

熱力学的不確定性関係 (ゆり京)

gami*

2025 年 3 月 30 日

非平衡統計力学の枠組みでは、ゆらぎの定理から、様々な不等式が導出される。例えば、熱力学第二法則は、IFT(積分型ゆらぎの定理) に Jensen の不等式を適用することで導出される。^{*1}

しかし、ゆらぎの定理以外から得られる不等式も存在する。その一つが、熱力学的不確定性関係 (Thermodynamic Uncertainty Relation, TUR) 型の不等式である。^{*2} TUR は、カレントのゆらぎとエントロピー生成との間のトレードオフを示す不等式である。以下のノートでは、定常状態における TUR 及び、KUR と呼ばれる不等式について紹介する。

1 TUR

1.1 準備

1.1.1 記号

まず、経路に対して値を返す量 (path quantity) の記号を定義する。

- $\hat{J}_{ij} = \sum_n (\delta_{\omega_j \rightarrow \omega_i}(\omega^{n-1} \rightarrow \omega^n) - \delta_{\omega_i \rightarrow \omega_j}(\omega^{n-1} \rightarrow \omega^n)) \delta(t - t_n) : j \rightarrow i$ なる確率流
- $\hat{\mathcal{J}}_{ij} = \int_0^\tau dt \hat{J}_{ij}(t) : j \rightarrow i$ なるカレントの積算
- $\hat{J}_d = \sum_{(i,j)} d_{ij} \hat{J}_{ij} : j \rightarrow i$ の物理量のカレントの和
- $\hat{\mathcal{J}}_d = \sum_{(i,j)} d_{ij} \hat{\mathcal{J}}_{ij} : \text{物理量のカレントの積算}$
- d_{ij} : 添え字に対する反対称性 $d_{ij} = -d_{ji}$ を満たす物理量

また、ジャンプに対して値を返す量 (jump quantity) として、対応する記号を定義する。

* Twitter :@gami_physics

*1 Jensen の不等式により、

$$1 = \langle e^{-\sigma} \rangle \geq e^{-\langle \sigma \rangle} \quad (0.1)$$

がいえるため、

$$\langle \sigma \rangle \geq 0 \quad (0.2)$$

が成り立つ。

*2 "TUR 型" と呼んでいるのは、今回紹介する不等式の他にも、似た導出が可能な不等式が存在するためである。

- $J_{ij}(t) = R_{ij}p_j(t) - R_{ji}p_i(t)$
- $\left(\hat{J}_d(t)\right)_{ij} = d_{ij}J_{ij}(t)$
- $J_d(t) = \left\langle (\hat{J}_d(t))_{ij} \right\rangle = \sum_{(i,j)} d_{ij}J_{ij}(t)$

このとき、

$$J_d = \left\langle \hat{J}_d \right\rangle = \left\langle \hat{\hat{J}}_d \right\rangle \quad (1.1)$$

と言える。^{*3}また、これを用いることで、

$$\left\langle \hat{\hat{J}}_d \right\rangle = \int_0^\tau dt \left\langle \hat{\hat{J}}_d \right\rangle = \int_0^\tau dt J_d(t) \quad (1.2)$$

が成り立つ。各ジャンプを足し合わせて経路量を作っていると考えると、期待値が一致するのは自然である。

ex. 熱流

このとき、積算熱流は、 $d_{ij} = E_i - E_j$ とすることで、以下のように定義される：

$$\hat{J}_d = \sum_{(i,j)} (E_i - E_j) \hat{J}_{ij} \quad (1.3)$$

1.1.2 TUR

先に、今回の目標である TUR を紹介する。

Thm. 熱力学的不確定性関係

定常 Markov 過程が局所詳細釣り合い条件を満たすとき、以下の関係が成り立つことが知られている：

$$\frac{\text{Var}(\hat{J}_d)}{\left\langle \hat{J}_d^{\text{ss}} \right\rangle^2} \sigma \geq 2 \quad (1.4)$$

ただし、

$$\text{Var}(\hat{J}_d) = \left\langle \left(\hat{J}_d - \left\langle \hat{J}_d \right\rangle \right)^2 \right\rangle \quad (1.5)$$

