mathbf{a}' \in \mathcal{M}}$ の固有値, 固有ベクトル (の \mathbf{a} 成分) をそれぞれ $(\mu_l)_{l=0}^n, (\psi_l(\mathbf{a}))_{l=0}^n$ と置く. ただし固有値の番号は, $\mu_l \leq \mu_m$ ($l \geq m$) となるように付ける. 次に, \mathcal{L}_h の転置行列 \mathcal{L}_h^T , (各成分が $\mathcal{L}_h^T(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \equiv \mathcal{L}_h(\mathbf{a}', \mathbf{a})$ で定義される行列) の固有ベクトル (の \mathbf{a} 成分) を $(\phi_l(\mathbf{a}))_{l=0}^n$ と置く. \mathcal{L}_h^T の固有値は \mathcal{L}_h の固有値と共通であることに注意されたい. これら固有ベクトルを $\sum_{\mathbf{a} \in \mathcal{M}} \phi_l(\mathbf{a}) \psi_l(\mathbf{a}) = 1$ によって規格化すると, 次式が成り立つように $(\psi_l(\mathbf{a}))_{l=0}^n$ と $(\phi_l(\mathbf{a}))_{l=0}^n$ を選ぶことが出来ることが分かる.

$$\sum_{\mathbf{a} \in \mathcal{M}} \phi_l(\mathbf{a}) \psi_m(\mathbf{a}) = \delta_{m,l}. \tag{70}$$

今, ペロン・フロベニウスの定理から $\psi_0(\mathbf{a}) > 0, \phi_0(\mathbf{a}) > 0$ であり, 最大固有値には縮退がない [18, 19]. $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ を \mathcal{L}_h の固有ベクトルで展開し, (68) を用いることで, $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ の長時間での振る舞いが次のようになることが分かる.

$$q_h(\mathbf{a}, \tau) \simeq e^{\mu_0 \tau} \phi_0(\mathbf{a}_0) \psi_0(\mathbf{a}). \tag{71}$$

ただし $q_h(\mathbf{a}, 0) = \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}_0}$, 及び (70) を用いた. この (71) は, $q_h(\mathbf{a}, \tau)$ の τ が大きいときの確率の増加率 (減少率) が, 最大固有値 μ_0 で書けることを表している. 実際, (71) を (65)

に代入することで、キュムラント母関数を最大固有値で表す公式

$$G^w(h) = \mu_0 \quad (72)$$

を得る.

2.5 本論文の主要結果

以上の準備のもと、ここで本論文の主要結果、キュムラント母関数に対する変分原理を述べる。まず、(72)において平衡統計力学のインシュタインのゆらぎの理論との類似性を考えることで、キュムラント母関数がある物理量の差分で表現する。次に、その表現を2.3節の例題に適用することで、キュムラント母関数の引数が外場に対応することをみる。ところが、その際同時に、非一様なポテンシャル(自由エネルギー)も外場として変化させなければならないことも明らかになる。このポテンシャルの非一様性は、系の詳細を知らなければ分ならず、従って平衡統計力学のときとは異なり、時系列の統計ではキュムラント母関数の測定が、一つの測定だけで閉じていないように見えてしまう。しかし実はそのポテンシャルの変化は、ある操作的に閉じた変分原理で特徴付けられているのである。この変分原理が本論文の主要結果である。なお、主要結果の導出は次の2.6節で行う。

2.5.1 物理量の差分によるキュムラント母関数の表現

$\mathcal{L}_h^T(\mathbf{a}, \mathbf{a}')$ の最大固有値問題を考える。前節の結果より、その最大固有値方程式は

$$\sum_{\mathbf{a}'} \mathcal{L}_h^T(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \phi_0(\mathbf{a}') = G^w(h) \phi_0(\mathbf{a}) \quad (73)$$

と書ける。まず、この式の両辺を $\phi_0(\mathbf{a})$ で割ることで、

$$G^w(h) = \sum_{\mathbf{a}'} \left[w_h(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \frac{\phi_0(\mathbf{a}')}{\phi_0(\mathbf{a})} \right] - \lambda^w(\mathbf{a}) \quad (74)$$

を得る。次に、1.3.1節における、熱力学量のキュムラント母関数の特徴を表している式(14)を思い出そう。そこではキュムラント母関数を、異なる2つの平衡状態における物理量の差分で書くことが出来ていた。そして、その異なる2つの平衡状態とは、もともとの平衡状態と、キュムラント母関数の引数 h の分だけの余分な磁場を加えた別の系の平衡状態であった。これと同様の構造が、時系列の統計に対してもあるのではないかと期待することが出来る。実際(74)を見ると、2項目の $\lambda^w(\mathbf{a})$ が、もともとの系における物理量(脱出率)になっていることが分かる。従って、1項目が、別の系における脱出率になっていると

見なせばよい. 今の場合, $\phi_0(\mathbf{a}) > 0$ であるためそれが可能である. すなわち,

$$u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = w_h(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \frac{\phi_0(\mathbf{a}')}{\phi_0(\mathbf{a})} \quad (75)$$

によって新しい遷移率を定義することができ, そのときの脱出率

$$\lambda^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a}) = \sum_{\mathbf{a}'} u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \quad (76)$$

を使って (74) を次のように書き直すことが出来る.

$$G^w(h) = \lambda^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a}) - \lambda^w(\mathbf{a}). \quad (77)$$

2.5.2 2.3.2 節の例題への適用

ここで, (77) がどのような意味を持っているのかを, 2.3.2 節で議論した例題を用いて見よう. まず, 議論の対象とする時間平均量 (35) を, 左側の粒子浴から系に流入する粒子数カレントと系から右側の粒子浴へと流出する粒子数カレントの相加平均とする. すなわち,

$$\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = \frac{1}{2} [j_L(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + j_R(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')], \quad (78)$$

$$A(\tau) = J_L(\tau) = \frac{1}{2\tau} \sum_{i=0}^{N-1} [j_L(\mathbf{a}_i \rightarrow \mathbf{a}'_{i+1}) + j_R(\mathbf{a}_i \rightarrow \mathbf{a}'_{i+1})] \quad (79)$$

と置く. 次に, 左側の粒子浴の化学ポテンシャルと右側の粒子浴の化学ポテンシャルの相加平均 $\bar{\mu}$ を次式で定義する.

$$\bar{\mu} \equiv \frac{\mu_L + \mu_R}{2}. \quad (80)$$

また, 左右の粒子浴の化学ポテンシャルの差分 μ_{diff} を

$$\mu_{\text{diff}} = \mu_L - \mu_R \quad (81)$$

で定義する. 以上の定義と (62) を合わせることで, 遷移率 (58) を次のように書き直すことが出来る.

$$w(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = C\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [F(\mathbf{a}') - F(\mathbf{a}) - N(\mathbf{a}')\bar{\mu} + N(\mathbf{a})\bar{\mu}] + \frac{1}{2} \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \mu_{\text{diff}} \right\}. \quad (82)$$

この式において、指数部分の1項目が平衡系に特有の遷移率を表し、2項目が非平衡系に特有の遷移率を表している。実際、 $\mu_L = \mu_R$ のときに系は平衡状態に緩和するわけであるが、そのときには2項目が0になる。そしてこのことから、2.3.2節で見たように、詳細釣り合い条件(63)が得られる。(82)を用いて(75)の遷移率を書き直すと次式を得る。

$$\begin{aligned}
 & u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \\
 &= C\Omega(\mathbf{a}, \mathbf{a}') \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [F(\mathbf{a}') + \Delta F_0(\mathbf{a}') - (F(\mathbf{a}) + \Delta F_0(\mathbf{a})) - N(\mathbf{a}')\bar{\mu} + N(\mathbf{a})\bar{\mu}] \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2}\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')(\mu_{\text{diff}} + 2h) \right\}.
 \end{aligned} \tag{83}$$

ただし、

$$\Delta F_0(\mathbf{a}) = -2 \log \phi_0(\mathbf{a}) \tag{84}$$

と置いた。従って(83)で表される遷移率を持つ系は、ヘルムホルツ自由エネルギー $F(\mathbf{a})$ に対する $\Delta F(\mathbf{a})$ の修正と、非平衡度を表すパラメータ μ_{diff} に対する $2h$ の修正によって得られる系であることが分かる。これは、時系列の統計の場合でも、イントロダクションの平衡統計力学の例と同様に、キュムラント母関数の引数が操作可能な外場 (μ_{diff}) に対応していることを表している。

2.5.3 自由エネルギーの修正と変分原理

以上により、(77)を用いれば非典型的な時系列の統計の情報を、余分な外場を加えた別の非平衡定常状態へと押し込めることが出来ると分かった。ところが、平衡統計力学の場合とは異なり、キュムラント母関数の引数の分だけの外場の修正のみならず、自由エネルギーに対する非一様な修正も同時に行わなければならないことも分かってしまった。この非一様な修正のさせ方は事前には分かっておらず、従ってこれを知るには、 $\phi_0(\mathbf{a})$ 、すなわち系の詳細を知らなければならない。このことは、平衡統計力学と完全に同じ方法では、非典型的な時系列の統計を知ることが出来ないことを意味している。

これを乗り越えるために我々が取るべき手段の方向性は簡単である。それは、事前には分からない非一様な修正のさせ方を知るための、一般的で操作的な手法を確立するということである。ここで、平衡統計力学の構造から一度目を背けてみよう。平衡統計力学と時系列の統計の異なる部分を問題にすることから、ここからは平衡統計力学との対応だけで議論することが出来ないのは明らかである。また、様々な応用へとつなげるためにも、出来るだけその手法は単純なものの方がよい。そこで我々は、変分原理に着目する。例え

ば、系を適当に修正させてみて、その系で、ある物理量の期待値を測定したとしよう。その期待値が、求める非一様な修正のさせ方のときに最大や最小になるなどの性質を持てば、そのことを用いて非一様な修正のさせ方を測定だけで特徴付けることが出来るだろう。また、もしもそのような変分原理があったとするならば、それは単純であるため、様々な応用へとつながって行くことが期待されるだろう。

そのような変分原理がこの一般連続時間マルコフ過程には存在しているというのが、本論文の主要な主張である [15, 16]. それは次のように表される。

$$\Delta F_0 = \operatorname{argmax}_{\Delta F} \left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi}. \quad (85)$$

ここで右辺の ϕ は $\phi = e^{-\Delta F/2}$ で与えられ、従って、右辺の期待値は自由エネルギー ΔF と外場 $2h$ の修正を加えた系の定常状態における期待値である。自由エネルギーと非平衡パラメータ μ_{diff} を修正して、その修正した系において脱出率の差分の期待値を評価する。そして、その期待値を最大にする自由エネルギーの修正のさせ方を探す。するとそれが、求める修正のさせ方になるのである。さらに、そのときの最大値が、実はキュムラント母関数そのものであることも明らかになる。実際、(77) の両辺に $P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a})$ をかけて \mathbf{a} で和をとると次式を得る。

$$G^w(h) = \left\langle \lambda^{u_h^{\phi_0}} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}}. \quad (86)$$

従って、この ϕ_0 が (85) の変分原理で特徴付けられていることから、

$$G^w(h) = \max_{\Delta F} \left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi} \quad (87)$$

の変分原理を得る。(87) は、平衡統計力学において対応する式 (14) と比較すると理解しやすい。平衡統計力学においては、キュムラント母関数の引数の分だけ外場を修正し、物理量の期待値を測定するだけで良かった。しかし時系列の統計の場合では、キュムラント母関数の引数の分の外場の修正の他に、非一様な自由エネルギーに対する修正も同時に行わなければならない。そしてその非一様性は、期待値の最大値を実現するものとして特徴付けられているのである。

(87) において、 ϕ は最大固有値に対応する固有関数でないことをもう一度強調したい。すなわち、固有値問題などを考えずに、系の自由エネルギーを修正し、その修正するごとに、その修正した系の定常状態における期待値 $\left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi}$ を評価し、そして、その期待値を最大にする自由エネルギーの修正の仕方を見つければよいのである。(87) を用いれば、期待値の測定だけでキュムラント母関数が得られることが分かる。

2.6 主要結果の導出

以下で (85) を導出する. まず, $\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \rangle_{st}^{u_h^\phi}$ において $\log \phi \rightarrow \log \phi + \delta \log \phi$ の変分を考える.

$$\begin{aligned} & \delta \left[\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \rangle_{st}^{u_h^\phi} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{a}} \delta P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \left[\lambda^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) - \lambda^w(\mathbf{a}) \right] + \sum_{\mathbf{a}} P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \delta \lambda^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) + \sum_{\mathbf{a}} \delta P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \lambda^{u_h^\phi}(\mathbf{a}). \end{aligned} \quad (88)$$

この式の右辺を, $\delta \log \phi$ の 2 次までのオーダーで評価する. すると, 2 項目と 3 項目は次のようになる.

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})]^2 \\ &+ \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} \delta P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})] + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3). \end{aligned} \quad (89)$$

この 1 項目は定常分布の条件より 0 である. 実際, 1 項目は

$$\sum_{\mathbf{a}} \delta \log \phi(\mathbf{a}) \sum_{\mathbf{a}'} \left[P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}') u_h^\phi(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right] \quad (90)$$

と書き直すことが出来るが, この $\sum_{\mathbf{a}'} [\dots]$ の部分が, u_h^ϕ の遷移率を持つ系の定常分布の決定式 (32) のため 0 になる. 同様に, (89) の 3 項目の式を

$$\sum_{\mathbf{a}} \delta \log \phi(\mathbf{a}) \sum_{\mathbf{a}'} \left[\delta P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}') u_h^\phi(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - \delta P_{st}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right] \quad (91)$$

と書き直し, この $\sum_{\mathbf{a}'}[\dots]$ の部分に定常分布の決定式 (32) を用いる. すると $P_{\text{st}}^{u_h^\phi}$ の δ を u_h^ϕ へと移すことができ, その結果 (91) は次のようになる.

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\mathbf{a}} \delta \log \phi(\mathbf{a}) \sum_{\mathbf{a}'} \left[P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}') \delta u_h^\phi(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \delta u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right] + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3) \\
& = - \sum_{\mathbf{a}} P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \sum_{\mathbf{a}'} \left[\delta \log \phi(\mathbf{a}') \delta u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a}) \delta u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right] + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3) \\
& = - \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})]^2 + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3).
\end{aligned} \tag{92}$$

ただし, 2行目から3行目に移るときに $\delta u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})] + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^2)$ を用いた. 以上により, (88) が次のようになることが分かる.

$$\begin{aligned}
\delta \left[\left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi} \right] & = \sum_{\mathbf{a}} \delta P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) \left[\lambda^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) - \lambda^w(\mathbf{a}) \right] \\
& \quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) u_h^\phi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') [\delta \log \phi(\mathbf{a}') - \delta \log \phi(\mathbf{a})]^2 \\
& \quad + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3).
\end{aligned} \tag{93}$$

次に, $\log \phi_0$ の周りで $\delta \log \phi$ を考える. すなわち, $\log \phi_0$ と任意の $\log \phi$ を用いて

$$\delta \log \phi = \log \phi - \log \phi_0 \tag{94}$$

と置く. すると, ϕ_0 が (77) を満たすことと規格化条件 $\sum_{\mathbf{a}} \delta P_{\text{st}}^{u_h^\phi}(\mathbf{a}) = 0$ から, (93) の右辺1項目が0となる. 従って,

$$\begin{aligned}
\left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi} & = \left\langle \lambda^{u_h^{\phi_0}} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}} \\
& \quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a}) u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \left[\log \frac{\phi(\mathbf{a}')}{\phi(\mathbf{a})} - \log \frac{\phi_0(\mathbf{a}')}{\phi_0(\mathbf{a})} \right]^2 \\
& \quad + \mathcal{O}((\delta \log \phi)^3)
\end{aligned} \tag{95}$$

を得る. この右辺2項目は $\phi = \phi_0$ のときのみ0となり, それ以外では常に正の値を取る. よって ϕ_0 は, $\left\langle \lambda^{u_h^\phi} - \lambda^w \right\rangle_{\text{st}}^{u_h^\phi}$ を極大化させる ϕ であることが分かる. 最後に, この極大が最大であることを仮定すれば, ϕ_0 を特徴付ける変分原理, (85) が得られる.

