Stochastic Thermodynamics

I. Basic Framework

八木俊輔

August 13, 2024

目次

目次

自己紹介

名前 八木俊輔

所属 理学部化学科３年

目次

参考文献

1. Naoto Shiraishi,「An Introduction to Stochastic Thermodynamics from Basic to Advanced」(Springer)
2. 斎藤圭司,「ゆらぐ系の熱力学」(SGC ライブラリ)
3. 沙川貴大,「非平衡統計力学」(共立出版)
4. ランダウ，リフシッツ,「統計物理学」(岩波書店)
5. 畠山哲央，姫岡優介,「システム生物学入門」(講談社)
6. Hal Tasaki,「A Modern Introduction to Nonequilibrium Statistical Mechanics」
7. 鳥谷部祥一,「生物物理学」(日本評論社)

目次

Aims of Stochastic Thermodynamics

aaa

Notation

- $\langle A \rangle$ ブラケットは確率変数のアンサンブル平均を表す．
- $\hat{A}$ ハットをつけた物理量は確率変数を表す．逆に，つけていない物理量はアンサンブル平均をとったものを表す．$A := \langle A \rangle$
- $\mathcal{A}$ カリグラフィーは時間積分を行ったものを表す．$\mathcal{J} = \int_0^\tau dt J(t)$

目次

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

マルコフ過程とは確率過程の class のひとつで，粗く述べると，ある時刻のおける系の状態が直前の状態によってのみ決定されるような過程である．簡単のため，ここでは離散時間の場合のみ述べる．

系の状態が N 回変化することで，$N+1$ つの状態をとることを考える．サイコロであれば，振った回数が $N+1$ である．それを時系列に沿って，左からつぎのように並べよう．

$$(w^0, w^1, \cdots, w^N) \tag{1}$$

なお，慣例に従って，初期状態を w^0 とし，左から，i 番目の状態と呼ぶことにする．また，このような数列を trajectory と呼ぶことがある．

さらに，$N-1$ 番目から N 番目の状態への遷移を，N 番目の遷移と呼ぶことにする．

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

n 番目の状態に関する確率分布は，一般に他の状態の影響を受けるため，つぎのように書かれる．

$$P(w^n|w^{n-1}, w^{n-2}, \cdots, w^0) \tag{2}$$

しかし，ある特別な場合においては

$$P(w^n|w^{n-1}, w^{n-2}, \cdots, w^0) = P(w^n|w^{n-1}) \tag{3}$$

が成り立ち，このような確率過程をマルコフ過程と呼ぶ．
特に，離散時間に関するマルコフ過程をマルコフ連鎖（Markov Chein）と呼ぶことがある．

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

マルコフ連鎖を考え，そのときに実現されうる状態を

$$w_1, w_2, \cdots, w_M \tag{4}$$

とラベルしておく．なお，簡単のため

$$1, 2, \cdots, M \tag{5}$$

と書くこともある．
先ほどの w は上付き数字だった w^n のに対し，今回は下付き数字 w_n であることで区別をすることに注意せよ．サイコロで例えると，前者はサイコロを振る回数であり，後者はサイコロの出る目の数に対応する．

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

ここで遷移行列（Transition probability matrix）というものを導入する．
ある行列 T がつぎの２つを満たすとき，T を遷移行列（Transition probability matrix）と呼ぶ．

- $T_{ij} \geqslant 0$ for all i, j
- 全ての（縦の）列について和をとると１になる．すなわち $\sum_i T_{ij} = 1$

遷移行列の要素 T_{ij} は状態が $j \to i$ になる確率を表す．

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

２つの条件は確率分布 $\mathbf{p}$ を well-defined にするために必要である．１番目の条件

$$T_{ij} \geqslant 0 \quad \text{for all } i, j \tag{6}$$

は p_i を負にしないために必要である．２番目の条件は，常に $\sum_i p_i = 1$ を保つために必要である．なぜならば

$$\sum_j p_j^n = \sum_{i,j} T_{ji} p_i^{n-1} = \sum_i p_i^{n-1} \left(\sum_j T_{ji} \right) \tag{7}$$

であり，$\sum_j p_j^n = 1$ を仮定すれば，２番目の条件が導かれる．

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

n 番目の状態に関する確率分布を $\mathbf{p}^n$ とする．マルコフ連鎖において，確率分布の時間発展は，つぎのように与えられる．

$$p_j^n = \sum_i T_{ji} p_i^{n-1} \tag{8}$$

もちろん次のように書くこともできる．

$$\mathbf{p}^n = T\mathbf{p}^{n-1} \tag{9}$$

Markov Process and Discrete-Time Markov Chein

遷移行列が時間依存する場合もある．その場合は，n 番目の遷移[1] の遷移行列について

$$T^n \tag{10}$$

と書くことにする．また，条件付き確率のようにかくこともできる．

$$T_{ij}^n = P((w_i, n)|(w_j, n-1)) \tag{11}$$

[1] $n-1 \to n$

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

ここからは離散状態の連続した時間の発展をみる．これを Markov jump process と呼ぶ．当分の間は Markov jump process を扱う．これは Markov chains では，あまり本質的でない数学的な配慮が必要になるためである．
Markov jump process は Markov chains の短時間極限をとることで得られる．なお，よりフォーマルな定式化は後ほど行う．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