である。^a

^a 期待値は経路に対してとっている。

この不等式は、以下の 3 つの性質をまとめて表している。

- カレントの分散を抑えるためには、相応のコスト (エントロピー生成) が必要である。

^{*3} 補足に回す。

- カレントの分散を抑えるためには、カレントの大きさを小さくする必要性がある。
- カレントを大きくするためには、相応のコスト (エントロピー生成) が必要である。

1.1.3 情報論的不等式

TUR の証明には、情報論的不等式である Cramér-Rao の不等式を用いる。まず、Fisher 情報量を定義する。

Def: Fisher 情報量

パラメータ θ をもつ確率分布 $P_\theta(x)$ が与えられたとき、Fisher 情報量 $F(\theta)$ は以下のように定義される:

$$F(\theta) = - \left\langle \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \log P_\theta(x) \right\rangle_\theta = \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \log P_\theta(x) \right)^2 \right\rangle_\theta \quad (1.6)$$

このとき、Fisher 情報量と KL ダイバージェンスは以下のように関係している。

$$D(P_{\theta+d\theta} \| P_\theta) = \frac{1}{2} F(\theta) (d\theta)^2 + O(d\theta^3) \quad (1.7)$$

この表式を見ると、 θ を変化させたとき、KL ダイバージェンスの意味での確率分布の距離がどれほど変化するかを表す量が Fisher 情報量であることがわかる。

$P_\theta(x)$ をパラメータ θ をもつ確率変数 x の確率分布であるとする。また、引数 θ の関数 $f(\theta)$ が与えられていたとする。ここでの目的は、 x を $g(x)$ として測定したとき、 $f(\theta)$ を推定することである。ここで、 $g(x)$ が $f(\theta)$ の不偏推定量であると仮定する。すなわち、

$$f(\theta) = \langle g(x) \rangle \quad (1.8)$$

が成り立つとする。このとき、 $g(x)$ がどれほど正確な推定量なのかの限界を表すのが Cramér-Rao の不等式である。

Thm. 一般化 Cramér-Rao の不等式

$g(x)$ がパラメータ $f(\theta)$ の不偏推定量であるとき、

$$\text{Var}_\theta(g(x)) \geq \frac{(f'(\theta))^2}{F(\theta)} \quad (1.9)$$

が成り立つ。

KL ダイバージェンスの文脈で Cramér-Rao の不等式を見ると、 θ の変化による確率分布間の距離が大きければ大きいほど、推定量の分散は小さくなるということがわかる。直感的には、確率分布同士が似ているよりも、はっきり異なるほうが推定がしやすい (見分けがつきやすい) というこ

である。

Prf.

$$\text{Var}_\theta g(x) F(\theta) = \left(\int dx (g(x) - f(\theta))^2 P_\theta(x) \right) \left(\int dx \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \log P_\theta(x) \right)^2 P_\theta(x) \right) \quad (1.10)$$

$$\geq \left(\int dx (g(x) - f(\theta)) \frac{\partial}{\partial \theta} (\ln P_\theta(x)) P_\theta(x) \right)^2 \quad \because \text{Cauchy-Schwarz の不等式} \quad (1.11)$$

$$= \left(\int dx g(x) \frac{\partial}{\partial \theta} P_\theta(x) - \int dx f(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} P_\theta(x) \right)^2 \quad (1.12)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \int dx g(x) P_\theta(x) \right)^2 \quad \because \text{第二項の積分は規格化条件より } 0 \quad (1.13)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta) \right)^2 \quad \because \text{不偏推定量の仮定より} \quad (1.14)$$

$$(1.15)$$

□

1.2 TUR

Cramér-Rao の不等式を用いて、TUR を導出する。

Thm. 熱力学的不確定性関係

定常 Markov 過程が局所詳細釣り合い条件を満たすとき、以下の関係が成り立つことが知られている：

$$\frac{\text{Var}(\hat{\mathcal{J}}_d)}{\langle \hat{\mathcal{J}}_d^{\text{ss}} \rangle^2} \sigma \geq 2 \quad (1.16)$$

ただし、

$$\text{Var}(\hat{\mathcal{J}}_d) = \left\langle \left(\hat{\mathcal{J}}_d - \langle \hat{\mathcal{J}}_d \rangle \right)^2 \right\rangle \quad (1.17)$$

である。

Prf.