3 ブラウン粒子の運動への応用

2節で、変分原理の枠組みを議論した。ここでは、それを具体的に実験が可能なモデルに応用する。モデルはリング上のブラウン粒子である。このモデルは2節の枠組みに含まれているものの、その対応は明らかではないので、導出はこのモデルの枠組みの中でもう一度行う。特に、非変分関数の差分を構成する物理量の異なる表現が得られるなど、興味深い事実もあるので注意されたい。以下では、まず3.1節でモデルの定義を行い、3.2節で対象とする物理量の導入を行う。次の3.3節ではキュムラント母関数のある演算子の最大固有値を用いて表現する公式を導出し、それを用いて3.4節で変分原理の導出を行う。そして最後の3.5節で、ブラウン粒子の数値実験を用いて定式化のデモンストレーションを行う。

3.1 モデルの定義

リング上の1個のブラウン粒子を記述するランジュバン方程式をここでは導入する。多次元他粒子系の場合の定式化については、4.4節で議論する。

3.1.1 リング上にトラップされたブラウン粒子の運動

温度 T の溶媒の中を一個のブラウン粒子が運動している。このブラウン粒子にレーザー光を当てることで、ブラウン粒子をそのレーザー光の焦点位置近傍にトラップすることが出来る [23, 24]。この装置は光ピンセットと呼ばれる。次に、粒子をトラップしているレーザー光を、図5のように円上（円周 L ）でぐるぐると回すことを考えてみよう。回す速度が小さいと、ブラウン粒子はレーザー光と一緒に引きずられる。ところが、次第に回す速度を速くして行くと、ある速度で、ブラウン粒子はレーザー光のトラップから抜け出してしまうだろう。ここで、レーザー光の回転速度を十分速くすることで、抜け出したブラウン粒子が拡散によって円上からずれてしまう前に、レーザー光が一周回ってまた戻ってくるようにしてみよう。すると、戻って来たレーザー光にブラウン粒子は一瞬だけトラップされ、その後また、レーザー光のトラップからブラウン粒子は抜け出るだろう。そしてさらに、また一周して戻って来たレーザー光にトラップされて、抜け出て... ということを延々と繰り返すだろう。このときのブラウン粒子の軌跡は、以下で述べる周期境界条件のランジュバン方程式で記述することが出来る [25]。そのランジュバン方程式は非平衡系特有のカレントを持ち、従って詳細釣り合いを破る。さらに、レーザー光を回す速度が十分速いときには、第一種揺動散逸関係式が破れることも起こる。これらのことから、そのランジュバン方程

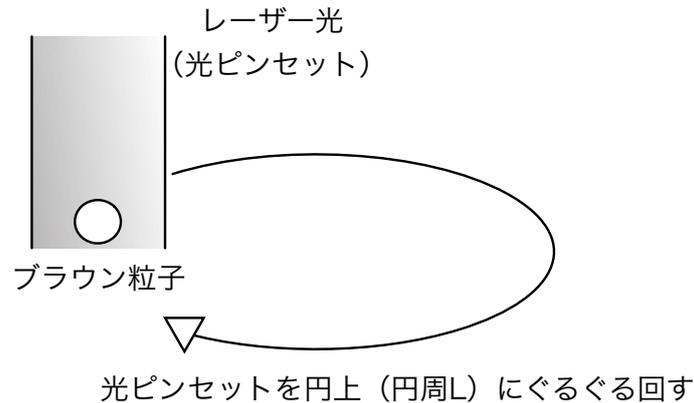


図5 ブラウン粒子を光ピンセットでトラップし、そのまま光ピンセットを円周 L の円上で回転させる。

式は、近年の非線形の非平衡関係式を調べる実験で頻繁に用いられている [26, 27, 28].

3.1.2 ランジュバン方程式による記述

上で述べたブラウン粒子の運動を、ランジュバン方程式によって記述することを考える。まず、レーザー光を回す円上のある点を原点にとり、そこから円に沿って y 座標を取る。この y 座標で計った時刻 t でのブラウン粒子の位置を $y(t)$ と置く。このブラウン粒子に働く力は (i) レーザー光から受ける力、及び (ii) 水分子から受ける力の2つに分けることが出来る。 (i) において、レーザー光の作る周期ポテンシャルの形を $U(y)$ と置く。また、レーザー光を回す向きは y 軸の負の向きであり、その回す速さを $|v|$ とする。従って、ブラウン粒子がレーザー光から受ける力 (i) は、

$$-\left. \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right|_{x=y(t)+vt} \quad (96)$$

となる。さらに (ii) において、ブラウン粒子が水分子から受ける力は、摩擦力とゆらぎによる力の2つに分けることが出来る。ただしここでは、流体相互作用は考えない。摩擦力は、粒子の速度に比例した大きさの、粒子速度とは逆向きにかかる力として記述される。すなわち摩擦係数を γ として、 $-\gamma dy(t)/dt$ と書くことが出来る。一方で、ゆらぎによる力はガウスホワイトノイズ $\xi(t)$ に比例した力として記述される。ただしガウスホワイトノイズとは、次の期待値と分散を持つ確率変数である。

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (97)$$

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = \delta(t-s). \quad (98)$$

このとき、ゆらぎによる力の大きさは第二種揺動散逸関係式を満たすように $\sqrt{2T\gamma}$ と決定される。従って、ブラウン粒子が水分子から受ける力 (ii) は、

$$-\gamma \frac{dy(t)}{dt} + \sqrt{2T\gamma} \xi(t) \quad (99)$$

と書ける。以上の (96) と (99) から、ブラウン粒子に対する運動方程式を書き下し、慣性の項を無視するオーバーダンプト近似を行えば、次のランジュバン方程式を得る。

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \Big|_{x=y(t)+vt} + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}} \xi(t). \quad (100)$$

この方程式を解析するにあたり、レーザー光と一緒に動く座標系で系を記述した方が都合がよい。従って $x(t) = \text{mod}(y(t) + vt, L)$ によって新しい変数 $x(t)$ を定義する。この $x(t)$ が従うランジュバン方程式は、(100) より、次のようになる。

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{\gamma} F(x(t)) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}} \xi(t). \quad (101)$$

ただし、

$$F(x) = \gamma v - \frac{\partial U(x)}{\partial x} \quad (102)$$

と定義した。以下では (101) のランジュバン方程式の解析を行う。

■フォッカー・プランク方程式の導出 ここで、(101) からフォッカー・プランク方程式を導出しておこう。この導出と同様の方法は、以下の変分原理の導出の際にも使われる。まず、ある時刻 t において、 $x(t)$ がある値 x を取る確率密度 $P^F(x, t)$ は、 $\langle \delta(x(t) - x) \rangle_{x_0}$ によって与えられる。ただし $\langle \rangle_{x_0}$ は $t=0$ で $x(0) = x_0$ という条件のもとの、ノイズの経路 $(\xi(s))_{s=0}^t$ による期待値である。また、確率密度 $P^F(x, t)$ の右上の添字 F は (102) の $F(x)$ を表している。フォッカー・プランク方程式とは、この $P^F(x, t)$ の時間発展を与える方程式である。これを導出するため、 $x(t)$ を引数に持つ任意の関数 $f(x(t))$ を考え、その時間微分が、次の伊藤の公式によって与えられることを用いる。

$$\frac{df(x(t))}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x(t)} \left(\frac{1}{\gamma} F(x(t)) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}} \xi(t) \right) + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_{x=x(t)}. \quad (103)$$

この公式については、例えば [29] を参照されたい。この任意関数 $f(x(t))$ に、デルタ関数 $\delta(x(t) - x)$ を代入すれば、

$$\frac{\partial \delta(x(t) - x)}{\partial t} = -\frac{\partial \delta(x(t) - x)}{\partial x} \left(\frac{1}{\gamma} F(x(t)) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}} \xi(t) \right) + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2 \delta(x(t) - x)}{\partial x^2} \quad (104)$$

を得る。ここで、右辺 1 項目については次のように変形する。

$$-\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \delta(x(t) - x) F(x) \right) \quad (105)$$

よって、 $x(t)$ の関数と $\xi(t)$ との (伊藤解釈での) かけ算の期待値が常に 0 になることに注意して、両辺の期待値を取れば、求めるフォッカー・プランク方程式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial t} P^F(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} j^F(x, t). \quad (106)$$

ただし、確率カレント $j^F(x, t)$ を次式で定義した。

$$j^F(x, t) = \frac{1}{\gamma} P^F(x, t) F(x) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P^F(x, t)}{\partial x}. \quad (107)$$

■定常状態期待値の記法について (106) において $t \rightarrow \infty$ の極限を考えると、系はただ一つの非平衡定常状態に緩和する [29]。その定常状態での確率密度 $P_{\text{st}}^F(x)$ と確率カレント J_{st}^F は、次の微分方程式によって決定される。

$$J_{\text{st}}^F = \frac{1}{\gamma} P_{\text{st}}^F(x) F(x) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P_{\text{st}}^F(x)}{\partial x}. \quad (108)$$

ただし、 $P_{\text{st}}^F(x)$ には周期境界条件 $P_{\text{st}}^F(0) = P_{\text{st}}^F(L)$ と規格化条件 $\int_0^L dx P_{\text{st}}^F(x) = 1$ が課される。また J_{st}^F は、それらの条件から同時に定数として決定される。系のある時刻の状態のみに依存する物理量 $f(x(t))$ を考える。定常状態におけるこの物理量の期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^F$ は

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^F = \int_0^L dx f(x) P_{\text{st}}^F(x) \quad (109)$$

と計算される。また、経路 $(x(t))_{t=0}^T$ に依存する物理量 $f((x(t))_{t=0}^T)$ を考えることも出来る。この場合には、 $t = 0$ で系が定常状態にあるとしたときのノイズの経路 $(\xi(t))_{t=0}^T$ による期待値が、定常状態での期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^F$ を与える。すなわち、

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^F = \int_0^L dx_0 P_{\text{st}}^F(x_0) \langle f \rangle_{x_0} \quad (110)$$

である。

3.2 対象とする物理量

上で導入したランジュバン方程式に対して、具体的に解析の対象とする物理量は、次の時間平均速度である。

$$V(\tau) \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{x}(t). \quad (111)$$

この $V(\tau)$ の定常状態での期待値 (一次モーメント) は、 τ によらず、定常確率カレント J_{st}^F によって表現出来る。実際、(111) に (101) を代入し、両辺の定常状態における期待値を取れば、

$$\langle V \rangle_{\text{st}}^F = \int_0^L dx \frac{1}{\gamma} F(x) P_{\text{st}}^F(x) \quad (112)$$

となる。ここに (108) を代入し、2 項目から現れる境界項を周期境界条件によって消去することで、

$$\langle V \rangle_{\text{st}}^F = J_{\text{st}}^F L \quad (113)$$

を得る。 $V(\tau)$ の高次モーメントは一般に τ に依存し、評価が困難であることに注意されたい。以下での我々の興味の対象は、 τ が大きいときのこれら高次モーメントである。

この $V(\tau)$ に対して、そのキュムラント母関数 $G^F(h)$ を次式で定義する。

$$G^F(h) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \left\langle e^{\tau h V(\tau)} \right\rangle. \quad (114)$$

$V(\tau)$ の大偏差関数はこの $G^F(h)$ のキュムラント母関数で与えられる。すなわち、時間平均速度 $V(\tau)$ がある値 V を取る確率密度を $p^F(V)$ と置くと、

$$p^F(V) \simeq e^{-\tau I^F(V)} \quad (115)$$

で与えられる大偏差関数 $I^F(V)$ は、次式によって計算出来る。

$$I^F(V) = \max_h [hV - G^F(h)]. \quad (116)$$

3.3 演算子の最大固有値によるキュムラント母関数の表現

ここでは、2.4 節の結果のランジュバン方程式系における導出を行う。まず、バイアスされた分布関数を

$$q_h(x, t) = \left\langle \delta(x(t) - x) e^{htV(t)} \right\rangle_{x_0} \quad (117)$$

で定義する. このバイアスされた分布関数を用いれば, キュムラント母関数は次のように表すことが出来る.

$$G^F(h) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \int_0^L dx q_h(x, \tau). \quad (118)$$

次に, $q_h(x, t)$ の時間発展方程式を考えたい. そのために, 時刻 $t = 0$ から $t = t$ までの粒子の変位 $X(t)$ を次のように導入する.

$$X(t) = \int_0^t ds \dot{x}(s). \quad (119)$$

ここで, この $X(t)$ は時間平均速度 $V(t)$ を用いて

$$X(t) = V(t)t \quad (120)$$

と書けることに注意されたい. $X(t)$ に対するランジュバン方程式は, (119) を t で微分することで次のように得られる.

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{\gamma} F(x(t)) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}} \xi(t). \quad (121)$$

この方程式が $x(t)$ で閉じていることから, $x(t)$ と $X(t)$ の同時分布 $p(x, X, t)$ のフォッカー・プランク方程式を書き下すことが出来る. 実際に, 3.1 節でのフォッカー・プランク方程式の導出と同様の議論を行えば次式を得る.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \mathcal{L}_{\text{FP}}^{(x, X)} \cdot p. \quad (122)$$

ただし, フォッカー・プランク演算子 $\mathcal{L}_{\text{FP}}^{(x, X)}$ を次のように定義した.

$$\mathcal{L}_{\text{FP}}^{(x, X)} \cdot \varphi = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{F(x)}{\gamma} \varphi \right) + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi - \frac{F(x)}{\gamma} \frac{\partial}{\partial X} \varphi + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \varphi + \frac{2T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} \varphi. \quad (123)$$

今, (120) より, バイアスされた分布関数は

$$q_h(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dX e^{hX} p(x, X, t) \quad (124)$$

のように $p(x, X, t)$ を用いて表すことが出来る. よって (122) の両辺に e^{hX} をかけて X で積分すれば, $q_h(x, t)$ に対する時間発展方程式を次のように得ることが出来る.

$$\frac{\partial q_h}{\partial t} = \mathcal{L}_h^{(x)} \cdot q_h, \quad (125)$$

3.4 ランジュバン方程式系における変分原理とその導出

37

ただし, $\mathcal{L}_h^{(x)}$ を次のように定義した.

$$\mathcal{L}_h^{(x)} \cdot \varphi = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{F(x)}{\gamma} \varphi \right) + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + \frac{F(x)}{\gamma} h \varphi + \frac{T}{\gamma} h^2 \varphi - \frac{2T}{\gamma} h \frac{\partial}{\partial x} \varphi. \quad (126)$$

ここで, $\mathcal{L}_h^{(x)}$ の固有値, 固有関数を $(\mu_l)_{l=0}^{\infty}$, $(\psi_l(x))_{l=0}^{\infty}$ と置く. ただし固有値の番号は, $\mu_l \leq \mu_m$ ($l \geq m$) となるように付ける. また, $\mathcal{L}_h^{(x)}$ に共役な演算子 $\mathcal{L}_h^{(x)\dagger}$

$$\mathcal{L}_h^{(x)\dagger} \cdot \varphi = \frac{F(x)}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \varphi + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + \frac{F(x)}{\gamma} h \varphi + \frac{T}{\gamma} h^2 \varphi + \frac{2T}{\gamma} h \frac{\partial}{\partial x} \varphi \quad (127)$$

の固有関数を $(\phi_l(x))_{l=0}^{\infty}$ と置く. $\mathcal{L}_h^{(x)\dagger}$ の固有値は $\mathcal{L}_h^{(x)}$ の固有値と共通であることに注意されたい. 演算子の固有値問題は, 空間を離散化して考えることで行列の固有値問題に帰着させることが出来る. 例えば, [16] の付録 B を参照されたい. よって前節の議論と同様に,

$$\int_0^L dx \phi_l(x) \psi_m(x) = \delta_{m,l} \quad (128)$$

が成り立つように $(\psi_l(x))_{l=0}^{\infty}$ と $(\phi_l(x))_{l=0}^{\infty}$ を選ぶことが出来る. また, ペロン・フロベニウスの定理から, $\psi_0(x) > 0$, $\phi_0(x) > 0$, 及び最大固有値に縮退がないことも分かる. 今, $q_h(x, t)$ を $\mathcal{L}_h^{(x)}$ の固有関数で展開し, (125) を用いることで, $q_h(x, t)$ の長時間での振る舞いを次のように得ることが出来る.

$$q_h(x, t) \simeq e^{\mu_0 t} \phi_0(x) \psi_0(x). \quad (129)$$

ただし $q_h(x, 0) = \delta(x - x_0)$, 及び (128) を用いた. 従って, (129) を (118) に代入することで, キュムラント母関数を最大固有値で表す結果

$$G^F(h) = \mu_0 \quad (130)$$

を得る.

3.4 ランジュバン方程式系における変分原理とその導出

以下では $\mathcal{L}_h^{(x)\dagger}$ の最大固有値を決定する方程式

$$\mathcal{L}_h^{(x)\dagger} \cdot \phi_0 = G^F(h) \phi_0 \quad (131)$$

から, 変分原理を導出することを行う.

まず (131) の両辺を ϕ_0 で割り,

$$\frac{\partial \phi_0(x)}{\partial x} = \phi_0(x) \frac{\partial \log \phi_0(x)}{\partial x}, \quad (132)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_0(x)}{\partial x^2} = \phi_0(x) \left\{ \frac{\partial^2 \log \phi_0(x)}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \log \phi_0(x)}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (133)$$

を用いることで,

$$\begin{aligned} G^F(h) &= \frac{F(x)}{\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \log \phi_0(x) + h \right) \\ &\quad + \frac{T}{\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \log \phi_0(x) + h \right)^2 + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \log \phi_0(x) + h \right) \end{aligned} \quad (134)$$

を得る. 次に 2.5 節の結果から,

$$u_h(x) \equiv 2T \left(\frac{\partial}{\partial x} \log \phi_0(x) + h \right) \quad (135)$$

のような力を導入してみると, (134) は次のように書き直すことができる.

