

B4 ゼミ #3

大上由人

2025 年 4 月 26 日

3 確率熱力学

3.1 Shanon エントロピー

3.1.1 Stochastic エントロピー

Def.Stochastic エントロピー

M 個の事象 $\{x_1, x_2, \dots, x_M\}$ があるとき、事象 x_i が起こる確率を p_i とする。このとき、事象 x_i の確率的エントロピーは、

$$s(x_i) = -\ln p_i \quad (3.1)$$

と定義される。

この量は、surprisal と呼ばれ、ある事象がどれほど”驚くべき事象か”を表している。例えば、 $p_i = 1$ のとき、 $s(x_i) = 0$ であるが、これは、事象 x_i が起こることが確定しているので、”驚くべき事象”ではないことがわかる。逆に、非常に確率が小さい事象 x_i が起こるとき、 $s(x_i)$ は非常に大きな値をとる。これは、事象 x_i が起こることは非常に驚くべき事象であることを表している。

Stochastic エントロピーは、以下の要素を満たす。

- 確率分布 p_i について連続関数である。
- 独立な分布 (p, p') に対して、 $s(p'_p) = s(p) + s(p')$ が成立する。

実は、この 2 つの条件を満たす関数は、 $s(p) = -\ln p + C$ の形のみであることが示される。

Thm.

$f(p)$ が、以下の性質を持つとき、その関数形は定数項を除いて、 $-\ln p$ の形に一意に決まる。

- $f(p)$ は、確率分布 p に対して連続関数である。
- $f(p)$ は、独立な分布 (p, p') に対して、 $f(p'_p) = f(p) + f(p')$ が成立する。

Prf.

$a^{n/m} = b$ ($n, m \in \mathbb{N}, m \neq 0, a, b \in \mathbb{R}$) とする。

$$\begin{aligned} f(a) &= f(a^{1/m} \cdot a^{1/m} \cdots a^{1/m}) \\ &= m f(a^{1/m}) && \text{(加法性)} \\ f(b) &= f(a^{n/m}) && \text{(b の定義)} \\ &= n f(a^{1/m}) && \text{(加法性)} \end{aligned}$$

$f(a^{1/m})$ を消去すると、 $f(b) = \frac{n}{m} \cdot f(a)$ となる。

a を Napier 数とし、 $b = x(> 0)$ とおくと、 $\forall x \in \{x \mid \ln x \in \mathbb{Q}\}$ に対して

$$f(x) = f(e) \ln x \quad (3.2)$$

が成り立つ。有理数の集合が実数内で稠密であることと関数 f の連続性から、
 $f(x) \propto -\ln x$ ($x \geq 0$) となる。TODO 精査 □

3.1.2 Shanon エントロピー

Stochastic エントロピーの平均として、Shanon エントロピーが定義される。

Def. Shanon エントロピー

M 個の事象 $\{x_1, x_2, \dots, x_M\}$ があるとき、事象 x_i が起こる確率を p_i とする。このとき、確率変数 x の Shanon エントロピーは、

$$H(x) = - \sum_j p_j \ln p_j \quad (3.3)$$

と定義される。

エントロピーは、事象の不確定性を表す量であるといえる。例えば、二項分布のエントロピーをグラフにすると、以下のようになる。

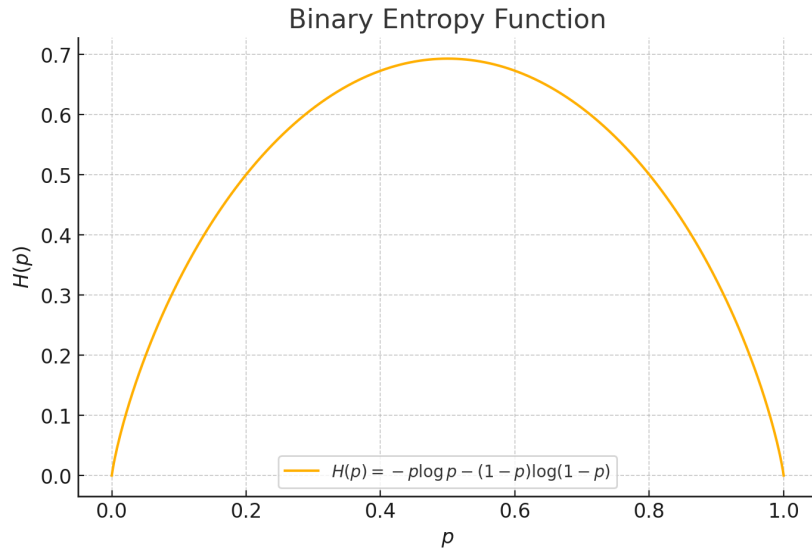


図1 二項分布のエントロピー

このとき、 $p = \frac{1}{2}$ のとき、エントロピーは最大値をとる。例えば、これをコイン投げに例えると、 $p = \frac{1}{2}$ のとき、表と裏が均等に出るので、コインを投げる前に、表が出るか裏が出るかは全くわからない。しかし、 $p \neq \frac{1}{2}$ のとき、コインの出方が偏っているということになり、ある程度どちらが出るか予測できる。とくに、 $p = 0$ または $p = 1$ のとき、エントロピーは0となるが、これは、事象の不確実性が0であることを表している。また、一般の n 変数の確率分布に対しても、分布が一様分布であるとき、エントロピーは最大値をとることが知られている。^{*1}