パラメータ θ つきの遷移レートを以下のように定義する。

$$R_{ij}^\theta = R_{ij} e^{\theta Z_{ij}} \quad (i \neq j) \quad (1.18)$$

$$R_{jj}^\theta = - \sum_{i(\neq j)} R_{ij}^\theta e^{\theta Z_{ij}} \quad (1.19)$$

$$(1.20)$$

ただし、

$$Z_{ij} = \frac{R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}}}{R_{ij} p_j^{\text{ss}} + R_{ji} p_i^{\text{ss}}} \quad (1.21)$$

である。この遷移レートで特徴づけられるような経路の確率分布を $P_\theta(\Gamma)$ とする。

一般化 Cramér-Rao の不等式

$$\text{Var}_\theta(g(x)) \geq \frac{(f'(\theta))^2}{F(\theta)} \quad (1.22)$$

において、 $x = \Gamma, g(\Gamma) = \hat{\mathcal{J}}_d, f(\theta) = \langle g(\Gamma) \rangle_\theta^{\text{ss}} = \left\langle \hat{\mathcal{J}}_d \right\rangle_\theta^{\text{ss}}$ としたときの $\theta = 0$ の場合を使う。すなわち、

$$\left(\frac{\partial \langle \hat{\mathcal{J}}_d \rangle_\theta^{\text{ss}}}{\partial \theta} \right)^2 \bigg|_{\theta=0} \leq \text{Var}_0(\hat{\mathcal{J}}_d) F(0) \quad (1.23)$$

を用いる。

Fisher 情報量について

$$\begin{aligned} F(0) &= - \int_0^\tau dt \left[\sum_{i \neq j} R_{ij} p_j(t) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln R_{ij}^\theta \bigg|_{\theta=0} + \sum_j p_j(t) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln e^{R_{jj}^\theta} \bigg|_{\theta=0} \right] \\ &= \int_0^\tau dt \sum_j p_j(t) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \sum_{k(\neq j)} R_{kj} e^{\theta Z_{kj}} \bigg|_{\theta=0} \end{aligned} \quad (1.24)$$

$$\because \text{第一項は微分で消える。第二項について、} R_{jj} = - \sum_{k(\neq j)} R_{kj} \quad (1.25)$$

$$= \int_0^\tau dt \sum_{k \neq j} R_{kj} p_j(t) Z_{kj}^2 \quad \because \text{微分を実行} \quad (1.26)$$

$$= \int_0^\tau dt \langle \hat{Z}^2 \rangle \quad (1.27)$$

と計算できる。^{*4}

^{*4} 最初の等号は後の方に書いてある。

また、

$$\langle \hat{Z}^2 \rangle^{\text{ss}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (Z_{ij}^2 p_j^{\text{ss}} R_{ij} + Z_{ji}^2 p_i^{\text{ss}} R_{ji}) \quad (1.28)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} Z_{ij}^2 (R_{ij} p_j^{\text{ss}} + R_{ji} p_i^{\text{ss}}) \quad (1.29)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{(R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}})^2}{R_{ij} p_j^{\text{ss}} + R_{ji} p_i^{\text{ss}}} \quad (1.30)$$

$$\leq \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} (R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}}) \ln \frac{R_{ij} p_j^{\text{ss}}}{R_{ji} p_i^{\text{ss}}} \right) \quad (1.31)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} R_{ij} p_j^{\text{ss}} \ln \frac{R_{ij} p_j^{\text{ss}}}{R_{ji} p_i^{\text{ss}}} \quad (1.32)$$

$$= \frac{\dot{\sigma}}{2} \quad (1.33)$$

が得られる。ただし、不等号の部分については

$$(a - b) \ln \frac{a}{b} \geq \frac{2(a - b)^2}{a + b} \quad (1.34)$$

を用いた。(補足に回す。)

f について

はじめの状態を、定常状態に取る。(定理の仮定より) このとき、 $R_{ij}^\theta = R_{ij}(1 + \theta Z_{ij}) + O(\theta^2)$ であることを用いて、

$$\sum_i R_{ij}^\theta p_j^{\text{ss}} - R_{ji}^\theta p_i^{\text{ss}} \quad (1.35)$$