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \left[\frac{F(x)}{\gamma} u_h(x) + \frac{1}{2\gamma} u_h(x)^2 + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} u_h(x) \right]. \quad (136)$$

この書き直しは, Cole-Hopf 変換と呼ばれている.

3.4.1 (87) に対応する変分原理

(136) を変分原理の形に書き下すために, (136) の両辺の期待値をとることを考える. ただしその期待値は, 2.5 節の議論と同様に, 系に (135) の力を余分に加えた別の系の定常状態における期待値とする. すなわち, (101) の $F(x)$ を $F(x) + u_h(x)$ で置き換えたランジュバン系において定常確率密度 $P_{\text{st}}^{F+u_h}(x)$ ((108) の $F(x)$ を $F(x) + u_h(x)$ で置き換えた微分方程式から決定される) を考え, それを (136) の両辺にかけて x で積分する. 積分後, (108) を用いて式を整理すると, 次式が得られる.

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \int_0^L dx \left[J_{\text{st}}^{F+u_h} u_h(x) - \frac{1}{2\gamma} P_{\text{st}}^{F+u_h}(x) u_h(x)^2 \right]. \quad (137)$$

ここで, ランジュバン方程式ではポテンシャルが自由エネルギーに対応していることを思い出せば, 次の変分原理が成り立つことが予想される.

$$G^F(h) = \max_W \frac{1}{2T} \int_0^L dx \left[J_{\text{st}}^{F+u} u(x) - \frac{1}{2\gamma} P_{\text{st}}^{F+u}(x) u(x)^2 \right]. \quad (138)$$

3.4 ランジュバン方程式系における変分原理とその導出

39

ただし,

$$u(x) = 2Th - \frac{\partial}{\partial x} W(x) \quad (139)$$

である. 系に $u(x)$ の力を余分に加えた別の系の期待値から (138) の被変分関数は構成される. そして $u(x)$ の余分な力とは, キュムラント母関数の引数の分だけの一様外力 $2Th$ と, 変分パラメータであるポテンシャル力 $-\partial W/\partial x$ からなる. (138) が, ランジュバン系における, (87) の対応物である.

3.4.2 一様外力の制限を外した変分原理

(138) において, 余分に加える外力 $u(x)$ の一様部分 $2Th$ は固定されている. ランジュバン系においては, その一様部分 h を動かしたとしても変分原理を成り立たせることが出来る [16]. まず, (138) の 1 項目に (139) を代入し, 境界項を周期境界条件により消去する. その 1 項目で (113) を用いれば次式を得る.

$$G^F(h) = \max_W \left\{ h \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u} - \int_0^L dx \left[\frac{P_{\text{st}}^{F+u}(x)}{4T\gamma} u(x)^2 \right] \right\}. \quad (140)$$

このとき, この式において, $u(x)$ を一様外力の制限のない任意の力 $w(x)$ に置き換え, 変分パラメータをポテンシャル $W(x)$ から力 $w(x)$ そのものに広げることが可能である. すなわち, 次式が成り立つことを示すことが出来る.

$$G^F(h) = \max_w \left\{ h \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+w} - \int_0^L dx \left[\frac{P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{4T\gamma} w(x)^2 \right] \right\}. \quad (141)$$

この変分原理は, (138) と比べて最大値を探す範囲が広がっているため, 最大値を探す立場からすれば有用とは言えない. しかし逆に, 変分パラメータを動かす範囲が広いため, 計算をする上ではこちらの方が便利ことが多い. また何よりも, 本論文の変分原理の適用範囲がどこまでかを正確に把握するためにも, ここで書き下した.

3.4.3 エントロピー生成率を用いた被変分関数の表現

(138), (141) の証明に移る前に, (138) の被変分関数の形について一言及したい. 有限状態のマルコフ過程から, クラマース・モヤル展開 [29, 30] を用いることで, フォッカー・プランク方程式 (ランジュバン系) が得られることが知られている. 従って (138) の被変分関数は, (87) と同様に, 脱出率の差分からなっているはずである. もちろん, クラマース・モヤル展開をする際にそれらの差分が上手くキャンセルし, その結果, (138) の被変分関数に陽にその形が現れていないのは言うまでもない. ところが面白いことに, (138) の

被変分関数を少し書き換えると、脱出率ではなくエントロピー生成率によって、同様な差分の表現を得ることが出来てしまう。実際、(101) のランジュバン方程式で記述される系において、確率密度 $P(x)$ が実現しているときの熱浴も含めた全系のエントロピー生成率 $\sigma^F(P)$ は、次式で与えられる [16].

$$\sigma^F(P) = \frac{1}{T} \int_0^L dx \frac{\gamma}{P(x)} (j^F(x|P))^2. \quad (142)$$

ただし、確率密度 $P(x)$ が実現しているときの確率カレント $j^F(x|P)$ を次式で導入した。

$$j^F(x|P) \equiv \frac{F(x)}{\gamma} P(x) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(x)}{\partial x}. \quad (143)$$

この (142) と (143) から、次式が成り立つことを確認することが出来る。

$$\sigma^{F+u}(P) - \sigma^F(P) = \frac{2}{T} \int_0^L dx \left[j^{F+u}(x|P)u(x) - \frac{1}{2\gamma} P(x)u(x)^2 \right]. \quad (144)$$

従って、この P に P_{st}^{F+u} を代入し、 $j^{F+u}(x|P_{\text{st}}^{F+u}) = J_{\text{st}}^{F+u}$ であることを用いれば、(138) を次のように書き直すことが出来ると分かる。

$$G^F(h) = \frac{1}{4} \max_W [\sigma^{F+u}(P_{\text{st}}^{F+u}) - \sigma^F(P_{\text{st}}^{F+u})]. \quad (145)$$

この、ランジュバン系特有の表現が偶然なのか、それとも意味があるものなのかはいまだに分かっていない。この対応は、キュムラント母関数を与える変分原理のみならず、占有密度 (occupied density) の大偏差関数を与える変分公式、Donsker-Varadhan 公式においても現れる。Donsker-Varadhan 公式との類似性については 4.3 節を参照されたい。

3.4.4 変分原理の証明

それでは、(138), (141) の証明を行う。

■(138) の証明 $W(x)$ を任意のポテンシャルとして、(139) で定義される力 $u(x)$ を系に余分に加えることを考える。その余分に力を加えた系の定常確率密度 $P_{\text{st}}^{F+u}(x)$ を (136) の両辺にかけて x で積分する。その後 3 項目で部分積分を行えば、次式が得られる。

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \int_0^L dx u_h(x) \left[P_{\text{st}}^{F+u}(x) \frac{F(x)}{\gamma} + P_{\text{st}}^{F+u}(x) \frac{1}{2\gamma} u_h(x) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P_{\text{st}}^{F+u}(x)}{\partial x} \right]. \quad (146)$$

3.4 ランジュバン方程式系における変分原理とその導出

41

次に (108) を用いて, (146) 中の $P_{\text{st}}^{F+u}(x)F(x)/\gamma - (T/\gamma)\partial P_{\text{st}}^{F+u}/\partial x$ を $J_{\text{st}}^{F+u} - P_{\text{st}}^{F+u}(x)u(x)/\gamma$ に書き直す. さらに $\int_0^L dx J_{\text{st}}^{F+u} u_h(x) = \int_0^L dx J_{\text{st}}^{F+u} u(x)$ を用いて式を整理すれば, 次式を得る.

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \int_0^L dx \left[J_{\text{st}}^{F+u} u(x) - \frac{1}{2\gamma} P_{\text{st}}^{F+u}(x) u(x)^2 \right] + \int_0^L dx \frac{P_{\text{st}}^{F+u}(x)}{4T\gamma} [u_h(x) - u(x)]^2. \quad (147)$$

最後に, (147) の右辺 2 項目が, 非負であり, かつ $u = u_h$ のときのみ 0 になることから,

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \int_0^L dx \left[J_{\text{st}}^{F+u_h} u_h(x) - \frac{1}{2\gamma} P_{\text{st}}^{F+u_h}(x) u_h(x)^2 \right] \geq \frac{1}{2T} \int_0^L dx \left[J_{\text{st}}^{F+u} u(x) - \frac{1}{2\gamma} P_{\text{st}}^{F+u}(x) u(x)^2 \right] \quad (148)$$

が成り立つことが分かる. ただし等号は $u = u_h$ のときのみ成立する. 従って, 求める変分原理 (138) が得られた.

■(141) の証明 一様外力 $2Th$ の制限のかかっていない任意の力を $w(x)$ と置く. それを系に余分に加え, その系の定常確率密度 $P_{\text{st}}^{F+w}(x)$ を (136) の両辺にかけて x で積分する. その後 3 項目で部分積分を行えば, 次式が得られる.

$$G^F(h) = \frac{1}{2T} \int_0^L dx u_h(x) \left[P_{\text{st}}^{F+w}(x) \frac{F(x)}{\gamma} + P_{\text{st}}^{F+w}(x) \frac{1}{2\gamma} u_h(x) - \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{\partial x} \right]. \quad (149)$$

次に (108) を用いて, (149) 中の $P_{\text{st}}^{F+w}(x)F(x)/\gamma - (T/\gamma)\partial P_{\text{st}}^{F+w}/\partial x$ を $J_{\text{st}}^{F+w} - P_{\text{st}}^{F+w}(x)w(x)/\gamma$ に書き直す. さらに $\int_0^L dx J_{\text{st}}^{F+w} u_h(x) = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+w} 2Th$ を用いて式を整理すれば, 次式を得る.

$$G^F(h) = h \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+w} - \int_0^L dx \left[\frac{P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{4T\gamma} w(x)^2 \right] + \int_0^L dx \frac{P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{4T\gamma} [u_h(x) - w(x)]^2. \quad (150)$$

最後に, (150) の右辺 2 項目が, 非負であり, かつ $w = u_h$ のときのみ 0 になることから,

$$G^F(h) = h \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u_h} - \int_0^L dx \left[\frac{P_{\text{st}}^{F+u_h}(x)}{4T\gamma} u_h(x)^2 \right] \geq h \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+w} - \int_0^L dx \left[\frac{P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{4T\gamma} w(x)^2 \right] \quad (151)$$

が成り立つことが分かる。ただし等号は $w = u_h$ のときのみ成立する。従って、求める変分原理 (141) が得られた。

3.5 リング上のブラウン粒子の数値実験を用いた定式化の検証

3.5.1 問題設定

次の状況を想像してみよう。今、ブラウン粒子（例えばポリスチレンビーズ）が水の中を運動し、それをトラップする光ピンセットが用意されている。その光ピンセットを用いて 3.1 節で説明した実験装置を組み立てたとしよう。その実験装置から、我々はブラウン粒子の軌道の時系列を得ることが出来る。一方、水の中に温度計を入れることで、我々は水の温度 T も知ることが出来る。また、ブラウン粒子の摩擦係数 γ はストークスの式から $\gamma = 6\pi\eta r$ として決定される。ここで η は水の粘度であり、理科年表に記載されている。また r はブラウン粒子の粒子半径であり、これはポリスチレンビーズの製造元に問い合わせれば知ることが出来る。この状況のもと、ブラウン粒子の軌道の非典型的な時系列の情報を知りたいとする。具体的に、3.2 節で導入した時間平均速度の、 τ が大きいときの大数の法則からの**大きな**ずれがどのように起こるのかを知りたいとする。

粒子の軌道の時系列を測定し、そこから時間平均速度を見積もり、その期待値からのずれを直接評価して、大数の法則からの大きなずれを見積もるのは現実的ではない。実際、平均時間が長時間になればなるほど、大きなずれが起こる可能性は低くなり、従って現実的な回数（例えばわずか数十回）の測定で完全なヒストグラムを作ることは限りなく不可能に近くなる。そこで我々は、前節の定式化を用いる。(138) の変分原理を用いれば、いろいろな力を余分に加えた系の定常状態における物理量の期待値から、キュムラント母関数を測定出来ることが分かる。そして 3.2 節で説明したように、そのキュムラント母関数のルジャンドル変換を評価すれば、大数の法則からの大きなずれがどのように起こるのか（大偏差関数）が分かるのである。

3.5.2 非変分関数を最大にする力を決める微分方程式

具体的に、余分に加える力を完全直交関数系 $[\chi_a(x)]_{a=0}^{\infty}$ で

$$u(x) \simeq \sum_{a=0}^m w_a \chi_a(x) \quad (152)$$

のように近似的に展開する。ただし、 m は展開の打ち切りの数である。今、

$$\chi_0(x) = 1 \quad (153)$$

3.5 リング上のブラウン粒子の数値実験を用いた定式化の検証

43

となる関数系を用いれば, (139) より $w_0 = 2Th$ であることが分かる. 残りの展開係数 $(w_a)_{a=1}^m$ が変分パラメータとなり, 従って, それを動かすことによって (138) の被変分関数を最大にすればよい. 被変分関数を最大にする力を $u_h(x)$ と書き, そのときの展開係数を $(w_a^h)_{a=0}^m$ と置く.

$$u_h(x) \simeq \sum_{a=0}^m w_a^h \chi_a(x). \quad (154)$$

$(w_a^h)_{a=1}^m$ を見つける最も素朴な方法として, $(w_a)_{a=1}^m$ をランダムに変えて, その変えるたびごとに被変分関数を測定し, $(w_a^h)_{a=1}^m$ を探す, という方法が考えられる. しかし以下では, 我々はその方法を取らない. $(w_a^h)_{a=1}^m$ についてある程度予想がついていれば別であるが, そうでない場合には効率的とは言えないからである.

実際に用いるのは, 変分原理を導出する一歩手前の式の (150) である. 具体的に (150) と測定データを合わせることで, w_a^h を決定する微分方程式を導出する. まず (150) の両辺を h で微分する.

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial h} = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+w} + \int_0^L dx \frac{P_{\text{st}}^{F+w}(x)}{2T\gamma} [u_h(x) - w(x)] \frac{\partial u_h(x)}{\partial h}. \quad (155)$$

この式の $w(x)$ に (152) の $u(x)$ を代入し, また $u_h(x)$ に (154) を代入し, (109) を用いて式を整理すれば次式を得る.

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial h} = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u} + \frac{1}{2T\gamma} \sum_{a,b=0}^m (w_a^h - w_a) \langle \chi_a \chi_b \rangle_{\text{st}}^{F+u} \frac{\partial w_b^h}{\partial h}. \quad (156)$$

ここで,

$$A_b^u \equiv \frac{1}{2T\gamma} \sum_{a=0}^m (w_a^h - w_a) \langle \chi_a \chi_b \rangle_{\text{st}}^{F+u} \quad (157)$$

と定義すれば, (156) を次のように書き直すことが出来る.

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial h} = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u} + 2TA_0^u + \sum_{b=1}^m A_b^u \frac{\partial w_b^h}{\partial h}. \quad (158)$$

今, (158) において u が任意であることを思い出そう. 従って, $m+1$ 個の u

$$u^{(0)}(x), u^{(1)}(x), \dots, u^{(m)}(x) \quad (159)$$

を用意し, その各 u について, (158) を考えてもよい. すなわち, 次の $m+1$ 個の方程式

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial h} = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} + 2TA_0^{u^{(a)}} + \sum_{b=1}^m A_b^{u^{(a)}} \frac{\partial w_b^h}{\partial h} \quad (160)$$

($a = 0, 1, 2, \dots, m$) を得ることが出来る. (160) の左辺は全ての a について共通である. よって, $a = 0$ の場合の (160) の右辺と $a = 1, 2, \dots, m$ の場合の (160) の右辺を等号で結んでも良い. このことから, 次の m 個の方程式を得る.

$$\sum_{b=1}^m \left(A_b^{u^{(a)}} - A_b^{u^{(0)}} \right) \frac{\partial w_b^h}{\partial h} = \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(0)}} + 2TA_0^{u^{(0)}} - \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} - 2TA_0^{u^{(a)}} \quad (161)$$

($a = 1, 2, \dots, m$). 最後に, $m \times m$ 行列

$$\bar{A}_{\alpha\eta} \equiv A_\eta^{w^{(\alpha)}} - A_\eta^{w^{(0)}} \quad (162)$$

を定義し, この \bar{A} が逆行列を持つことを仮定すれば, 次の表現を得る.

$$\frac{\partial w_b^h}{\partial h} = \sum_{a=1}^m (\bar{A}^{-1})_{ba} \left[\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(0)}} + 2TA_0^{u^{(0)}} - \langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} - 2TA_0^{u^{(a)}} \right]. \quad (163)$$

この式によって我々は, $(\partial w_a^h / \partial h)_{a=1}^m$ を, $(w_a^h)_{a=1}^m$, $\left(\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} \right)_{a=0}^m$, 及び $\left(\langle \chi_b \chi_c \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} \right)_{a=0}^m$ ($b, c = 0, 1, \dots, m$) によって表すことが出来る. 従って次のことが分かる. (159) の $m+1$ 個の力 $u^{(a)}(x)$ ($a = 0, 1, \dots, m$) を余分に加えた $m+1$ 個の系を用意し, その各系 ($a = 0, 1, \dots, m$) の定常状態において $\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ と $\langle \chi_b \chi_c \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ ($b, c = 0, 1, \dots, m$) を測定すれば, その測定データと (163) から, 我々は $(\partial w_a^h / \partial h)_{a=1}^m$ を $(w_a^h)_{a=1}^m$ の関数として表すことが出来る. そして, その関係式と $(w_a^h)_{a=1}^m|_{h=0} = 0$ の条件を合わせれば, 任意の h について $(w_a^h)_{a=1}^m$, すなわち $u_h(x)$ を求めることが出来る.