時間 $0 \leqslant t \leqslant \tau$ における確率過程を考える．これを時間幅 Δt で N 等分する．すなわち $N\Delta t = \tau$ となる．このように離散化すれば，Markov chains で扱うことができ，そのときの遷移行列はつぎのようになる．

$$T_{ij}^{n} = \begin{cases} R_{ij}(n\Delta t)\Delta t & i \neq j \\ 1 - \sum_k R_{kj}(n\Delta t)\Delta t & i = j \end{cases} \tag{12}$$

ただし $R_{ij}(t)$ は実数値関数であり，遷移レート行列と呼ばれる．ここで $N\Delta t = \tau$ を保ちながら，$\Delta t \to 0, N \to \infty$ なる極限をとれば，Continuous-time Markov jump Process になる．確率分布の時間発展は，つぎに示す master equation により与えられる．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

つぎの条件を満たす行列 R を遷移レート行列と呼ぶ．[2]

- $R_{ij} \geqslant 0 \quad i \neq j$
- 全ての（縦の）列について和をとると０になる．すなわち $\sum_i R_{ij} = 0$

遷移行列とは異なり，遷移レート行列の対角成分は正とは限らない．このため列についての和が１ではなく，０になる．

この違いは master equation の右辺が確率分布それ自身ではなく，確率分布の時間微分であることによる．

[2]略して遷移行列と呼ぶこともあるが，先の T と混同するので，普通にやめてほしい．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

離散状態に関する連続時間 Markov jump Process を考えたとき，そのときの確率 $p_i(t)$ の時間発展は，つぎの master equation により与えられる．

$$\frac{d}{dt}p_i(t) = \sum_j R_{ij}(t)p_j(t) \tag{13}$$

ここで $R(t)$ は時刻 t における遷移レート行列である．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

遷移レート行列の非対角成分は，時刻 t における単位時間当たりの遷移確率に等しい

$$R_{ji}(t) = P_{i \to j;t} \quad i \neq j \tag{14}$$

また，対角成分の符号を逆にしたもの $-R_{jj}(t)$ は状態 j に関する escape rate と呼ばれる．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

状態 j の escape rate は

$$e_{j,t} := \sum_{i(\neq j)} P_{j\to i;t} \tag{15}$$

と定義される．$e_{j,t} \cdot \Delta t$ は 時刻 t から $t + dt$ において，状態 j から別の状態に遷移する確率を表す．
また，

$$R_{jj} := -e_{j,t} \tag{16}$$

と定義される．
escape rate は系が状態 j に時刻 $t = 0 \to \tau$ で留まり続ける確率を特徴づける．この確率は Staying probability と呼ばれる．

Continuous Time Markov Jump Process on Discrete System

時刻 $t=0\to\tau$ において状態 j に留まり続ける Staying probability は，つぎのように表される．

$$P_{rem}(j;0,\tau)=e^{-\int_0^\tau e_{j,t}dt} \tag{17}$$

証明は [1] p. 22 にある．

Convergence Theorem

ここからは $K \times K$ の遷移レート行列 R を用いて，連続時間マルコフジャンプ過程を考える．
ただし，R は時間に依存しないものとする．
そのための準備として，まずは，行列の連結性[3] ついて説明する．

定義：Connectivity

$i \neq j$ なる任意の $i, j = 1, \cdots, K$ に対して，ある正整数 n があり，$n+1$ 個の数 $i_0, i_1, \cdots, i_n$ がとれて，$i_0 = j, i_n = i$ であり，

$$K_{i_l, i_{l-1}} \neq 0 \tag{18}$$

が $l = 1, 2, \cdots, n$ について成り立つ．

[3]connectivity や irreducible と言ったりする

Convergence Theorem

Connectivity を粗く述べると，全ての状態の要素がある経路によって繋ぐことができる行列である．一般に，$i \neq j$ に対して $R_{ij} \neq 0$ であれば，$j \to i$ の直接の繋がりがあるとみなす．例えば，つぎの行列は connectivity をもつ．

$$A = \begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 & 3 \\ 8 & -5 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & -4 \end{pmatrix} \tag{19}$$