$$= \sum_i R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}} + \theta (R_{ij} p_j^{\text{ss}} Z_{ij} - R_{ji} p_i^{\text{ss}} Z_{ji}) + O(\theta^2) \quad (1.36)$$

$$= \sum_i R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}} + \theta Z_{ij} (R_{ij} p_j^{\text{ss}} + R_{ji} p_i^{\text{ss}}) + O(\theta^2) \quad (1.37)$$

$$= \sum_i R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}} + \theta (R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}}) + O(\theta^2) \quad (1.38)$$

$$= O(\theta^2) \quad \because \text{定常分布} \quad (1.39)$$

となる。したがって、 θ 系の定常状態は、 $O(\theta)$ までの近似で、 $\theta = 0$ の定常状態と一致する。このときの定常カレントは、

$$(\hat{J}_{ij})_\theta^{\text{ss}} := R_{ij}^\theta p_j^{\text{ss}} - R_{ji}^\theta p_i^{\text{ss}} = O(\theta^2) \quad (1.40)$$

と書くことができる。したがって、

$$\left. \frac{\partial (J_{ij})_{\theta}^{\text{ss}}}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} \quad (1.41)$$

$$= \left. \frac{\partial}{\partial \theta} (R_{ij}^{\theta} p_j^{\text{ss}} - R_{ji}^{\theta} p_i^{\text{ss}}) \right|_{\theta=0} \quad (1.42)$$

$$= R_{ij} Z_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} Z_{ji} p_i^{\text{ss}} \quad (1.43)$$

$$= Z_{ij} (R_{ij} p_j^{\text{ss}} + R_{ji} p_i^{\text{ss}}) \quad (1.44)$$

$$= R_{ij} p_j^{\text{ss}} - R_{ji} p_i^{\text{ss}} \quad (1.45)$$

$$= J_{ij}^{\text{ss}} \quad (1.46)$$

となる。したがって、

$$\left. \frac{\partial (J_{ij})_{\theta}^{\text{ss}}}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} = J_{ij}^{\text{ss}} \quad (1.47)$$

である。両辺 d_{ij} をかけて和を取ることで、

$$\sum_{(i,j)} \left. \frac{\partial}{\partial \theta} (d_{ij} J_{ij})_{\theta}^{\text{ss}} \right|_{\theta=0} = \sum_{(i,j)} d_{ij} J_{ij}^{\text{ss}} \quad (1.48)$$

が成り立つ。すなわち、

$$\left. \frac{\partial}{\partial \theta} \langle \hat{J}_d \rangle_{\theta}^{\text{ss}} \right|_{\theta=0} = \langle \hat{J}_d \rangle_0^{\text{ss}} \quad (1.49)$$

が成り立つ。両辺時間について積分することにより、

$$\left. \frac{\partial}{\partial \theta} \langle \hat{J}_d \rangle_{\theta}^{\text{ss}} \right|_{\theta=0} = \langle \hat{J}_d \rangle_0^{\text{ss}} \quad (1.50)$$

が成り立つ。

以上の関係式を用いて、式 (1.23) を評価すると、

$$\left(\langle \hat{J}_d \rangle_0^{\text{ss}} \right)^2 \leq \left(\left. \frac{\partial \langle \hat{J}_d \rangle_{\theta}^{\text{ss}}}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} \right)^2 \leq \text{Var}_0(\hat{J}_d) \int_0^{\tau} dt \langle \hat{Z}^2 \rangle \leq \frac{\sigma}{2} \text{Var}_0(\hat{J}_d) \quad (1.51)$$

が得られる。したがって、

$$\frac{\text{Var}(\hat{J}_d)}{\left(\langle \hat{J}_d \rangle_0^{\text{ss}} \right)^2} \sigma \geq 2 \quad (1.52)$$

が成り立つ。 \square

2 KUR

TUR 型の別の不等式として、KUR(Kinetic Uncertainty Relation) がある。まず、記号を準備する。

Def.Activity

状態の組 (i,j) に対する activity は、

$$\hat{A}_{ij} := \frac{1}{\tau} \sum_n (\delta_{w_j \rightarrow w_i}(w^{n-1} \rightarrow w^n) + \delta_{w_i \rightarrow w_j}(w^{n-1} \rightarrow w^n)) \quad (2.1)$$