$u_h(x)$ が分かれば, その力を余分に加えた系で (138) の被変分関数を測定することで, キュムラント母関数 $G^F(h)$ を評価することが出来る. ただし実際には, そのような測定を行わずとも $G^F(h)$ は評価可能であることに注意されたい. なぜならば, (158) から $\partial G^F(h) / \partial h$ を h の関数として表現する微分方程式が得られるので, $G^F(h)|_{h=0} = 0$ と合わせることで, 任意の h について $G^F(h)$ が自動的に決定されるからである.

最後に, 測定により得られる粒子の軌道から $\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ と $\langle \chi_b \chi_c \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ ($b, c = 0, 1, \dots, m$) を評価する方法について触れる. $m+1$ 個の力 $u^{(a)}(x)$ ($a = 0, 1, \dots, m$) を余分に加えた $m+1$ 個の系において, それぞれ時間 τ だけ粒子の軌道を測定したとする. その軌道を $[x^a(t)]_{t=0}^\tau$ と書く. このとき, $\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ と $\langle \chi_b \chi_c \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}}$ ($b, c = 0, 1, \dots, m$) は次のように評価される.

$$\langle V \rangle_{\text{st}}^{F+u^{(a)}} \simeq \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{x}^{(a)}(t), \quad (164)$$

$$\langle \chi_b \chi_c \rangle_{st}^{F+u^a} \simeq \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \chi_b(x^a(t)) \chi_c(x^a(t)) \quad (165)$$

$(b, c = 0, 1, \dots, m)$. ここで, τ が大きい程この評価は厳密になる.

3.5.3 数値実験

我々は, リング上のブラウン粒子の数値実験を行い, 以上の方法から $u_h(x)$ と $G^F(x)$ を評価した. 具体的な周期ポテンシャルとして $U(x) = U_0 \cos(2\pi x/L)$ を使い, また完全直交関数系として $\phi_k(x) = \cos(2\pi kx/L)$ ($0 \leq k \leq m/2$), $\phi_k(x) = \sin(2\pi x(k - m/2)/L)$ ($m/2 < k \leq m$) を使った. $m+1$ 個の余分に加える外場 $(u_k(x))_{k=0}^m$ は, C をパラメータとして, $(C\chi_k(x))_{k=0}^m$ とした. 結果は, 図6の緑色の破線のようになる. 我々は同時に, 演算子 $\mathcal{L}_h^{(x)\dagger}$ の最大固有値問題を数値的に解くことにより, $u_h(x)$ と $G^F(x)$ を評価した. 具体的な評価の方法については, [16] の付録Eを参照されたい. この結果は図6の赤色の直線のようになる. 二つの結果は良く一致し, 従って, この節で議論した数値実験の方法が, 正しい結果を与えていることが分かる.

4 関連するトピック

最後の第4節では, いくつかの関連するトピックを議論する. 具体的に, 4.1節でキュムラント母関数の微分について成り立つ公式を導出し, 4.2節でその公式を用いて, 自由エネルギーの非一様な修正を変分原理とは別のやり方で求める方法を議論する. 4.3節で Donsker-Varadhan 公式と我々の変分原理の類似性を議論し, 続く4.4節, 4.5節では, 多次元他粒子のブラウン粒子系の解析を, オーバーダンプトランジュバン方程式(4.4節)とアンダーダンプトランジュバン方程式(4.5節)に分けて議論する. 4.6節では, 相加性原理と我々の変分原理の関連について触れ, そして最後の4.7節では, Reimannの拡散係数の表式をモーメントによる表現から再導出することを行う.

4.1 キュムラント母関数の微分の表式

イントロダクションの平衡統計力学の例を思い出そう. そこでは, 熱力学量のキュムラント母関数がギブス自由エネルギーの差分で書けること(14)を見た. このことと, ギブス自由エネルギーの外場による微分が熱力学量の期待値 $m(H, T)$ を与えるという熱力学関係式

$$m(H, T) = -\frac{\partial g(T, H)}{\partial H} \quad (166)$$

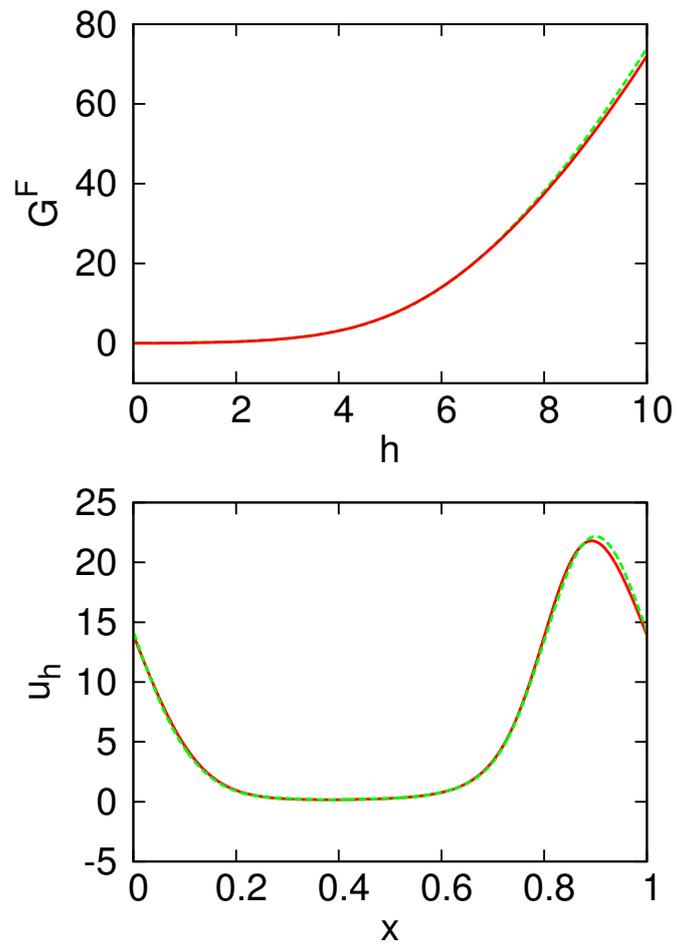


図6 数値実験による $G^F(h)$ (上) と $u_h(x)$ ($h=3$) (下) の評価 [16]. $\gamma = T = L = 1$ となる単位系を用いて物理量を表し, また, $f = 1$ 及び $U_0 = 3$ と置いた. 我々は温度 T と摩擦係数 γ の値を知っていると仮定し, その値が $T = \gamma = 1$ であるとした. 展開の打ち切り次数 m を 10, 粒子の軌道の測定時間 τ を 400000, そして, 余分に加える力 $u^{(a)}(x)$ ($a = 0, 1, \dots, m$) の中に現れるパラメータ C を 10 と置いた. 10 個のサンプルをとり, 本文で述べた方法に従って, $G^F(h)$ (上) と $u_h(x)$ ($h=3$) (下) を評価した. 緑色の破線がその結果に対応する. このとき, エラーバーは破線の中に入っている. 一方で, 赤の直線は $\mathcal{L}_h^{(x)\dagger}$ の最大固有値問題を数値的に解くことによって得た. これら別々の方法で得た 2 つの結果が良く一致していることが分かる.

を組み合わせれば, キュムラント母関数に対する次の関係式を得る.

$$\frac{\partial G_{T,H}(h)}{\partial h} = m(H + Th, T). \quad (167)$$

ここでこの等式は, h が 0 でないときにも成り立つことに注意されたい. これが熱力学量のゆらぎの持つ特徴である. 熱力学量の性質としてよく知られているゆらぎと応答の関係

4.1 キュムラント母関数の微分の表式

47

式 [31] は, この等式に含まれている. 実際, (167) の両辺を h で微分し, その後 $h = 0$ と置けば次式を得る.

$$\left. \frac{\partial^2 G_{T,H}(h)}{\partial h^2} \right|_{h=0} = T \frac{\partial m(H,T)}{\partial H}. \quad (168)$$

よって, キュムラント母関数の $h = 0$ での 2 階の微係数が分散を与えることを思い出せば, この式は, 熱力学量の分散 (左辺) と応答係数 (右辺) を結びつけていることが分かる. これが, ゆらぎと応答の関係式である.

一方, 時系列の統計で定義されるキュムラント母関数に目を向けてみよう. 具体的に, 3.1 節で導入したブラウン粒子の時間平均速度のキュムラント母関数を考えてみる. この系において線形応答理論を用いることで, (3) と同様の式

$$\langle V \rangle_{st}^F = \frac{\sigma_{eq}}{2T} f + \mathcal{O}(f^2) \quad (169)$$

を得ることが出来る. ここで $f = \gamma v$ であり, これは非平衡の度合いを表すパラメータである. また σ_{eq} は, 平衡状態における V の分散である. この式は, 平衡におけるカレントのゆらぎ σ_{eq} が, 線形非平衡の応答係数 $\partial \langle V \rangle_{st}^F / \partial f|_{f=0}$ と等価であることを表し, 第一種の揺動散逸関係式と呼ばれる. この関係式をキュムラント母関数を用いて表現してみよう. すると,

$$\left. \frac{\partial^2 G_F(h)}{\partial h^2} \right|_{h=0, f=0} = 2T \left. \frac{\partial \langle V \rangle_{st}^F}{\partial f} \right|_{f=0} \quad (170)$$

を得る. (170) と (168) を比較すると, 両者の形が非常に良く似ていることに気付くかもしれない. ここで (168) が, より一般的な等式 (167) から得られたことを思い出そう. このことから素朴に考えて, (170) についてもキュムラント母関数に対するより一般的な等式が存在し, そこから (170) が得られるのではないかと思えてこないだろうか.

実はそのような等式がこの系には存在するのである. それは次のように表される [16].

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial h} = \langle V \rangle_{st}^{F+u_h}. \quad (171)$$

ただし u_h は, (138) の変分原理を最大にする力 (135) である. 実際にこの等式から (170) を得ることが出来る [16]. ここで, (171) の形が (167) とそっくりなことに驚かないだろうか. 前節までで説明した変分原理においては, キュムラント母関数の引数の修正の他に, さらに, 変分原理で特徴付けられるある特別なポテンシャルの修正を加えることで, 平衡統計力学と同様のキュムラント母関数の表現が得られた. その表現とは, 修正後の系におけるある 2 つの物理量の差分であったが, しかし, その物理量自体には平衡統計力学との

対応はなかった. ところが, (171) のようにキュムラント母関数の微分の表式で見ると, 平衡統計力学との対応がきれいに現れるのである. この関係式は今議論しているモデルに限らず, 2 節で議論した一般的な連続時間マルコフ過程においても成り立つ [16].

4.1.1 微分の表式の導出

(171) に対応する等式を, より一般的な連続時間マルコフ過程において導出しよう. まず, (77) の両辺を h で微分することで次式を得る.

$$\frac{\partial G^w(h)}{\partial h} = \sum_{\mathbf{a}'} \left[\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}') \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \right] u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}'). \quad (172)$$

この式の両辺に $P_{st}^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a})$ をかけて \mathbf{a} について和を取り, 1 項目に (36) を使って, 1 次モーメントで表す. また 2 項目, 3 項目については

$$\sum_{\mathbf{a}} \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \sum_{\mathbf{a}'} \left[P_{st}^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a}') u_h^{\phi_0}(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - P_{st}^{u_h^{\phi_0}}(\mathbf{a}) u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right] \quad (173)$$

と書き直し, $\sum_{\mathbf{a}'} [\dots]$ の部分に $u_h^{\phi_0}$ の遷移率を持つ系の定常分布の決定式 (32) を用いることで 0 と置く. すると次式を得る.

$$\frac{\partial G^w(h)}{\partial h} = \langle A \rangle_{st}^{u_h^{\phi_0}}. \quad (174)$$

よって, ϕ_0 が変分原理を最大にする ϕ であることを思い出せば, (171) に対応する等式が得られる.

4.2 自由エネルギーの非一様な修正に対する微分の表式

前節では, キュムラント母関数の微分の表式が示唆的な形をしていることを見た. また, 3.5 節の数値実験では, 自由エネルギーの非一様な修正に対する微分方程式を導出した. これは, 系に適当な修正を施し測定を行うことで, 変分原理の最大値を実現する修正を決める微分方程式を導くというものである. 本論文の主要結果である変分原理は, 簡単で分かりやすいものの, 系によっては無鉄砲に修正を加えて変分原理の最大値を探すという方法が, 困難な場合もある. ここでは, 3.5 節の数値実験で行った方法と同様の精神で, 微分方程式を使ってキュムラント母関数を測定する方法を, 一般の連続時間マルコフ過程において議論する. なお, 物理量 $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}')$ として,

$$\sum_{\mathbf{a}'} \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = 0 \quad (175)$$

4.2 自由エネルギーの非一様な修正に対する微分の表式

49

を満たすものに焦点を絞る. 例えば, 2.3.2 節で議論した例題の, カレント j_L, j_R はこの性質を満たす.

4.2.1 状況設定

今, $u_h^{\phi_0}$ の遷移率の定常状態が実現しているとする. ここで, この定常状態に対して摂動を加え, その摂動に対する応答を見ることで, $u_{h+dh}^{\phi_0}$ の遷移率の情報を得たい. もしもこれが可能であれば, $u_{h=0}^{\phi_0|_{h=0}} = w$ から順にその方法を行うことで, 任意の h について $u_h^{\phi_0}$ の遷移率の定常状態を実現出来ることが分かる. そしてもしも任意の h について $u_h^{\phi_0}$ の遷移率の定常状態を実現することが出来たならば, その各系において $\langle A \rangle_{st}^{u_h^{\phi_0}}$ を測定することで, (174) から, 任意の h について $\partial G^w(h)/\partial h$ を決定出来ることが分かる. 最後に, 任意の h について $\partial G^w(h)/\partial h$ を決定出来たならば, 後は, $G^w(h=0) = 0$ を用いることで, 任意の $G^w(h)$ を決定出来るのである.

具体的に, $u_h^{\phi_0}$ の h についての微分,

$$\frac{\partial}{\partial h} u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = \left[\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}') \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \right] u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \quad (176)$$

に着目しよう. この表式から,

$$\begin{aligned} & u_{h+dh}^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \\ &= u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \exp \left\{ \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') dh + \left[\left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}') \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \right] dh \right\} \\ &+ \mathcal{O}(dh^2) \end{aligned} \quad (177)$$

が成り立つので, (83) の表現と比較することで,

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}') \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \right] dh \quad (178)$$

が, dh の分だけの, 自由エネルギーの修正の仕方になっていることが分かる. 以下では, この量をターゲットとする.

4.2.2 測定量によって構成される微分の表式

それでは, 摂動を加えた系の測定量によって (178) を構成してみよう. まず, 摂動として次のものを考える. C を固定された定数, そして $\mathbf{b} \in \mathcal{M}$ として, $(1 - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'}) C \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}}$ の形の摂動を遷移率に加える. すなわち, 次の形の遷移率を持つ系を, 摂動を加えた系として考

える.

$$u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') = u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + (1 - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'})C\delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}}. \quad (179)$$

なお, この系の定常状態の分布は $P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}$ と記述される. 次に, (77) の両辺を h で微分する.

$$\frac{\partial G^w(h)}{\partial h} = \sum_{\mathbf{a}'} \left[\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') + \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}') \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \right] u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}'). \quad (180)$$

この式の両辺に分布関数 $P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a})$ をかけて \mathbf{a} について和を取り, また左辺に (174) を代入すると, 次のようになる.