この行列の場合は，非対角成分に注目して，$1 \to 2, 2 \to 3, 3 \to 4, 4 \to 1$ の直接の繋がりがあるとみなせる．
例えば，$i = 4, j = 3$ とした場合は，$n = 1$ で済む．また，$3 \to 2$ の直接の繋がりは無いが，$3 \to 4 \to 1 \to 2$ という経路で繋げることができる．

Convergence Theorem

一方，つぎの行列は Connectivity をもたない．

$$\begin{pmatrix} 4 & 5 & 0 \\ 2 & -4 & 0 \\ 3 & 7 & 6 \end{pmatrix} \tag{20}$$

例えば，$3 \to 1$ の繋がりは，この行列では作れない．

Convergence Theorem

行列を，つぎのような図に示すと分かりやすいかもしれない．

Convergence Theorem

connectivity を仮定すると，つぎのような興味深い定理が導ける．

Existence and uniqueness of stationary distribution

Connectivity をもつ遷移レート行列を考える．このとき，つぎを満たす 正ベクトル [4] $\mathbf{p}$ が，ただひとつ存在する．

$$R\mathbf{p} = \mathbf{0} \tag{21}$$

また，この $\mathbf{p}$ を規格化したものを R に関する定常状態分布と呼び，$\mathbf{p}^{ss}$ とかくことにする．

証明はペロン-フロベニウスの定理によってすることもできるが，ここではより初等的な証明を行う．[5]

[4] 全ての成分が正のベクトル．positive vector のこと．

[5] [1] p. 24 にある．

Convergence Theorem

つぎに，長時間極限をとると，状態は必ず特定の状態に収束することを示す．簡単のため，ここに限っては Discrete time Markov chain によって説明する．
まずは strong connectivity を導入する．

定義：strong connectivity

非負行列[6] T において，つぎを満たす，ある正の整数 m が存在すること．

$$((T)^m)_{i,j} > 0 \quad \text{for all } i, j \tag{22}$$

m 番目の遷移行列 T^m と区別するために，あえて $(T)^m$ と書いている．

[6]全ての成分が負ではない行列のこと．

Convergence Theorem

Convergence theorem (discrete time Markov chain)

strong connectivity をもち，サイズが K の遷移行列 T を考える．任意の（初期）確率分布 $\mathbf{p}^0$ に対して，n 番目の確率分布を，$\mathbf{p}^n := T^n \mathbf{p}^0$ と定めたとき，

$$\lim_{n\to\infty} \mathbf{p}^n = \mathbf{p}^s s \tag{23}$$

が成り立つ．

Convergence Theorem

実は，Continuous time Markov jump Process の場合は，条件が弱くなる．

Convergence theorem (Continuous time Markov jump)

connectivity をもち，サイズが K の遷移レート行列 R を考える．任意の（初期）確率分布 $\mathbf{p}(0)$ に対して，時刻 t の確率分布を，$\mathbf{p}(t) := e^{Rt}\mathbf{p}(0)$ と定めたとき，

$$\lim_{t\to\infty} \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}^s s \tag{24}$$

が成り立つ．

いずれの場合の証明は [1] p. 26 にある．

Formal Introduction of Markov Process

ここからは Markov Process と Markov jump process をフォーマルに，数学の手続きに従って導入する．

目次

stochastic entropy

M 個の事象 $x_1, x_2, \cdots, x_M$ がランダムに起こる場合を考え，そのそれぞれが起こる確率を $P(x_j)$ とする $(j = 1, 2, \cdots, M)$．ここで stochastic entropy というものを，つぎのように定義する．

$$s(x_i) := -\ln P(x_i) \quad for\ i = 1, 2, \cdots, M \tag{25}$$

この量は surprisal とも呼ばれ，x_i が常に起こるとき，すなわち $P(x_i) = 1$ のときは 0 をとる．逆に x_i が起こりにくいとき，すなわち $P(x_i) \ll 1$ のとき，大きい値をとる．

stochastic entropy

$f(p)$ を，ある事象の確率 p についての関数だとする．このとき，つぎの２つの性質を満たす関数 f は一意であり，それは stochastic entropy に定数倍の違いを除いて一致する．

- f が p についての連続関数
- f が加法性をもつ；$f(pq) = f(p) + f(q)$

証明は [1] p. 32 にある．

Shannon Entropy

stochastic entropy を用いて Shannon entropy を定義する．なお簡単のため $P(x_i)$ を p_i と表記する．

$$H(x) = -\sum_j p_j \ln p_j \tag{26}$$

Shannon entropy は事象の予測しにくさを表す．例えばコイントスを考えると，Shannon entropy は

$$H(x) = \frac{1}{2}\ln 2 + \frac{1}{2}\ln 2 \fallingdotseq 0.69 \tag{27}$$

対して，確率 $\frac{1}{3}$ と $\frac{2}{3}$ のときは，先ほどよりも予測しやすくなっており，Shannon entropy は

$$\frac{1}{3}\ln 3 + \frac{2}{3}\ln\frac{3}{2} \fallingdotseq 0.64 \tag{28}$$

小さくなっている．

Shannon Entropy

２事象系を考え，それらが起こる確率を $p, 1-p$ としよう．このときの Shannon entropy は

$$H(p) = -p\ln p - (1-p)\ln(1-p) \tag{29}$$

となり，これは $p = \frac{1}{2}$ のときに最大値をとる．一般に Shannon entropy は，全ての事象が起こる確率が等しいときに最大値をとる．