で定義される。また、系全体の activity は、

$$\hat{A} := \sum_{(i,j)} \hat{A}_{ij} \quad (2.2)$$

で定義される。

activity は、二つの状態間の遷移の活発さを表す量である。

記号

- \hat{X} : jump quantity(jump に対して値を返すような物理量のこと、値 X_{ij} を返す)
- $\hat{\hat{X}} := \sum_n X_{ij}(\delta_{\omega_j \rightarrow \omega_i}(\omega^{n-1} \rightarrow \omega^n))\delta(t - t_n)$: jump quantity に対応する path quantity
このとき、 $\langle \langle \hat{\hat{X}} \rangle \rangle = \langle \hat{X} \rangle$ が成立する。
- $\hat{\hat{\mathcal{X}}} := \int_0^\tau dt \hat{\hat{X}}(t) = \sum_{ij} \sum_n X_{ij}(\delta_{\omega_j \rightarrow \omega_i}(\omega^{n-1} \rightarrow \omega^n))$: jump quantity の積算
- $A_{ij}(t) := \langle \hat{A}_{ij} \rangle_t = R_{ji}p_i^{\text{ss}}(t) + R_{ij}p_j^{\text{ss}}(t)$: 平均 activity
- $\mathcal{A} := \int_0^\tau dt A(t) := \int dt \sum_{i \neq j} R_{ij}p_j(t)$: 系の積算 activity

$$\langle \hat{1} \rangle = \mathcal{A} := \int_0^\tau dt A(t) := \int dt \sum_{i \neq j} R_{ij}p_j(t). \quad (2.3)$$

Thm.Kinetic uncertainty relation

jump quantity X に対して、 $\hat{\mathcal{X}}$ のゆらぎは以下のように抑えられる。

$$\frac{\text{Var } \hat{\mathcal{X}}}{(\tau X(\tau))^2} \mathcal{A} \geq 1 \quad (2.4)$$

要するに、ジャンプ回数が多ければ多いほど、ジャンプ量のゆらぎは小さくなるということである。

Prf.*5

θ — 遷移レートを以下のように定義する。

$$R_{ij}^\theta = R_{ij}e^\theta \quad (i \neq j) \quad (2.5)$$

$$R_{jj}^\theta = - \sum_{i(\neq j)} R_{ij}^\theta e^\theta \quad (2.6)$$

$$(2.7)$$

Cramér-Rao の不等式を用いる。すなわち、

$$\left(\frac{\partial \langle \hat{\mathcal{X}}_d \rangle_\theta}{\partial \theta} \right)^2 \bigg|_{\theta=0} \leq \text{Var}_0(\hat{\mathcal{X}}) F(0) \quad (2.8)$$

を用いる。

Fisher 情報量について

$$F(0) = \int_0^\tau dt \sum_{i \neq j} R_{ij} p_j(t) = \mathcal{A} \quad \because (1.26) \text{ で } Z = 1 \text{ とした。} \quad (2.9)$$

$\langle \hat{\mathcal{X}} \rangle_\theta$ について
 θ 系の時間発展は、

$$\frac{\partial p_i^\theta(t)}{\partial t} = \sum_j R_{ij}^\theta p_j^\theta(t) \quad (2.10)$$

$$= e^\theta \sum_j R_{ij} p_j^\theta(t) \quad (2.11)$$

となる。この式から、

$$p_i^\theta(t) = p_i(e^\theta t) \quad (2.12)$$

となっていることがわかる。(タイムスケールの変換)。これを用いると、

$$\frac{\partial \langle \hat{\mathcal{X}} \rangle_\theta}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\tau dt \sum_{i \neq j} R_{ij}^\theta X_{ij} p_j^\theta(t) \quad (2.13)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\tau dt e^\theta \sum_{i \neq j} R_{ij} X_{ij} p_j(e^\theta t) \quad (2.14)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{e^\theta \tau} dt \sum_{i \neq j} R_{ij} X_{ij} p_j(t) \quad (2.15)$$

$$\xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \tau \langle \hat{X}(\tau) \rangle \quad (2.16)$$