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}} &= \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}) \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \\ &+ \sum_{\mathbf{a}} \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) \sum_{\mathbf{a}'} \left[P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}') u_h^{\phi_0}(\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{a}) - P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}) u_h^{\phi_0}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') \right]. \end{aligned} \quad (181)$$

ここで (175) より,

$$\sum_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}) \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a}') (1 - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'}) C \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}} = 0 \quad (182)$$

が成り立つので, (181) の 1 項目は $\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}$ と書き直すことが出来る ((36) を参照). さらに (181) の 2 項目の $\sum_{\mathbf{a}'} [\dots]$ の部分は, (179) と定常状態の条件を用いることで, 次のように書き直すことが出来る.

$$\begin{aligned} &\sum_{\mathbf{a}'} C \left[-P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}') \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}'} + P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{a}) \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}} \right] \\ &= -C P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{b}) (1 - \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}} |\mathcal{M}|). \end{aligned} \quad (183)$$

ここで $|\mathcal{M}|$ は状態の取りうる総数である. 以上を使って (181) を書き直すと, 次式を得る.

$$\frac{\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}} - \langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}}{C |\mathcal{M}| P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{b})} = -\frac{1}{|\mathcal{M}|} \sum_{\mathbf{a}} \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{a}) \right) + \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{b}) \right). \quad (184)$$

最後に, この右辺 1 項目が \mathbf{b} に依存していないことから, 任意の $\mathbf{b}, \mathbf{b}' \in \mathcal{M}$ について次の等式を得ることが出来る.

$$\left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{b}) \right) - \left(\frac{\partial}{\partial h} \log \phi_0(\mathbf{b}') \right) = \frac{1}{C |\mathcal{M}|} \left[\frac{\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}} - \langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}'}}}{P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}'}}(\mathbf{b}')} - \frac{\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0}} - \langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}}{P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{b})} \right]. \quad (185)$$

4.3 Donsker-Varadhan 公式との類似

51

この等式が、自由エネルギーの修正 (左辺) を測定量 (右辺) で構成する等式である。この表式は驚くべき性質を持っている。右辺を知るためには、 $u_h^{\phi_0}$ の遷移率に $(1 - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'}) C \delta_{\mathbf{b}, \mathbf{a}}$ と $(1 - \delta_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'}) C \delta_{\mathbf{b}', \mathbf{a}}$ の 2 種類の摂動を加えた定常状態を考えるだけで良い。そして、測定すべき物理量は各定常状態で 2 つずつである。具体的に、 $\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}$ 、 $\langle A \rangle_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}'}}$ と $P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}}}(\mathbf{b})$ 、 $P_{\text{st}}^{u_h^{\phi_0, \mathbf{b}'}}(\mathbf{b}')$ の計 4 つを測定するだけで良い。系の自由度が大きくなってくると、状態の取りうる数は指数関数的に増大し、操作的な理論を作るためには粗視化が不可欠になる。また、同様に、様々な近似を行う必要も出てくるだろう。その際、このようなきれいな性質が役に立つ可能性は大いにある。今後この性質を用いて、様々な系のキュムラント母関数を測定する方法を模索したいと考えている。

4.3 Donsker-Varadhan 公式との類似

2 節で用いた連続時間マルコフ過程において、経験分布を考えてみよう。経験分布とは、ある与えられた経路 $\omega = (\mathbf{a}(t))_{t=0}^{\tau}$ に対して、その経路のなかで $\mathbf{a}(t)$ がどれだけの間 \mathbf{a} にいたのかを表す量であり、次式で定義される。

$$P_{\text{em}}(\mathbf{a}|\omega) \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \delta_{\mathbf{a}(t), \mathbf{a}}. \quad (186)$$

ここで、この量が確率変数であることに注意しよう。従って、経験分布 $P_{\text{em}}(\mathbf{a}|\omega)$ がある分布 $p(\mathbf{a})$ をとる確率密度 $\text{Prob}^w(p)$

$$\text{Prob}^w(p) = \left\langle \prod_{\mathbf{a} \in \mathcal{M}} \delta [P_{\text{em}}(\mathbf{a} | \cdot) - p(\mathbf{a})] \right\rangle_{\mathbf{a}_0} \quad (187)$$

を議論することが出来る。ただし $\delta[\]$ はデルタ関数である。(186) を見ると、経験分布が $\delta_{\mathbf{a}(t), \mathbf{a}}$ の時間平均量になっていることに気付く。そこで、 τ が大きいときに $\text{Prob}^w(p)$ について大偏差性質が成り立つことを仮定すれば、次の漸近形を得る。

$$\text{Prob}^w(p) \simeq e^{-\tau I^w(p)}. \quad (188)$$

ここで $I^w(p)$ が大偏差関数であり、 $p \sim P_{\text{st}}^w$ のときのみ 0 をとる。Donsker-Varadhan 公式とは、この大偏差関数 $I^w(p)$ を与える変分原理である。それは次のように表される。

$$I^w(p) = - \min_{\phi > 0} \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} p(\mathbf{a}) \frac{\mathcal{L}(\mathbf{a}', \mathbf{a}) \phi(\mathbf{a}')}{\phi(\mathbf{a})}. \quad (189)$$

ここで $\mathcal{L}(\mathbf{a}', \mathbf{a})$ は, (31) で定義される行列である. この公式は始め, Donsker と Varadhan によって厳密に導出された [32]. そして近年, 非平衡系の研究において頻繁に現れている [33, 34, 35].

実はこの変分原理が, 本論文の主要結果 (87) と形が非常に良く似ていることが明らかになる. 実際, 分布 $p(\mathbf{a})$ による, ある量 $f(\mathbf{a})$ の期待値を $\langle f \rangle_p$

$$\langle f \rangle_p = \sum_{\mathbf{a}} f(\mathbf{a})p(\mathbf{a}) \quad (190)$$

と書き, (75) の遷移率と (76) の脱出率を用いて (189) を書き直せば次式を得る.

$$I^w(p) = -\min_{\phi > 0} \left\langle \lambda^{u_\phi^0} - \lambda^w \right\rangle_p. \quad (191)$$

また, 3.4 節で扱った, エントロピー生成率を用いるランジュバン系の変分原理の表現 (145) に対しても同様の対応がある [16]. これらの対応は, 本論文の主要結果 (87) と Donsker-Varadhan 公式を統合的に扱うことが出来ることを示唆している [36].

4.4 多次元多粒子のブラウン粒子系の解析 ～ オーバーダンプトランジュバン方程式 ～

ここでは, 多次元多粒子のブラウン粒子系に対する変分原理の定式化を述べる [16].

4.4.1 モデルの定義

N 個のコロイド粒子を d 次元の容器中の温度 T の溶液に入れ, その運動を観察することを考える. その d 次元の容器を, d 次元の周期境界条件を持った領域 Ω で記述する. 実際, 領域の境界部分で無限に高い値を持つ周期ポテンシャルを課せば, このポテンシャルは容器の壁と見なすことが出来る. もしも全方向に壁を作ってしまうと, 外場を加えたとしても粒子は全体として流れず, 従って系は平衡状態に緩和する. また, もしも外場を加える方向だけは壁を作らないようにすれば, その方向に定常的な粒子の流れが実現する. 我々の考察対象は, 後者の非平衡定常状態である. N 個の粒子の位置を $\mathbf{x} \equiv (x_i)_{i=1}^{Nd}$ と書く. ここで, $x_{(k-1)d+l}$ は k 番目の粒子の位置の, l 番目の方向の成分を表す. 以下この節では, \mathbf{x} のように, 太字を用いて Nd 次元のベクトルを表す.

■ランジュバン方程式による記述 粒子には次の4つのタイプの力が働く. (i) 外から印加する外場による力, (ii) 粒子間の相互作用による力, (iii) 壁を作るポテンシャルによる力, そして (iv) 溶液から働く力である. このうち, (i),(ii),(iii) の力を $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = (F_i(\mathbf{x}))_{i=1}^{Nd}$

4.4 多次元多粒子のブラウン粒子系の解析～ オーバーダンプトランジュバン方程式～53

のようにまとめて表す. 一方 (iv) については, 3.1 節で議論したように, 摩擦力とゆらぎによる力を用いて

$$-\gamma_i \frac{dx_i(t)}{dt} + \sqrt{2T\gamma_i} \xi_i(t) \quad (192)$$

のように表すことが出来る. ただし γ_i は粒子の摩擦係数, $\xi_i(t)$ は次式を満たすガウスホワイトノイズである.

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \quad (193)$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle = \delta_{i,j} \delta(t-s). \quad (194)$$

以上の力を用いて運動方程式を書き下し, 慣性項を無視するオーバーダンプト近似を行えば, 次のランジュバン方程式を得る.

$$\dot{x}_i = \frac{1}{\gamma_i} F_i(\mathbf{x}) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma_i}} \xi_i(t). \quad (195)$$

ただし, $i = 1, 2, \dots, Nd$ である. (195) が, この節で解析する方程式である.

$t = 0$ で $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ であるとし, そこから (195) 式に従って粒子達を時間発展させる. そのノイズの軌道 $(\xi(t))_{t=0}^t$ による期待値を $\langle \rangle_{\mathbf{x}_0}$ と置く. ある時刻 t で $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}$ となる確率密度 $P^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t) \equiv \langle \delta(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{x}_0}$ と置き, (106) の導出と同様の議論を行えば, 次のフォッカー・プランク方程式を得る.

$$\frac{\partial P^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{Nd} \frac{\partial j_i^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i}. \quad (196)$$

ただし, 確率カレント $j_i^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t)$ を次式で定義した.

$$j_i^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t) = \frac{P^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t)}{\gamma_i} F_i(\mathbf{x}) - \frac{T}{\gamma_i} \frac{\partial P^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i}. \quad (197)$$

このフォッカー・プランク方程式より, 定常確率密度 $P_{\text{st}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x})$, 及び定常確率カレント $J_{\text{st},i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x})$ を決定する方程式が次のように得られる.

$$J_{\text{st},i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}) = \frac{P_{\text{st}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x})}{\gamma_i} F_i(\mathbf{x}) - \frac{T}{\gamma_i} \frac{\partial P_{\text{st}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x})}{\partial x_i}, \quad (198)$$

$$\sum_{j=1}^{Nd} \frac{\partial}{\partial x_j} J_{\text{st},j}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}) = 0. \quad (199)$$

系のある時刻の状態のみに依存する物理量 $f(\mathbf{x}(t))$ について, その定常状態の期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}}$ は

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}} = \int_{\Omega^N} d\mathbf{x} f(\mathbf{x}) P_{\text{st}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}) \quad (200)$$

と計算される. なお, 経路 $(\mathbf{x}(t))_{t=0}^{\tau}$ に依存する物理量 $f((\mathbf{x}(t))_{t=0}^{\tau})$ の場合には, $t=0$ で系が定常状態にあるとしたときのノイズの経路 $(\boldsymbol{\xi}(t))_{t=0}^{\tau}$ による期待値が, 定常状態での期待値 $\langle f \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}}$ を与える. すなわち,

$$\langle f \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}} = \int_{\Omega^N} d\mathbf{x}_0 P_{\text{st}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}_0) \langle f \rangle_{\mathbf{x}_0} \quad (201)$$

である.

■対称とする物理量 この系で対象とする物理量は, 次の Nd 次元の時間平均速度ベクトルである.

$$\mathbf{V}(\tau) \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt \dot{\mathbf{x}}(t). \quad (202)$$

この $\mathbf{V}(\tau)$ の定常状態での期待値 (一次モーメント) は, τ によらず, 定常確率カレント $J_{\text{st},i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x})$ によって表現出来る. 実際, (113) の導出と同様の議論を行えば,

$$\langle V_i \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}} = \int_{\Omega^N} d\mathbf{x} J_{\text{st},i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}) \quad (203)$$

を得る. また, キュムラント母関数 $G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h})$ を次式で定義する.

$$G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \left\langle e^{\tau \sum_{i=1}^{Nd} h_i V_i(\tau)} \right\rangle. \quad (204)$$

$\mathbf{V}(\tau)$ の大偏差関数はこの $G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h})$ のキュムラント母関数で与えられる. すなわち, 時間平均速度ベクトル $\mathbf{V}(\tau)$ がある値 \mathbf{V} を取る確率密度を $p^{\mathbf{F}}(\mathbf{V})$ と置くとき,

$$p^{\mathbf{F}}(\mathbf{V}) \simeq e^{-\tau I^{\mathbf{F}}(\mathbf{V})} \quad (205)$$

で与えられる大偏差関数 $I^{\mathbf{F}}(\mathbf{V})$ について, 次式が成り立つ.

$$I^{\mathbf{F}}(\mathbf{V}) = \max_{\mathbf{h}} \left[\sum_{i=1}^{Nd} h_i V_i - G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) \right]. \quad (206)$$

4.4 多次元多粒子のブラウン粒子系の解析～ オーバーダンプトランジュバン方程式 ～55

4.4.2 主要結果

■演算子の最大固有値によるキュムラント母関数の表現 以上の設定のもと、3.3 節と同様の議論を行うことで、キュムラント母関数 (204) を次の演算子

$$\mathcal{L}_h^{(\mathbf{x})} \cdot \varphi = \sum_{i=1}^{Nd} \left[- \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{F_i(\mathbf{x})}{\gamma_i} \varphi \right) + \frac{T}{\gamma_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \varphi + \frac{F_i(\mathbf{x})}{\gamma_i} h_i \varphi + \frac{T}{\gamma_i} h_i^2 \varphi - \frac{2T}{\gamma_i} h_i \frac{\partial}{\partial x_i} \varphi \right] \quad (207)$$

の最大固有値と等しいことを示すことが出来る。

■(87) に対応する変分原理 3.4.1 節と同様の議論を行うことで、次の変分原理を示すことが出来る。

$$G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) = \max_W \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^{Nd} \int_{\Omega^N} d\mathbf{x} \left[J_{st,i}^{\mathbf{F}+\mathbf{u}}(\mathbf{x}) u_i(\mathbf{x}) - \frac{1}{2\gamma_i} P_{st}^{\mathbf{F}+\mathbf{u}}(\mathbf{x}) u_i(\mathbf{x})^2 \right]. \quad (208)$$

ただし、

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = 2T\mathbf{h} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} W(\mathbf{x}) \quad (209)$$

である。(208) が、多次元他粒子のランジュバン系における、(87) の変分原理の対応物である。

■一様外力の制限を外した変分原理 3.4.2 節と同様に、(209) を (208) に代入し、(199) と (203) を用いれば次式を得る。

$$G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) = \max_W \sum_{i=1}^{Nd} \left\langle h_i V_i - \frac{u_i^2}{4T\gamma_i} \right\rangle_{st}^{\mathbf{F}+\mathbf{u}}. \quad (210)$$

このとき、この式において $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ を、一様外力の制限 (209) のない任意の力 $\mathbf{w}(\mathbf{x})$ に置き換え、変分パラメータをポテンシャル $W(\mathbf{x})$ から力 $\mathbf{w}(\mathbf{x})$ そのものに広げることが可能である。すなわち、次式が成り立つことを示すことが出来る。

$$G^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) = \max_{\mathbf{w}} \sum_{i=1}^{Nd} \left\langle h_i V_i - \frac{w_i^2}{4T\gamma_i} \right\rangle_{st}^{\mathbf{F}+\mathbf{w}}. \quad (211)$$

この (211) の表現は、次節のアンダーダンプトランジュバン方程式系との対応でも使われる。

■**エントロピー生成率を用いた被変分関数の表現** 3.4.3 節と同様に, (208) の変分原理はエントロピー生成率 $\sigma^F(P)$ を用いて次のように書き直すことが出来る.

$$G^F(\mathbf{h}) = \frac{1}{4} \max_W [\sigma^{F+u}(P_{st}^{F+u}) - \sigma^F(P_{st}^{F+u})]. \quad (212)$$

4.5 多次元多粒子のブラウン粒子系の解析

～ アンダーダンプトランジュバン方程式 ～

(195) を導出する際, 慣性項を無視するオーバーダンプト近似を行った. そのことから (195) はオーバーダンプトランジュバン方程式と呼ばれている. このとき, 慣性項を無視せずに運動方程式を書き下すことも出来る. その場合に得られる方程式はアンダーダンプトランジュバン方程式と呼ばれる. 以下では, オーバーダンプトランジュバン方程式に対して得られた変分原理と同様のものが, アンダーダンプトランジュバン方程式に対しても得られることを見る.