Shannon Entropy

k

Shannon Entropy

最後に条件付きシャノンエントロピーというものを導入する．

定義：Conditional Shannon entropy

y という状態の下での x のシャノンエントロピーは

$$H(x|y) := -\sum_{i,j} P(x_i, y_j) \ln P(x_i|y_j) \tag{30}$$

ここで $P(x_i|y_j)$ は y_j の下での x_i が起こる条件付き確率である．

Shannon Entropy

後々で必要になる定理を紹介する.

Monotonicity of Shannon entropy by conditionalization

任意の確率変数 X, Y に対して

$$H(X|Y) \leqslant H(X) \tag{31}$$

が成り立つ.

Time-reversal symmetry of equilibrium states

ここでは時間反転に関する用語を整理する．

奇パリティ（parity-odd）　時間反転操作により符号が逆になる（ex. 運動量）

偶パリティ（parity-even）　時間反転操作により符号が不変（ex. 位置）

Time-reversal symmetry of equilibrium states

ここでは変数 w に対して，時間反転操作を行った場合は $\bar{w}$ と書くことにする．例えば系の状態を

$$w = (x, p) \tag{32}$$

と表したとき，時間反転操作を行ったものは

$$\bar{w} = (x, -p) \tag{33}$$

となる．

Time-reversal symmetry of equilibrium states

遷移行列や，経路確率について時間反転を行った場合は，$\dagger$ をつける．また，経路に依存する物理量に対して，時間反転した経路を考えた場合にも $\dagger$ をつける．

$$R^\dagger, \quad A^\dagger \tag{34}$$

Time-reversal symmetry of equilibrium states

平衡状態では，その時間発展を通して状態を変化させない．このことから平衡状態では，特定の時間方向性がないことが想像できる．すなわち，ある時間発展の経路と，それを時間反転させた経路は等確率で起こるように思われる．これを正しく表現し，ここからの理論では要請する．
時間発展 $w_0 \to w_1$ が存在する時，それを時間反転させた時間発展 $\bar{w}_1 \to \bar{w}_0$ は必ず存在する．さらに，ミクロカノニカル分布においては等重率の原理により，２つの状態が現れる確率は等しいことが保証されている．

$$P_{eq}(w_0) = P_{eq}(w_1) \tag{35}$$

以上をまとめると，２つの経路が実現する確率は等しいことが分かる．換言すれば，平衡な系のダイナミックのスナップショットをとった時，その系が前進しているのか，逆に進んでいるのかは区別できないということになる．

Time-reversal symmetry of equilibrium states

以上の考えを確率過程においても要請しよう．[7]

Time-reversal symmetry of equilibrium states

平衡な系において，任意の w, w' についての遷移 $w \to w'$ と，その時間反転されたものは同じ確率で起こる．

$$p^{eq}_{w} P_{w \to w'} = p^{eq}_{\bar{w}'} P^{\dagger}_{\bar{w}' \to \bar{w}} \tag{36}$$

ここで p^{eq} は平衡分布．

[7]物理系における確率過程が，ミクロな決定論的プロセスによって生み出されることを仮定すれば，先の考えは確率過程においても有効である．だが，この仮定は量子系（特に測定を行う場合）においては正しくないことに注意せよ．

Time-reversal symmetry of equilibrium states

escape rate や エネルギーについても同様のことが成り立つ．

$$e_{w,t} = e^{\dagger}_{\bar{w},t} \tag{37}$$

$$E_w = E_{\bar{w}} = E^{\dagger} \tag{38}$$

Entropy Production

Entropy Production(エントロピー生成) σ は注目系と熱浴におけるエントロピー変化の和として定義され，これは経路の不可逆性を定量的に示す．
k 個の熱浴を用意し，そのそれぞれの熱浴の逆温度を $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_k$ とする．系を時刻 $0 \leqslant t \leqslant \tau$ において熱浴を接し，そのときの (average) entropy production はつぎのように定義される．

$$\sigma := \sum_{\nu=1}^{k} \beta_\nu Q_\nu + H(\mathbf{p}(\tau)) - H(\mathbf{p}(0)) \tag{39}$$

ここで Q_ν は ν 番目の熱浴から系に流入した熱の平均で，$H(\cdot)$ は Shannon entropy ，$\mathbf{p}(\cdot)$ は確率分布である．

目次