*5 多分時間が足りないので当日は追わない。

となる。

以上の結果と Cramér-Rao の不等式を用いると、

$$(\tau \langle \hat{X}(\tau) \rangle)^2 \leq \text{Var}_0(\hat{\mathcal{X}}) \mathcal{A} \quad (2.17)$$

となる。これより、

$$\frac{\text{Var}(\hat{\mathcal{X}})}{(\tau \langle \hat{X}(\tau) \rangle)^2} \mathcal{A} \geq 1 \quad (2.18)$$

が成り立つことがわかる。

□

3 補足

3.1 物理量の定義

3.1.1 物理量の分類

ゆらぐ系の熱力学においては、基本的に以下の三種類の物理量が考えられる。

Def.state quantity/jump quantity/path quantity

state quantity \hat{f} は、状態 j に対して、値 f_j をとる物理量である。また、この期待値は、

$$\langle \hat{f} \rangle_{\mathbf{p}} = \sum_j f_j p_j \quad (3.1)$$

で定義される。

jump quantity \hat{g} は、状態 j から状態 k に遷移するとき、値 $g_{j \rightarrow k}$ をとる物理量である。また、この期待値は、

$$\langle \hat{g} \rangle_{\mathbf{p}, R} = \sum_{j \neq k} R_{kj} p_j g_{j \rightarrow k} \quad (3.2)$$

で定義される。

path quantity \hat{F} は、経路 Γ に対して、値 $F(\Gamma)$ をとる物理量である。また、この期待値は、

$$\langle \langle \hat{F} \rangle \rangle_{\Gamma} = \int d\Gamma P(\Gamma) F(\Gamma) \quad (3.3)$$

で定義される。

3.1.2 物理量の関係

素朴には、各 state/jump quantity を経路にわたって足し合わせることで、対応する path quantity が定義できそうなものである。以下では、その素朴な定義が正しいことと、更にそれぞれの期待値が一致することを示す。

state quantity と path quantity の関係

時間に依存する state quantity $\hat{f}(t)$ について、対応する path quantity を考えることができる。対

応する path quantity $\hat{f}(t)$ は、経路 Γ に対して、値

$$f(\Gamma, t) = f_{\Gamma(t)} = \sum_{m=0}^n f_{j_m}(t) \chi[t \in [t_m, t_{m+1}]] \quad (3.4)$$

をとる物理量である。このとき、以下が成り立つ。

Prop.state quantity と path quantity の関係

state quantity $\hat{f}(t)$ と対応する path quantity $\hat{f}(t)$ について、以下が成り立つ。

$$\langle \hat{f}(t) \rangle_{\mathbf{p}(t)} = \left\langle \left\langle \hat{f}(t) \right\rangle \right\rangle_{\Gamma} \quad (3.5)$$

Prf.

今回は使わないので略。

□

jump quantity と path quantity の関係

時間に依存する jump quantity $\hat{g}(t)$ について、対応する path quantity を考えることができる。

対応する path quantity $\hat{g}(t)$ は、経路 Γ に対して、値

$$g(\Gamma, t) = \sum_{m=1}^n g_{j_{m-1} \rightarrow j_m}(t) \delta(t - t_m) \quad (3.6)$$

をとる物理量である。このとき、以下が成り立つ。

Prop.jump quantity と path quantity の関係

jump quantity $\hat{g}(t)$ と対応する path quantity $\hat{g}(t)$ について、以下が成り立つ。

$$\langle \hat{g}(t) \rangle_{\mathbf{p}(t), R(t)} = \left\langle \left\langle \hat{g}(t) \right\rangle \right\rangle_{\Gamma} \quad (3.7)$$

Prf.

離散のほうがやりやすいので、離散の場合を考える。右辺は以下のように書ける。

$$\int d\Gamma P(\Gamma) \sum_{m=1}^n g_{j_{m-1} \rightarrow j_m}(t) \delta_{t, t_m} = \sum_{j_0, \dots, j_N} \prod_{n=1}^N T^{j^n j^{n-1}} p_{j^0}^0 \sum_{m=1}^n g_{j_{m-1} \rightarrow j_m}(t_m) \quad (3.8)$$

一番最後の Σ について考える。和の k 番目の項について、

$$(\text{第 } k \text{ 項}) = \sum_{j_0, \dots, j_N} \prod_{n=1}^N T^{j^n j^{n-1}} p_{j^0}^0 g_{j_{k-1} \rightarrow j_k}(t_k) \quad (3.9)$$