4.5.1 オーバーダンプトランジュバン方程式系を用いた形式的な議論

■**モデルの定義** まず, (195) において Nd を 2 倍し, それら変数のうちの半分を \mathbf{p} と書き直した式を考える.

$$\dot{x}_i = \frac{1}{\gamma_{x,i}} F_{x,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma_{x,i}}} \xi_{x,i}, \quad (213)$$

$$\dot{p}_i = \frac{1}{\gamma_{p,i}} F_{p,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + \sqrt{\frac{2T}{\gamma_{p,i}}} \xi_{p,i} \quad (214)$$

($i = 1, 2, \dots, Nd$, $\mathbf{x} \in \Omega$, $\mathbf{p} \in \Omega_p$). この変数の物理的意味については今は考えずに, 形式的に議論を進める. (198), (199) と同様に, この系の定常確率密度 $P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, 及び定常確率カレント $\mathbf{J}_{st, \mathbf{x}}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, $\mathbf{J}_{st, \mathbf{p}}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ は次式によって決定される

$$\mathbf{J}_{st, \mathbf{x}, i}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\gamma_{x,i}} F_{x,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - \frac{T}{\gamma_{x,i}} \frac{\partial P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial x_i}, \quad (215)$$

$$\mathbf{J}_{st, \mathbf{p}, i}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\gamma_{p,i}} F_{p,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - \frac{T}{\gamma_{p,i}} \frac{\partial P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial p_i}, \quad (216)$$

$$\sum_{j=1}^{Nd} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \mathbf{J}_{st, \mathbf{x}, j}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + \frac{\partial}{\partial p_j} \mathbf{J}_{st, \mathbf{p}, j}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \right] = 0. \quad (217)$$

4.5 多次元多粒子のブラウン粒子系の解析～アンダーダンプトランジュバン方程式～57

■対称とする物理量 この系において、次の2つの時間平均速度ベクトルを定義する

$$\mathbf{V}_x(\tau) \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{\mathbf{x}}(t), \quad (218)$$

$$\mathbf{V}_p(\tau) \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \dot{\mathbf{p}}(t). \quad (219)$$

これら $2Nd$ 個の変数に対するキュムラント母関数は次のように定義される。

$$G^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{h}_x, \mathbf{h}_p) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log \left\langle e^{\tau \sum_{i=1}^{Nd} (h_{x,i} V_{x,i}(\tau) + h_{p,i} V_{p,i}(\tau))} \right\rangle. \quad (220)$$

■変分原理 以上の設定のもと、(208)の変分原理に対応して次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & G^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{h}_x, \mathbf{h}_p) \\ &= \max_W \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^{Nd} \int_{\Omega^N, \Omega_p^N} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \left[J_{\text{st}, x, i}^{\mathbf{F}_x + \mathbf{u}_x, \mathbf{F}_p + \mathbf{u}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) u_{x, i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \right. \\ & \quad + J_{\text{st}, p, i}^{\mathbf{F}_x + \mathbf{u}_x, \mathbf{F}_p + \mathbf{u}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) u_{p, i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) - \frac{1}{2\gamma_{x, i}} P_{\text{st}}^{\mathbf{F}_x + \mathbf{u}_x, \mathbf{F}_p + \mathbf{u}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) u_{x, i}(\mathbf{x}, \mathbf{p})^2 \\ & \quad \left. - \frac{1}{2\gamma_{p, i}} P_{\text{st}}^{\mathbf{F}_x + \mathbf{u}_x, \mathbf{F}_p + \mathbf{u}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) u_{p, i}(\mathbf{x}, \mathbf{p})^2 \right]. \end{aligned} \quad (221)$$

ただし、

$$\mathbf{u}_x(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = 2T\mathbf{h}_x - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} W(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (222)$$

$$\mathbf{u}_p(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = 2T\mathbf{h}_p - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (223)$$

である。また、 $\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_p$ を一様外力の制限 (222), (223) のない任意の力 $\mathbf{w}_x, \mathbf{w}_p$ に置き換えた変分原理は、(211) と同様に次のように得られる。

$$G^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{h}_x, \mathbf{h}_p) = \max_{\mathbf{w}_x, \mathbf{w}_p} \sum_{i=1}^{Nd} \left\langle h_{x, i} V_{x, i} + h_{p, i} V_{p, i} - \frac{w_{x, i}^2}{4T\gamma_{x, i}} - \frac{w_{p, i}^2}{4T\gamma_{p, i}} \right\rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}_x + \mathbf{w}_x, \mathbf{F}_p + \mathbf{w}_p}. \quad (224)$$

ここで $\langle \rangle_{\text{st}}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}$ は、“力” が $\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p$ の系の定常状態における期待値である。

4.5.2 摩擦係数無限大極限により得られるアンダーダンプトランジュバン方程式

以上の結果において、 \mathbf{x} 及び \mathbf{p} に物理的な意味はまだ与えていない。以下では摩擦係数無限大の極限をとることで、 \mathbf{x} と \mathbf{p} にそれぞれ、 d 次元 N 粒子多体系のアンダーダンプトランジュバン方程式における粒子位置と運動量という物理的な意味を与える。まず、 \mathbf{F}_x 、 \mathbf{F}_p を次のように置く。

$$F_{x,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \equiv \gamma_{x,i} \frac{p_i}{m_i}, \quad (225)$$

$$F_{p,i}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \equiv \gamma_{p,i} \left(F_i(\mathbf{x}) - \frac{\gamma_i}{m_i} p_i \right). \quad (226)$$

ここで γ_i が (192) で導入された摩擦係数であり、 $m_{(k-1)d+l}$ ($k = 1, 2, \dots, N$, $l = 1, 2, \dots, d$) が k 番目の粒子の質量である。なお、 $m_{(k-1)d+l}$ は $l = 1, 2, \dots, d$ には依存していないことに注意されたい。次に、 $\gamma_{p,i}$ を次のように置く。

$$\gamma_{p,i} \equiv \frac{1}{\gamma_i}. \quad (227)$$

最後に、 \mathbf{p} の空間 Ω_p の (超) 体積を L_p と置き、その L_p と $\gamma_{x,i}$ の無限大極限を考える。

$$\gamma_{x,i} \rightarrow \infty, \quad (228)$$

$$L_p \rightarrow \infty. \quad (229)$$

ここで、本来ならば運動量ベクトルは \mathbb{R}^d 上のベクトルであることに注意されたい。(229) の極限はそれを表現するための極限である。以上の (225)~(229) により、まず、ランジュバン方程式 (213) と (214) は次のようになる。

$$\dot{x}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad (230)$$

$$\dot{p}_i = F_i(\mathbf{x}) - \frac{\gamma_i}{m_i} p_i + \sqrt{2T\gamma_i} \xi_i. \quad (231)$$

これは、(195) において慣性項を無視しないアンダーダンプトランジュバン方程式に他ならない。さらに (215), (216) において (225)~(229) を使い、 $J_{st,x,i}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, $J_{st,x,i}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, $P_{st}^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ を改めて $J_{st,x,i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, $J_{st,p,i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, $P_{st}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ と置けば次式が得られる。

$$J_{st,x,i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{p_i}{m_i} P_{st}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (232)$$

$$J_{st,p,i}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = -\gamma_i T \frac{\partial}{\partial p_i} P_{st}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + \left(F_i(\mathbf{x}) - \frac{\gamma_i}{m_i} p_i \right) P_{st}^{\mathbf{F}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}). \quad (233)$$

4.6 相加性原理との関連

59

このアンダーダンプトランジュバン方程式系の定常状態における期待値を $\langle \rangle_{\text{under,st}}^{\mathbf{F}}$ と書く. また, この系における時間平均速度のキュムラント母関数 $G_{\text{under}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{h})$ は, $G^{\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_p}(\mathbf{h}_x, \mathbf{h}_p)$ において $\mathbf{h}_x = \mathbf{h}$, $\mathbf{h}_p = 0$ と置き, (225)~(229) の対応を用いたものになる. よって, (224) において (225)~(229) を使い, さらに $\mathbf{h}_x = \mathbf{h}$, $\mathbf{h}_p = 0$ と置き, また $\mathbf{V}_x, w_{p,i}$ をそれぞれ改めて $\mathbf{V}, w_i/\gamma_i$ と置き直せば, 次式を得る.

$$G_{\text{under}}^{\mathbf{F}}(\mathbf{h}) = \max_{\mathbf{w}} \sum_{i=1}^{Nd} \left\langle h_i V_i - \frac{w_i^2}{4T\gamma_i} \right\rangle_{\text{under,st}}^{\mathbf{F}+\mathbf{w}}. \quad (234)$$

この式が (211) と全く同じ形をしていることに注意されたい. すなわち, 系がオーバーダンプトのランジュバン方程式で記述されているか, アンダーダンプトのランジュバン方程式で記述されているかによらずに, 粒子達に余分な力 \mathbf{w} (ただし, アンダーダンプトのときは運動量にも依存する力) を加え,

$$\sum_{i=1}^{Nd} \left[h_i V_i - \frac{w_i^2}{4T\gamma_i} \right] \quad (235)$$

の定常状態期待値を最大にする力の加え方を探せば, その最大値が求めるキュムラント母関数になることが分かる.

4.6 相加性原理との関連

ここでは相加性原理 [37, 38, 39, 40] との関連について触れる. まず (138) の変分原理において, その 1 項目に (139) を代入し, 確率カレント J_{st}^{F+u} が x に依存しないことを用いれば次式を得る.

$$G^{\mathbf{F}}(h) = \max_W \left[h J_{\text{st}}^{F+u} L - \int_0^L dx \frac{P_{\text{st}}^{F+u}(x)}{4T\gamma} u(x)^2 \right]. \quad (236)$$

ここで J_{st}^{F+u} と $P_{\text{st}}^{F+u}(x)$ は, ある $W(x)$ が一つ与えられると, (108) に (139) を代入することで一意に定まることを思い出そう. また一方で, ある定常確率カレント J と定常確率密度 $P(x)$ が与えられると,

$$W(x) = 2Thx - \int_0^x dy \frac{\gamma}{P(y)} \left(J + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(y)}{\partial y} - \frac{P(y)}{\gamma} F(y) \right) + \text{const}. \quad (237)$$

によって $W(x)$ を (定数因子を除き) 一意に定義することが出来る. このことから, (236) の変分パラメータを $W(x)$ から (J, P) へと置き換えれば,

$$G^F(h) = \max_{P, J} \left[hJL - \frac{1}{4T} \int_0^L dx \frac{\gamma}{P(x)} \left(J + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(x)}{\partial x} - \frac{P(x)}{\gamma} F(x) \right)^2 \right] \quad (238)$$

を得る. さらに, この式において P の変分を先に入れば,

$$G^F(h) = \max_J \left\{ hJL - \frac{1}{4T} \min_P \left[\int_0^L dx \frac{\gamma}{P(x)} \left(J + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(x)}{\partial x} - \frac{P(x)}{\gamma} F(x) \right)^2 \right] \right\} \quad (239)$$

となる. 従って, $G^F(h)$ の変数 hL についてのルジャンドル変換 $I(J)$ が次のようになることが分かる.

$$I(J) = \frac{1}{4T} \min_P \left[\int_0^L dx \frac{\gamma}{P(x)} \left(J + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial P(x)}{\partial x} - \frac{P(x)}{\gamma} F(x) \right)^2 \right]. \quad (240)$$

この表現は, 相加性原理と呼ばれる現象論から得られる, 大偏差関数に対する変分表現に他ならない [37, 38, 39, 40]. 系がゆらぎを持った拡散方程式で記述されるとき, 相加性原理から得られる変分表現は, 時間平均粒子数カレントがある値 J をとるという束縛のもと, 経路確率の鞍点が時間に依存しないという仮定から導出することが出来る [41, 42, 43, 44, 45]. 一方, (100) のランジュバン方程式はゆらぎを持った拡散方程式にマップすることが出来る [46]. 従って (240) の結果は, その仮定が正しいことを示唆している.

(240) の導出の際, 定常確率カレントが定数であることを用いた. 従って系が高次元の場合, 定常確率カレントが定数でなくなることから, 同様の導出を使って変分表現を得ることが出来ないことに気付く. また (240) では, 確率密度と確率カレントが相互作用しない多粒子系の粒子数密度と粒子数カレントに対応していた. 従って相互作用がある多粒子系の場合にも同様の導出を行うことが出来ないことに気付く. そして実際に高次元相互作用系の場合には, 相加性原理の変分表現が正しくないことがある [41, 42, 43, 44, 45, 47]. もちろんその場合でも, 本論文の主要結果の変分原理 (87), (208) は常に成り立つことを強調しておきたい.

4.7 Reimann の拡散係数の表式のモーメントによる表現

3.1 節で導入したリング上のブラウン粒子系を考えよう. この系において, 定常確率密度 $P_{\text{st}}^F(x)$, 拡散係数 D :

$$D = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \tau \left[\langle V^2 \rangle_{\text{st}}^F - \left(\langle V \rangle_{\text{st}}^F \right)^2 \right], \quad (241)$$

及び移動度 μ :

$$\mu = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial v} \langle V \rangle_{\text{st}}^F \quad (242)$$

は, 次の関数 $I_{\pm}(x)$:

$$I_{\pm}(x) \equiv \int_0^L dy e^{\pm \int_x^{x \mp y} dz F(z)/T} \quad (243)$$

を用いて以下のように表現することが出来る [48, 49, 50].

$$P_{\text{st}}^F(x) = \alpha I_-(x), \quad (244)$$

$$D = \frac{T}{\gamma} L^2 \alpha^3 \int_0^L dx I_+(x) I_-(x)^2, \quad (245)$$

$$\mu = \frac{L}{\gamma} \alpha^2 \int_0^L dx I_+(x) I_-(x). \quad (246)$$

ただし, 規格化定数 α を次で定義した.

$$\alpha \equiv \left(\int_0^L dx I_{\pm}(x) \right)^{-1}. \quad (247)$$

(245) の表式は 21 世紀になってから, 初めて導出された [48, 49]. また, (245) と (246) の導出は非常に煩雑であるにも関わらず [48, 49, 50], 得られる最終的な表式が $I_{\pm}(x)$ を用いてきれいに表される点は非常に興味深い. ここではこれらの表式を 3 節の枠組みを用いて導出し, これらのきれいな表現がどのように得られるのかを明らかにする.

導出の鍵となる式は, 変分原理の導出の鍵にもなった (150) である. この (150) から, D と μ の表式を以下のように書き下す. まず (150) の両辺を h で 2 回微分し, その後 $w(x) = u_h(x)$, $h = 0$ と置く. このときの左辺が $2D$ になることに注意すれば,

$$D = \frac{1}{4T\gamma} \int_0^L dx P_{\text{st}}^F(x) \left[\frac{\partial u_h(x)}{\partial h} \right]^2 \Big|_{h=0} \quad (248)$$

を得る. 次に $\tilde{w}(x)$ を任意関数として, (150) において $w = -F + \tilde{w}$ と置く. その両辺を v で微分した後にもた, $\tilde{w}(x) = F(x) + u_h(x)$ と置き直す. すると

$$\frac{\partial G^F(h)}{\partial v} = \frac{1}{2T} \int_0^L dx P_{\text{st}}^{F+u_h}(x) u_h(x) \quad (249)$$

を得る. この式の両辺を h で微分し, $h = 0$ を代入し, そして $u_h(x)|_{h=0} = 0$ を用いれば [51], μ に対する次の表現を得る.

$$\mu = \frac{1}{2T\gamma} \int_0^L dx P_{\text{st}}^F(x) \left[\frac{\partial u_h(x)}{\partial h} \right] \Big|_{h=0}. \quad (250)$$

(248) と (250) は, 拡散係数と移動度がそれぞれ, $\partial u_h / \partial h|_{h=0}$ の 2 次モーメントと 1 次モーメントに対応していることを表している.

次に $u_1(x) \equiv \partial u_h(x) / \partial h|_{h=0}$ を決定する. (136) において両辺を h で展開し, h の 1 次の係数を考える. その際, $G^F(h)|_{h=0}$, 及び $u_h(x)|_{h=0} = 0$ を用いて式を整理すれば, 次式を得る.

$$2T \langle V \rangle_{\text{st}}^F = \frac{1}{\gamma} F(x) u_1(x) + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} u_1(x). \quad (251)$$

ここで, $u_1(x)$ には周期境界条件 $u_1(0) = u_1(L)$ と (135) から得られる規格化条件

$$\int_0^L dx u_1(x) = 2TL \quad (252)$$

が課せられる. これらを定常状態の確率密度 $P_{\text{st}}^F(x)$ を決定する方程式 (108) と比較してみよう. すると, $P_{\text{st}}^F(x)$ と同様の方法で $u_1(x)$ も決定出来ることが分かる. 実際に, (244) に対応して, $u_1(x)$ が次のようになることが分かる.

$$u_1(x) = 2TL\alpha I_+(x). \quad (253)$$

従って以上の (244), (248), (250), 及び (253) から, 拡散係数と移動度の表式 (245), (246) が得られる. 導出から分かるように, 拡散係数と移動度の表式 (245), (246) は, (248), (250) のモーメントの表式がもとになっている. もともと $\partial u_h(x) / \partial h$ という量は物理的直感を得ることが難しい量であるが, (248), (250) のモーメントの表式はその量に対し拡散係数と移動度という直感を与えてくれる点でも有用である.