(j^0 から j^{k-2} まで計算して、)

$$= \sum_{j_{k-1}, j_k, \dots, j_N} \prod_{n=k-1}^N T^{j^n j^{n-1}} p_{j_{k-1}}^{k-1} g_{j_{k-1} \rightarrow j_k}(t_k) \quad (3.10)$$

(j^{k+1} から j^N まで計算すると、規格化条件より)

$$= \sum_{j_{k-1}, j_k} T^{j^k j^{k-1}} p_{j_{k-1}}^{k-1} g_{j_{k-1} \rightarrow j_k}(t_k) \quad (3.11)$$

となる。これを連続極限に持っていくことで、

$$\int d\Gamma P(\Gamma) \sum_{m=1}^n g_{j_{m-1} \rightarrow j_m}(t) \delta_{t, t_m} = \sum_{j \neq k} p_j R_{kj} g_{j \rightarrow k}(t) \quad (3.12)$$

$$= \langle \hat{g}(t) \rangle_{\mathbf{p}(t), R(t)} \quad (3.13)$$

となる。

□

また、path quantity の積分量

$$\hat{G} = \int_0^\tau dt \hat{g}(t) \quad (3.14)$$

は、path に対して値

$$G(\Gamma) = \int_0^\tau dt g(\Gamma, t) = \sum_{m=1}^n g_{j_{m-1} \rightarrow j_m}(t_m) \quad (3.15)$$

をとる物理量である。このとき、以下が成り立つ。

$$\langle \langle \hat{G} \rangle \rangle_\Gamma = \int dt \langle \langle \hat{g}(t) \rangle \rangle_\Gamma = \int dt \langle \hat{g}(t) \rangle_{\mathbf{p}(t), R(t)} \quad (3.16)$$

3.2 TUR の証明で用いた不等式の証明

TUR の証明で用いた不等式を示す。 $1/x$ の凸性から、

$$\ln a - \ln b = \int_b^a \frac{dx}{x} \quad (3.17)$$

$$\geq (a - b) \frac{1}{\frac{a+b}{2}} \quad (3.18)$$

$$= \frac{2(a - b)}{a + b}. \quad (3.19)$$

が言える。TODO: 積分の図を書く。

3.3 $F(0)$ の表式

経路にわたっての期待値を計算するのだが、一旦時間を離散化したほうがわかりやすいので、離散化してマルコフ連鎖として考える。このとき、経路 Γ の実現確率は

$$P_\theta(\Gamma) = \prod_{n=1}^N T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^0}^0 \quad (3.20)$$

と書かれる。このもとで、m-step 目における確率分布は、

$$p_{w_m}^m = \sum_{w_0, \dots, w_{m-1}} \prod_{n=1}^m T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^0}^0 \quad (3.21)$$

と書かれる。これを下に、Fisher 情報量を計算する。

$$\int d\Gamma P(\Gamma) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln P_\theta(\Gamma) = \sum_{w_0, \dots, w_N} \prod_{n=1}^N T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^0}^0 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\sum_{n=1}^N \ln T_{w^n w^{n-1}}^\theta + \ln p_{w^0}^0 \right) \quad (3.22)$$

$$= \sum_{w_0, \dots, w_N} \prod_{n=1}^N T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^0}^0 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\sum_{n=1}^N \ln T_{w^n w^{n-1}}^\theta \right) \quad (3.23)$$

$$(3.24)$$

一番最後の Σ について考える。和の k 番目の項について、

$$(\text{第 } k \text{ 項}) = \sum_{w_0, \dots, w_N} \prod_{n=1}^N T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^0}^0 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln T_{w^k w^{k-1}}^\theta \quad (3.25)$$

(w^0 から w^{k-2} まで計算して、)

$$= \sum_{w_{k-1}, w_k, \dots, w_N} \prod_{n=k-1}^N T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^{k-1}}^{k-1} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln T_{w^k w^{k-1}}^\theta \quad (3.26)$$

(w^{k+1} から w^N まで計算すると、規格化条件より)

$$= \sum_{w_{k-1}, w_k} T_{w^k w^{k-1}}^\theta p_{w^{k-1}}^{k-1} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln T_{w^k w^{k-1}}^\theta \quad (3.27)$$

となる。したがって、

$$F(\theta) = - \sum_{n=1}^N \sum_{w_{n-1}, w_n} T_{w^n w^{n-1}}^\theta p_{w^{n-1}}^{n-1} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln T_{w^n w^{n-1}}^\theta \quad (3.28)$$

となる。これを連続極限に持っていくと、 $w^n = w^{n-1}$ の場合と $w^n \neq w^{n-1}$ の場合に分けて、

$$F(\theta) = - \int dt \left[\sum_{i \neq j} R_{ij} p_j(t) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln R_{ij}^\theta + \sum_j p_j(t) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln e^{R_{jj}^\theta} \right] \quad (3.29)$$

となる。ただし、第二項については、 $T_{ii} = 1 - \sum_{j(\neq i)} R_{ij} \Delta t = 1 + R_{ii} \Delta t$ であることを用いて、

$$(1 + R_{ii} \Delta t) \ln(1 + R_{ii} \Delta t) = (1 + R_{ii} \Delta t) \ln \exp(R_{ii} \Delta t) + O(\Delta t^2) \quad (3.30)$$

$$= (1 + R_{ii} \Delta t) R_{ii} \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (3.31)$$

$$= R_{ii} \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (3.32)$$

$$= \ln e^{R_{ii} \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.33)$$

となることを用いている。

まず、応答係数 $L_{k,\ell}$ は、キュムラント生成関数を使って以下のように書けることに注意しよう。

$$L_{k,\ell} = \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \mu \right|_{\lambda, \mathcal{F}=0} \quad (4.252)$$

ここで、キュムラント生成関数の対称性 (4.251) から、以下のような計算をすることができる。

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \mu \right|_{\lambda, \mathcal{F}=0} &= \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \mu \right|_{\lambda, \mathcal{F}=0} \\ &= - \left. \frac{\partial}{\partial x_k} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\ell} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \right) \mu(\{x_k\}; \{\mathcal{F}_k\}) \right|_{x, \mathcal{F}=0} \end{aligned} \quad (4.253)$$

ここで $x_k = -\lambda_k - \mathcal{F}_k$ である。同じ計算を $L_{\ell,k}$ に対してもすることができる。その結果、以下が結論される。

$$L_{k,\ell} = L_{\ell,k} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{F}_\ell \partial \mathcal{F}_k} \mu \right|_{x, \mathcal{F}=0} = \frac{1}{2T} \int_0^T dt \int_0^T dt' \langle J_k(t) J_\ell(t') \rangle_{\text{eq}} \quad (3.34)$$

式 (4.253) の導出を以下に示す。

まず、変数変換

$$x_k = -\lambda_k - \mathcal{F}_k \quad (3.35)$$

を導入する。このとき、キュムラント生成関数 μ は $\mu(\{x_k\}, \{\mathcal{F}_k\})$ の関数とみなすことができる。

このとき、連鎖律 (chain rule) により次のような関係式が成り立つ：

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_k} = \frac{\partial x_k}{\partial \lambda_k} \frac{\partial}{\partial x_k} = -\frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} = \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial \mathcal{F}_\ell} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} = -\frac{\partial}{\partial x_\ell} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell}. \quad (3.37)$$

よって、以下の変換が得られる：

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \mu = \left(-\frac{\partial}{\partial x_\ell} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial x_k} \mu \right) = -\frac{\partial}{\partial x_k} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\ell} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \right) \mu. \quad (3.38)$$

したがって、式 (4.253) は次のように得られる：

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \mu \right|_{\lambda, \mathcal{F}=0} = - \left. \frac{\partial}{\partial x_k} \left(-\frac{\partial}{\partial x_\ell} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{F}_\ell} \right) \mu(\{x_k\}; \{\mathcal{F}_k\}) \right|_{x, \mathcal{F}=0}. \quad (3.39)$$

参考文献

- [1] Naoto Shiraishi, 『An introduction to stochastic thermodynamics』, Springer, 2023
- [2] 齊藤圭司, 『ゆらぐ系の熱力学』, SGC ライブラリ, 2022