なお, 拡散係数が 2 次キュムラントに対応していることを思い出すと, それよりもさらに高次のキュムラントについても (245) と同様な, コンパクトな表現があるのではないかと期待することが出来る. 実際に, 文献 [16] の付録 D でその試みを行った. そこではこの節と同様の議論を用いて, 高次キュムラントを求める漸化式を導出した. これにより, 原理

的には、任意の次数のキュムラントについても同様な表式を書き下すことが可能になった。例として3次キュムラント G_3 の表式を書き下すと、次のようになる。

$$G_3 = \frac{6\alpha^2 L}{\gamma} \int_0^L dx I_-(x) I_+(x) u_2(x). \quad (254)$$

ただし、

$$u_2(x) = \frac{2T\alpha^2 L^2}{(1 - e^{-fL/T})} \int_0^L dy e^{\int_x^{x-y} dz F(z)/T} \left[\alpha \left(\int_0^L dr I_-(r) I_+(r)^2 \right) - I_+(x-y)^2 \right] \quad (255)$$

である。

5 まとめと今後の展開

5.1 まとめ

本論文の目的は、時系列上で定義される大偏差関数を測定する、一般的な方法を模索することである (1.2 節)。我々は、一般的な枠組みのマルコフ過程、連続時間マルコフ過程 (2.1 節) において、一般的な遷移量の時間平均を考え、そのキュムラント母関数に着目する (2.2 節)。平衡統計力学においては、キュムラント母関数が測定可能である (1.3 節)。従って、それと同様の方法を用いることで、時間平均量の大偏差関数を測定する一般的な方法を得ようという作戦を立てる (1.3 節)。実際にそれを行うために、連続時間マルコフ過程のキュムラント母関数の解析において、近年頻繁に用いられている公式、キュムラント母関数を行列の最大固有値で表す公式 (2.4 節) に着目する。そしてその公式において、平衡統計力学と同様の理論構造を模索し (2.5.1 節)、それを具体的な非平衡系 (2.3 節) に適用する。すると、平衡統計力学と同様の構造と異なる構造の2つが現れる。前者は、キュムラント母関数の引数を外場として解釈出来る構造 (2.5.2 節) であり、後者は、そのときに同時に、系の詳細を知らないと分からない非一様な外場も加えなければならないという構造である (2.5.2 節)。後者の構造のため、平衡統計力学と完全に同じ方法では、キュムラント母関数を測定することが出来ないことが明らかになる。しかし、時系列の統計のキュムラント母関数に対しては、平衡統計力学からの類推では理解することの出来ない新しい性質、操作的な変分原理が存在することも明らかになる (2.5.3 節)。そしてその性質のおかげで、キュムラント母関数を測定する操作的な方法を得ることが出来るというのが、本論文の主要な主張である。

その得られた方法を実験が可能な系に適用することで、実際にキュムラント母関数を測定しようというのが第3節の目的である。具体的に、リング上の1個のブラウン粒子の運動(3.1節)の、時間平均速度のキュムラント母関数に着目する(3.2節)。ブラウン粒子は連続時間マルコフ過程の枠組みの中に入っているため、2節の結果を適用することが出来る。ただし対応が明らかではないため、このモデルの範囲内でもう一度導出を行う(3.3節と3.4節)。このとき、ランジュバン方程式系特有の性質が2つ現れる。1つ目は、変分原理において一様外力の制限を外すことが出来る(3.4.2節)ということであり[52]、そして2つ目は、非変分関数をエントロピー生成率の差分を用いて表現することが出来る(3.4.3節)ということである。これらランジュバン方程式系特有の性質に意味があるのかどうかはまだよく分かっていない。最後に、以上の定式化が実際に使えるかどうかを、リング上のブラウン粒子の数値実験を用いて検証する(3.5節)。そして、完全に変分原理のシナリオ通りとは行かないまでも、実際に定式化が実装可能なことが明らかになる(3.5.3節)。

5.2 今後の展開

本研究は、まだその過程の途中である。本研究の延長線上にある長期的な目標として、非典型的な時系列の統計が重要な役割を果たす物理現象(付録A参照)への定式化の応用が挙げられる。ここでは、その長期的目標を意識した今後の展開を議論する。

まず、本論文の定式化の裏にある理論構造の理解を深めることは重要である。例えば、3.5.3節の数値実験でキュムラント母関数の測定に実際に用いたのは、変分原理ではなく、微分方程式であった。また、4.1節で見たように、キュムラント母関数の微分の表式にはきれいな性質があり、またそれを用いて4.2節で議論したように、一般の連続時間マルコフ過程においても、実験で有用と期待される表式が得られた。もちろん、どの方法が適切かは対象とする系の性質に強く依存するだろう。重要な点は、時系列の統計の理論構造を深く理解し、問題に応じた方法を、その都度提案することである。それを念頭において様々な系のキュムラント母関数を測定し、少しずつ測定の実験的難易度を上げ、そして最終的には、序論(1.2節)で列挙した長期的目標へと到達したい。

■乱流の間欠的ゆらぎの測定に対する中期的目標 具体的に、長期的な目標の1つである乱流の高次モーメントの測定(A.1節)について、どのようにアプローチを試みるかということを示す議論を少しだけ試みよう。我々の定式化を行う上で必ず避けて通れない点は、我々の定式化が確率過程に対して適用されるという点である。従って、乱流の高次モーメントを対象とするとき、その乱流を記述するモデルの選択には、どの現象論的な階層から

出発するかという選択肢が付いてまわる。もちろん始めから、現象論的な意味合いの強い、特定のモデルを選択することも可能である。しかしここでは、出来るだけ下の階層として、KPZ 方程式を選択するという可能性を提示しておきたい。KPZ 方程式 [53] とは、M. Kardar, G. Parisi, そして Y. C. Zhang によって導入された、界面成長を記述するモデルである。しかしその実は、衝撃波を記述するバーガース方程式にノイズを付けたものであり、従って、乱流を記述するモデルとして使うことが出来ることも知られている [54]。面白い点は、この方程式が、ASEP (Asymmetric Simple Exclusion Process) という非対称単純排他格子模型と等価であるという点 (例えば, [55] を参照) と、そのときの格子模型のカレントの分布関数が、ランダム行列の理論を使うことによって厳密に求めることが出来るという点である [56]。ここで、KPZ 方程式において、ASEP のカレント分布関数に対応する量を測定するという問題設定を立ててみたとしてしよう。するとそこには、たくさんの利点が存在することが分かる。具体的に、(i) 厳密解が分かっている、(ii) 本論文で対象としていた物理量 (カレント) と測定する対象が同じである、(iii) 様々な物理現象とも関連している、(iv) 最終的には乱流の解析にもつながっている、など多々挙げることが出来る。この問題設定は、長期的目標を見据えた中期的目標と見なすことが出来るだろう。このように中期的目標を立てることが、その長期的目標の達成のためにも重要と考える。付録 A で列挙した他の長期的目標についても、同様にアプローチして行きたい。

■自由度の増加と粗視化 実際に中期的、短期的目標を立てて、少しずつ測定 of 難易度を上げて行くうえで避けては通れない問題は、恐らく自由度の問題である。自由度が上がると、そのキュムラント母関数の測定は指数関数的に困難になるのである。例えば、3.5.3 節の数値実験のデモンストレーションは、あくまで 1 自由度のブラウン粒子に対してであった。これがもしも相互作用するブラウン粒子多体系であったとするならば (4.4 節と 4.5 節)、測定する回数や加えるべき力の種類も指数関数的に増大してしまい、すぐに測定が不可能になってしまうだろう。もちろん、これは我々の操作的な方法に限ったことではない。自由度が大きくなればなるほど、その系をコントロールすることが困難になるのは、物理学においてよく見られることである。そして逆に、自由度が大きくなったときに粗視化によって現れる性質というのが、平衡においては、熱・統計力学である。我々の操作的な問題設定も、その難易度を挙げて行く上で粗視化が不可欠になるだろう。そしてその結果、統計力学、特に非平衡統計力学の一般論の構築に深く関わっていくことになるだろう。

粗視化と非平衡統計力学の一般論が関連してくるのであれば、Donsker-Varadhan 公式 (4.3 節) や相加性原理 (4.6 節) との関連も、さらに深く議論するべきである。これらに関連した研究は、数学的に厳密な解析が可能な格子多体模型 (SSEP 等) を扱っている

ため、議論の上で得られた結果を厳密解と比較することも可能になる。例えば、これらの研究で用いられている格子多体模型のキュムラント母関数を測定するという問題設定は、粗視化を意識した次なる問題設定として適切かもしれない。また、これらの格子模型においては、相加性原理の破れに関連した動力学相転移と呼ばれる現象が発見されている [41, 42, 43, 44, 45]。それを我々の定式化でコントロールし、実際に実験で観測してみるという問題設定も面白いかもしれない。

同様に、非平衡定常系の過剰熱によって熱力学と同様の理論を構築しようとする試み、SST(Steady State Thermodynamics)[57, 58, 59, 60, 61, 62]とも今後関連してくることがあるかもしれない。これについては、指導教員と密接に連携することが出来る。

■時系列上で定義されるキュムラント母関数と熱力学関数 非平衡統計力学の一般論の構築という観点からすると、我々の定式化と熱力学の関係についてもさらに深く掘り下げて研究する必要があるだろう。

例えば、平衡状態のゆらぎを記述する動力学を考え、その熱力学量の時間平均のキュムラント母関数や大偏差関数を考えたとして。それは熱力学量のゆらぎを記述しているわけであるが、その関数と熱力学関数の関係はどうなっているのだろうか？ (1.3節で説明したように、熱力学関数もまた、熱力学量の空間平均に対する大偏差関数になっているのである。) 期待値については、エルゴード性により一致することは分かっている。それではゆらぎについてはどうだろうか？ これについても研究はあり (例えば, [63]), ゆらぎについては一致しないことが分かっている。それでは、平衡統計力学における相転移は、時系列上で定義されるキュムラント母関数で特徴付けることが可能であろうか？

この問題は、平衡統計力学における相転移の問題に留まらず、ガラス転移の問題とも深く関わってくる [34]。最近、KCM(Kinetically Constrained Model) と呼ばれるモデルが、ガラスの性質を記述するモデルとして注目を集めている。このモデルは詳細釣り合いを満たし、従って平衡状態を記述するモデルであるにも関わらず、動力学に制限を持っている。そのため、通常の平衡状態を記述するモデルにはない特異な振る舞いを示す。このモデルにおいて、時系列上で activity と呼ばれる量 (系がどれだけ active かを表す物理量) を定義し、そのキュムラント母関数を考える。すると、そのキュムラント母関数が、まるで熱力学関数が相転移を記述するかのように、引数が 0 のところで特異的な振る舞いを示すことが指摘された [34]。我々の定式化を用いてこれらの現象を解明するという問題設定も、きっと面白いだろう。

これらのことから、時系列上で定義されるキュムラント母関数の引数の物理的意味が、重要な意味を持つことが分かる。それに関連して、次のような研究を行った。最近、光ピン

セットで引きずられた1個のブラウン粒子のキュムラント母関数に対して、以下の事実が報告された。そのブラウン粒子に対して行う仕事についてのキュムラント母関数は、特異的な振る舞いを何一つ示さないにも関わらず、粒子によって熱浴に散逸される熱についてのキュムラント母関数は、その引数の値によって、特異な振る舞いを示すというのである [64, 65]。これは拡張ゆらぎ定理と呼ばれている。我々は、この物理的理由を解き明かしたく、そのため、この系を本論文の定式化を用いて解析した。その結果、この特異な振る舞いが、キュムラント母関数の引数の物理的解釈と対応していることが明らかになったのである [66]。具体的に、熱のキュムラント母関数の引数が逆温度に対応しており、そしてその逆温度が負になるときに、特異な振る舞いが起こるのである。

以上で見たように、今後やるべきことはたくさんある。短期、中期、そして長期の様々な問題を見据え、さらなる研究を進めて行くことを決意したところで、修士論文を書く筆を、ここに置こう。

謝辞

指導教員であり、そして共同研究者でもある佐々真一さんに感謝します。佐々さんには、指導教員として、文章の書き方や長期的な研究の立て方など、研究に必須なさまざまなことを教えて頂きました。また共同研究者として、研究に関して議論し、励まして頂きました。佐々さんの物理学に対する視点や発想に私が多大な影響を受けたことは、間違いありません。ありがとうございます。学習院大学教授の田崎清明さんには、本論文の研究の初期の段階から頻繁に議論していただきました。田崎さんの緻密な数理にはいつも感動するばかりでした。この研究も、田崎さんの助言なしにはあり得ません。本当に感謝しています。また、ルーヴェン・カトリック大学教授の Christian Maes さん、パリ第7大学教授の Frédéric van Wijland さん、そして東京大学助教の齊藤圭司さんにも、本研究についてさまざまな議論をしていただきました。ありがとうございます。

佐々研究室のみなさん(助教の小林未知数さん、OBの観山正道さん、太田洋輝さん、先輩の神田大樹さん、中村道宏さん、同期の若杉誠さん、そして後輩の伊丹将人さん、岩井淳哉さん)に感謝します。みなさんには研究の話やそれ以外の話(物理以外でも!)をたくさん議論していただきました。研究に凝り固まっている私の頭を柔らかくしてくれたのは、そんな研究とは関係のない雑談だったように思います。また伊丹さんには、この修士論文の最初の読者になってもらい、読みにくいところや、記述の誤っているところをたくさん指摘していただきました。本当に感謝しています。

付録 A 非典型的な時系列の統計が重要な役割を果たす物理現象

非典型的な時系列の統計が重要な役割を果たす物理現象は多々ある。我々の研究の長期的目標として、それら物理現象への定式化の応用が考えられる。ここでは、そのような物理現象を紹介し、我々の定式化との関連について簡単に議論していく。

A.1 乱流の間欠的ゆらぎの測定

管の中に流体を入れ、両端に圧力差をかけて流体を流すことを考えてみよう。素朴に考えて、流れは定常的で対称性を持つことが予想される。そしてこのことを用いてナビエストークス方程式を解けば、流れの速度場を計算することが出来る (Hagen-Poiseuille 流)。両端の圧力差が小さいときにはこの結果は実験と一致する。ところが両端の圧力差を大きくして行くと、あるときから急に一致しなくなる [67]。これは、安定で定常的な流れ (層流) が、不安定で不規則な流れ (乱流) へと遷移したことを意味している。乱流は不規則であるため、ナビエストークス方程式を解いてその挙動を予言することは困難である。特に、十分発達した乱流を、ナビエストークス方程式を解いて解析することは不可能と考えられている [68]。それでは乱流を解析するにあたり、打つ手はないのだろうか。

ところが面白いことに、十分発達した乱流にはある統計則が存在する [69]。それが、次のコルモゴロフの 2/3 則である [70]。十分発達した一様等方的な乱流において、 l だけ離れた 2 点間の流体速度の差分を考える。特に、 l 方向の速度の成分を考え、それを $\delta v(l)$ と表記する。乱流は不規則であるため、同じ設定の実験で $\delta v(l)$ を測定したとしても、その観測値は測定毎に異なる値をとる。その多数回測定による期待値を $\langle \rangle$ と表記する。この期待値を用いて、 $\delta v(l)$ の p 次モーメント $S_p(l)$ を

$$S_p(l) = \langle (\delta v(l))^p \rangle \quad (256)$$

で定義する。このとき、ある $l = |l|$ の値の範囲において S_2 は次式を満たす。

$$S_2(l) \sim l^{2/3}. \quad (257)$$

これがコルモゴロフの 2/3 則である。この法則が成り立つ裏には、乱流の物理の本質が隠れている。そしてそこから高次のゆらぎの測定が重要になることが明らかになる。より現代的な視点から整理された文献 [71] に従って、以下そのことを概観しよう。

A.1 乱流の間欠的ゆらぎの測定

まず、静止した容器中の非圧縮性流体の流れを記述するナビエ Stokes 方程式は、レイノルズ数と呼ばれる 1 つのパラメータのみを持つ (レイノルズの相似法則)。そして乱流への遷移は、このレイノルズ数が大きいときに起こる。次に、レイノルズ数は粘性係数の逆数に比例する。従って乱流は、(i) 粘性係数が非常に小さい流れで起こる現象であることが分かる。一方、ナビエ Stokes 方程式は非線形な方程式である。よって、(ii) 異なる空間スケールの中でエネルギーの移動が起こる。以上の (i), (ii) より、乱流に対するエネルギーカスケード描像を次のように得る。十分発達した乱流においては、異なる空間スケールの中で、ある一定のエネルギーが常に散逸されずに運ばれている。そしてそのエネルギーを運んでいるものが乱流を構成する渦である。図 7 はこのことを表した模式図である。次に、このエネルギーカスケード描像を用いてナビエ Stokes 方程式を解析するこ

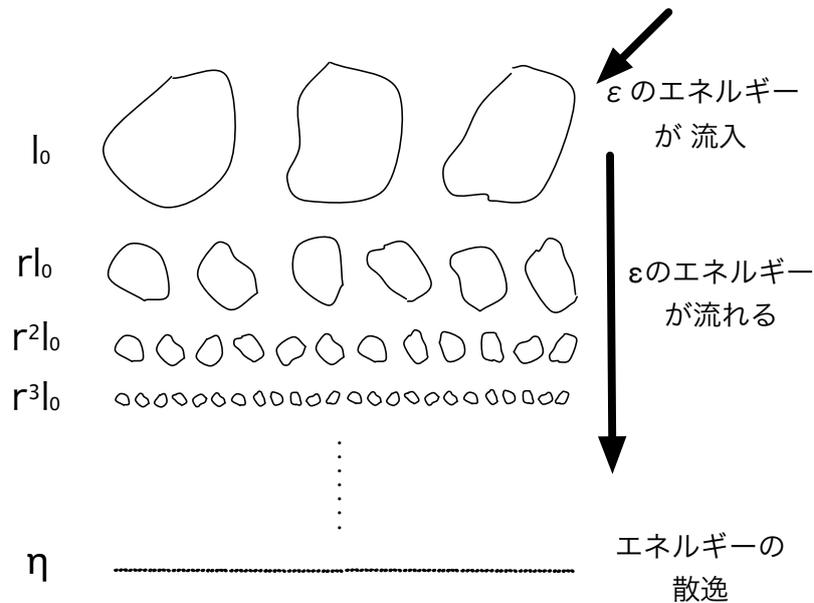


図 7 エネルギーカスケードの模式図. 巨視的なスケール l_0 において流入したエネルギー (流入率 ϵ) が、散逸されずに渦によって運ばれ (移動率 ϵ)、やがて微視的なスケール η に到達し散逸される (散逸率 ϵ) ことを模式的に表している. r は $0 < r < 1$ を満たす実数である.

とで、 S_3 について次式が成り立つことを示すことが出来る.

$$S_3(l) = -\frac{4}{5} \epsilon l. \tag{258}$$

ただし、 ϵ はエネルギーカスケード描像におけるエネルギーの移動率である。これはコロモゴロフの 4/5 則と呼ばれている [71]。最後に、 $\delta v(l)$ が空間スケールについての自己相似

性を持つことを仮定する。これは、 l を λ 倍して $\delta v(l)$ を測定したとしても、適切に長さの単位を変えることで、その測定値をもとの $\delta v(l)$ の測定値と、統計法則の意味で等しいと置くことが出来るという意味である。すなわち、任意の p, l について次式を成り立たせるある関数 $f(\lambda)$ が存在することを意味する。

$$S_p(\lambda l) = f(\lambda)^p S_p(l). \quad (259)$$

実際、(259) が成り立つならば、 $\delta v(\lambda l)$ の測定結果において長さの単位を $f(\lambda)^{-1}$ 倍することで、その値を $\delta v(l)$ と統計法則の意味で (任意の次数のモーメントが等しいの意味で) 等しいと置くことが出来る。以上の議論により、2/3 則を得ることが出来る。まず、(259) を成り立たせる $f(\lambda)$ は、 $h \equiv \lim_{\lambda \rightarrow 1} (\partial/\partial \lambda) \log f(\lambda)$ で定義される h を用いて、必ず λ^h の形にならなければならない [72]。

$$f(\lambda) = \lambda^h. \quad (260)$$

次に (259) に (258) を代入することで、 $h = 1/3$ が得られる。よって以上により、 $S_p(l)$ について次式が成り立つことが分かる。

$$S_p(l) \sim l^{p/3}. \quad (261)$$

ここで $p = 2$ と置いたものが、2/3 則に他ならない。

以上の議論において、乱流に対する物理的な仮定 (エネルギーカスケード描像と自己相似性) を用いているという点は非常に興味深い。なぜならば、(261) を実験で検証することが、直接、乱流の物理の理解へとつながるからである。そして実際に $p = 2$ のときには、(261) がほぼ成り立つことが実験で確かめられている。ところが面白いことに、 p を大きくして行くと、(261) が大きく破られることも同時に観測されてしまったのである。例えば文献 [71] の Fig. 8.8 を参照されたい。Fig. 8.8 中の ζ_p は、 $S_p(l) \sim l^{\zeta_p}$ で定義される指数である。この図より、 ζ_p が $p/3$ からずれていることを読み取ることが出来る。このことは、上で用いた仮定のどこかが間違っていたことを意味している。現在のところ、問題があるのは (259) の仮定、すなわち自己相似性であると考えられている。乱流の間欠性 (自己相似性が成り立たないこと) を理論に取り入れるために、様々な試みが提案されて来た。しかし未だ決定的な理解は得られていない。その要因となっているのが、高次モーメントを実験で測定することの困難さである。高次モーメントは非典型的な時系列の測定から得られる。従ってその測定は次数が上がれば上がる程困難になるのである。

我々の問題設定 (1.2 節) に戻ろう。我々の問題設定は、時系列の統計で定義される大偏差関数を、系の応答から測定する一般的な方法を探すことであった。ここで、大偏差関数をルジャンドル変換すれば、高次キュムラント、そして高次モーメントを得ることが出来る

A.2 生体系における非典型的な時系列の測定

71

ことを思い出そう。以上により、我々の問題設定は将来的に、乱流の間欠的ゆらぎの測定に役立つことが期待される。

A.2 生体系における非典型的な時系列の測定

細胞間の物質のやり取りを考えてみよう。全ての細胞は、原核細胞と真核細胞に分けられる。後者の方が複雑で、大きさも大きい。前者は大きさが小さいため、ブラウン運動（拡散）で物質のやり取りを行うことが出来るが、しかし一方で後者は、その大きさのためにそれを行うことが出来ない。（我々の体は真核細胞で出来ていることを考えると、これは他人事ではない。）真核細胞間で物質のやり取りをするためには、拡散をある方向に制御し、非典型的な時系列を作り出さなければならないわけだが、実際には、分子モーターがそれを担っている。このように、生体系における興味ある現象には、その小ささのため、必ずブラウン運動が関係する。また、生体系を構成する要素の数は非常に大きいため（人間の細胞は約 60 兆個もある！）、非典型的な時系列が重要な役割を果たす現象も多々あるだろう。我々の問題設定は生体系の解析にも将来的に役立つと期待している。

A.3 ガラスに対する自由エネルギーランドスケープ理論における自由エネルギーの測定

ガラスを定性的に理解する理論として、自由エネルギーランドスケープという理論がある [73]。この理論では、系を構成する粒子の配置に対して自由エネルギーを考え、その自由エネルギーが極小値を無数に持つことを仮定する。そして、その無数の極小の一つに系が引っかかってしまった状態がガラス状態であると考えるのである。この理論によって、ガラスの様々な性質、遅い運動や比熱の急激な変化などが定性的に理解される [74]。ところが、この理論はその定量化が非常に難しいことでも知られている。例えばその自由エネルギーを実際に測定することは未だなされていない。現在、この自由エネルギーの極小は協調的再配置領域 (CRR) という考えによって理解されている。これは、系の局所的な配置の変化によって自由エネルギーの極小が作られるというものである。ガラス転移点近傍では、この局所的な配置の変化が、まさに非典型的な時系列に相当しているだろう。我々の問題設定は、系の非線形の応答を見ることで、その時系列で定義される大偏差関数を測定することであった。従ってガラス転移点近傍での非線形応答を見ることで、そこから自由エネルギーを測定する方法を得る研究にも将来的につながって行くと期待している。

A.4 実験室における進化の検証

進化の問題は、おそらく、我々が強く興味を持っているにも関わらず、実験で検証することの出来ない問題の最たるものの一つであろう。なぜならば、進化の時間スケールは、我々の寿命をはるかに超えてしまっているからである。今、進化を記述するモデルを考え、それを人工的に実験室で再現したとしよう。そしてもしも、このモデルにおけるある物理量のゆらぎが、進化の実験的検証につながる量になっていたとしよう。すると、我々の問題設定は、ここでも役に立つと期待される。(そのモデルを得るまでの道のりが、長く険しいものだったとしても...)

参考文献

- [1] 戸田盛和, 久保亮五, 斎藤信彦, 橋爪夏樹, 『統計物理学』(岩波講座 現代物理学の基礎 第2版 第5巻), 岩波書店 (1978).
- [2] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2401 (1993).
- [3] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2694 (1995).
- [4] J. Kurchan, *J. Phys. A* **31**, 3719 (1998).
- [5] C. Maes, *J. Stat. Phys.* **95**, 367 (1999).
- [6] G. E. Crooks, *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [7] J. L. Lebowitz and H. Spohn, *J. Stat. Phys.* **95**, 333 (1999).
- [8] 大偏差関数とその応用を平易に解説したレビュー論文として, H. Touchette, *Phys. Rep.* **478**, 1 (2009) が挙げられる.
- [9] 様々な導出方法がある [1]. 特に, 現代的で簡単な方法として, (5) のゆらぎ定理を用いる方法 [7] が挙げられる.
- [10] 詳細は, C. Jarzynski, *J. Stat. Phys.* **98**, 77 (2000) を参照. そこでは (4) と異なる表現のゆらぎ定理, 詳細ゆらぎ定理 (detailed fluctuation theorem) を導出している. その詳細ゆらぎ定理を, 熱浴も含めた全系でエネルギーが保存していることを用いて少しだけ書き直せば, (4) が得られる.
- [11] TFT と SSFT の違いを明示的に指摘した文献として, 例えば, E. G. D. Cohen and G. Gallavotti, *J. Stat. Phys.* **96**, 1343 (1999) が挙げられる.
- [12] 例えば, 田崎晴明, 『熱力学=現代的な視点から』(新物理学シリーズ 32), 培風館 (2000) の付録 H を参照.

- [13] ただし, 凸関数ではない大偏差関数が与えられたときは, 大偏差関数とキュムラント母関数は等価な情報を持たない. 例えば, 文献 [14] の 4.4 節参照.
- [14] H. Touchette, Phys. Rep. **478**, 1, (2009).
- [15] T. Nemoto and S.-I. Sasa, Phys. Rev. E **83**, 030105(R) (2011).
- [16] T. Nemoto and S.-I. Sasa, Phys. Rev. E **84**, 061113 (2011).
- [17] 例えば, C. Kipnis and C. Landim, *Scaling Limits of Interacting Particle Systems* (Springer, New York, 1999) の付録を参照.
- [18] 田崎晴明, 『数学: 物理を学び楽しむために』. 田崎氏が無料で配布している物理数学の教科書. 以下の URL からダウンロードすることが出来る.

<http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/mathbook/>

- [19] E. Seneta, *Non-Negative Matrices and Markov Chains, 2nd ed.* (Springer, New York, 2006).
- [20] K. Sekimoto, *Stochastic Energetics (Lecture Notes in Physics)* (Springer, Berlin, 2010).
- [21] K. Hayashi and S.-I. Sasa, Physica A **370**, 407 (2006).
- [22] $f_{i,\pm}(a_i, a_{i+1})$ の遷移が起きているときの全体系のエントロピー変化は, (i) i 番目の部分系のエントロピー変化

$$s(a_i \mp 1) - s(a_i),$$

(ii) $i + 1$ 番目の部分系のエントロピー変化

$$s(a_{i+1} \pm 1) - s(a_{i+1}),$$

及び (iii) i 番目と $i + 1$ 番目の部分系と接触している熱浴のエントロピー変化

$$-e(a_i \mp 1) + e(a_i) - e(a_{i+1} \pm 1) + e(a_{i+1})$$

の 3 つの寄与の和からなる. これらの和を, ヘルムホルツ自由エネルギー $f(a) = e(a) - s(a)$ を用いて書き直せば, $f_{i,\pm}(a_i, a_{i+1})$ の表式が得られる.

- [23] A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. **24**, 156 (1970).
- [24] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and Steven Chu, Opt. Lett. **11**, 288 (1986).
- [25] L. P. Faucheux, G. Stolovitzky, and A. Libchaber, Phys. Rev. E, **51**, 5240 (1995).
- [26] V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert, C. Bechinger, Phys. Rev. Lett. **98**, 210601 (2007).

- [27] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Chetrite, and K. Gawędzki, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 040601 (2009).
- [28] S. Toyabe, T. Okamoto, T. Watanabe-Nakayama, H. Taketani, S. Kudo, and E. Muneyuki, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 198103 (2010).
- [29] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry, and the Natural Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [30] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [31] C. H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Edition* (Wiley, New York, 1985).
- [32] M. D. Donsker and S. R. Varadhan, *Commun. Pure Appl. Math.* **28**, 1 (1975).
- [33] C. Maes and K. Netočný, *J. Math. Phys.* **48**, 053306 (2007).
- [34] J. P. Garrahan, R. L. Jack, V. Lecomte, E. Pitard, K. van Duijvendijk, and F. van Wijland, *J. Phys. A* **42**, 075007 (2009).
- [35] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants, *J. Stat. Phys.* **137**, 1094 (2009).
- [36] C. Maes との私的な議論.
- [37] T. Bodineau and B. Derrida, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 180601 (2004).
- [38] T. Bodineau and B. Derrida, *J. Stat. Phys.* **123**, 277 (2006).
- [39] T. Bodineau and B. Derrida, *C. R. Physique* **8**, 540 (2007).
- [40] B. Derrida, *J. Stat. Mech.* (2007) P07023.
- [41] L. Bertini, A. De Sole, D. Gabrielli, G. Jona-Lasinio, and C. Landim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 030601 (2005).
- [42] L. Bertini, A. De Sole, D. Gabrielli, G. Jona-Lasinio, and C. Landim, *J. Stat. Phys.* **123**, 237 (2006).
- [43] T. Bodineau and B. Derrida, *Phys. Rev. E* **72**, 066110 (2005).
- [44] C. Appert-Rolland, B. Derrida, V. Lecomte, and F. van Wijland, *Phys. Rev. E* **78**, 021122 (2008).
- [45] A. Imparato, V. Lecomte, and F. van Wijland, *Phys. Rev. E* **80**, 011131 (2009).
- [46] D. S. Dean, *J. Phys. A* **29**, L613 (1996).
- [47] T. Bodineau, B. Derrida, and J. L. Lebowitz, *J. Stat. Phys.* **131**, 821 (2008).
- [48] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 010602 (2001).
- [49] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, *Phys. Rev. E* **65**, 031104 (2002).

- [50] K. Hayashi and S.-i. Sasa, Phys. Rev. E **69**, 066119 (2004).
- [51] (140) や (141) の変分原理の表現より, 被変分関数を最大にする力 $u_h(x)$ が, $h = 0$ のときには 0 になることが分かる.
- [52] ごく最近, 一般の連続時間マルコフ過程においてエントロピー生成を考えることで, この制限を外せることが分かった. D. Andrieux, AriXiv:1201.1232 の式 (10) において, 連続時間マルコフ過程の極限を考えれば, エントロピー生成に対する制限を外した変分原理が得られる.
- [53] M. Kardar, G. Parisi, Y C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **56**, 891 (1986).
- [54] J. P. Bouchaud, M. Mèzard, G. Parisi, Phys. Rev. E **52**, 3656 (1995).
- [55] 笹本智弘, 『1次元非対称単純排他過程の厳密解 (講義ノート)』, 物性研究, **79 (6)**, 881-925 (2003).
- [56] K. Johansson, Comm. Math. Phys. **209**, 437 (2000).
- [57] Y. Oono and M. Paniconi, Prog. Theor. Phys. Suppl. **130**, 29 (1998).
- [58] T. Hatano and S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2001).
- [59] S.-i. Sasa and H. Tasaki, J. Stat. Phys. **125**, 125 (2006).
- [60] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, and H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **100**, 230602 (2008).
- [61] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, and H. Tasaki, J. Stat. Phys. **142**, 127 (2011).
- [62] K. Saito and H. Tasaki, J. Stat. Phys. **145**, 1275 (2011).
- [63] R. Jack and P. Sollich, Prog. Theor. Phys. Supp. **184**, 304 (2010).
- [64] R. van Zon and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **91**, 110601 (2003).
- [65] R. van Zon and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. E **69**, 056121 (2004).
- [66] 出版準備中の論文.
- [67] O. Reynolds, Phil. Trans. Roy. Soc. **174**, 935 (1883).
- [68] 巽友正, 『流体力学』 (新物理学シリーズ 21), 培風館 (1982).
- [69] A. N. Komlogorov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **30**, 301 (1941).
- [70] これは, エネルギースペクトルで表したときのコルモゴロフの-5/3 則と同じである.
- [71] U. Frisch, *Turbulence: The Legacy of A. N. Kolmogorov*, (Cambridge University, Cambridge, England, 1995).
- [72] まず (259) より, 2つの任意の実数 λ_1, λ_2 に対して

$$f(\lambda_1\lambda_2) = f(\lambda_1)f(\lambda_2)$$

が成り立たなければならないことが分かる. 次に, この式において $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = 1 + \epsilon/\lambda$ と置き, 両辺の \log をとって ϵ で割れば次式を得る.

$$\frac{\log f(\lambda + \epsilon) - \log f(\lambda)}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \log f\left(1 + \frac{\epsilon}{\lambda}\right).$$

よって, $\log f(1) = 0$ を用いて右辺を 1 の周りでテイラー展開し, $\epsilon \rightarrow 0$ の極限を考えれば次の微分方程式を得る.

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \log f(\lambda) = \frac{h}{\lambda}.$$

ただし $h \equiv \lim_{\lambda \rightarrow 1} (\partial/\partial \lambda) \log f(\lambda)$ と定義した. 従って, $f(1) = 1$ を用いてこの微分方程式を解けば, $f(\lambda) = \lambda^h$ を得る.

[73] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature (London)* **410**, 259 (2001).

[74] 吉森明, 『ガラスと自由エネルギー (非線形数理 冬の学校, 講義ノート)』, *物性研究*, **84(1)**, 59-78 (2005).