これまでの、どのような事象が起こりそうかわからない状況を取り扱っていたが、ある程度その情報がわかっていることもある。このような場合は、不確実性を、条件付き Shannon エントロピーによって表すことができる。

Def. 条件付き Shannon エントロピー

事象 y のもとでの事象 x の Shannon エントロピーは、

$$H(x|y) = - \sum_{i,j} P(x_i, y_j) \ln P(x_i|y_j) \quad (3.4)$$

$$= - \sum_j P(y_j) \sum_i P(x_i|y_j) \ln P(x_i|y_j) \quad (3.5)$$

と定義される。ただし、 $P(x_i, y_j)$ は、事象 x_i と y_j の同時分布である。

特徴をつかむために、コイントスの例を再び考えてみる。

^{*1} Lagrange の未定乗数法を用いればすぐに確かめられる。

表 1 コインの確率分布

	表 (Heads)	裏 (Tails)	使用確率
コイン A	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{5}$
コイン B	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$
コイン C	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{5}$

X をコイントスの結果を表す確率変数、 Y をどのコインが選ばれるかを表す確率変数とする。どのコインが選ばれたかわからない状況で、コイントスの結果が表である確率は

$P(\text{Heads}) = P(A)P(\text{Heads}|A) + P(B)P(\text{Heads}|B) + P(C)P(\text{Heads}|C) = \frac{1}{2}$ である。したがって、Shannon エントロピー $H[X] = \ln 2 \simeq 0.6931 \dots$ となる。

一方で、コイン A か B が選ばれたという条件のもとでの Shannon エントロピーは、

$H[X|A] + H[X|B] = \frac{1}{3} \ln 3 + \frac{2}{3} \ln \frac{3}{2} \simeq 0.6365 \dots$ である。コイン C が選ばれたという条件のもとでの Shannon エントロピーは、 $H[X|C] = \ln 2 \simeq 0.6931 \dots$ のままである。以上より、条件付きエントロピー $H[X|Y]$ は以下ようになる。

$$H[X|Y] = P(A)H[X|A] + P(B)H[X|B] + P(C)H[X|C] \quad (3.6)$$

$$= \frac{1}{5} \cdot 0.6365 \dots + \frac{1}{5} \cdot 0.6365 \dots + \frac{3}{5} \cdot 0.6932 \dots \simeq 0.6705 \quad (3.7)$$

このようにどのコインが選ばれるかという情報により、コイントスの結果を表す Shannon エントロピーは減少する。これはコイントスに限らず一般的に成立する。直感的に言えば、何らかの情報を受け取ったとすると Shannon エントロピーは必ず減少する（か変わらない）。

条件付き確率は、条件が付いている分、事象の不確実性が落ちているはずである。実際、以下が成り立つことが知られている。

Thm. 条件付けによる Shannon エントロピーの単調性

任意の確率変数 (x, y) に対して、以下が成り立つ。

$$H(x|y) \leq H(x) \quad (3.8)$$

この証明は、5 章で行う。^{*2}

^{*2} KL ダイバージェンスの正値性より従う。

3.2 熱の定義

3.2.1 平衡状態の時間反転対称性

時間反転操作により、符号が変わるような物理量のことを奇パリティ量と呼び、符号が変わらない物理量のことを偶パリティ量と呼ぶ。例えば、位置 x は偶パリティ量であり、運動量 p は奇パリティ量である。一般に、状態 ω の時間反転した状態のことを $\bar{\omega}$ と表す。例えば、1次元粒子の状態を $\omega = (x, p)$ とすると、時間反転した状態は $\bar{\omega} = (x, -p)$ となる。また、ダイナミクスの時間反転も定義する。例えば、磁場や、回転座標系のように、時間反転対称性の破れる場があれば、その場の符号を反転させる。例えば、 $B \rightarrow -B$ のようにする。時間反転した遷移レートや経路確率をそれぞれ R^\dagger 、 P^\dagger と表すことにする。また、時間反転過程における物理量も A^\dagger と表すことにする。

系が平衡状態にあるとは、時間発展によってその状態が変化しないことを意味するが、これは、マクロな流れが存在しないことを意味する。したがって、平衡状態とは、時間の方向性がない状態といえる。これは、あるトラジェクトリを考えたとき、その時間発展と、その時間反転の時間発展が同じ確率で起こるということを意味する。また、状態遷移 $\omega_0 \rightarrow \omega_1$ が存在すれば、 $\bar{\omega}_1 \rightarrow \bar{\omega}_0$ も存在する。さらに、等重率の原理によると、 $P_{\text{eq}}(\omega_0) = P_{\text{eq}}(\bar{\omega}_1)$ が成り立つ。以上の考察を合わせて、次の要請を課す。

Req. 平衡状態の時間反転対称性

平衡状態において、任意の状態 ω, ω' に対して、以下が成り立つ。

$$p_\omega^{\text{eq}} P_{\omega \rightarrow \omega'} = p_{\omega'}^{\text{eq}} P_{\bar{\omega}' \rightarrow \bar{\omega}}^\dagger \quad (3.9)$$

また、エスケープレートに対しても、時間反転対称性が成り立つ。

Req. エスケープレートの時間反転不変性

escape rate は時間反転に対して不変である。すなわち、

$$e_{\omega, t} = e_{\bar{\omega}, t}^\dagger \quad (3.10)$$

である。

このことは、以下の考察から妥当である：

平衡状態の時間反転対称性の式において、 $\omega = \omega'$ とすると、

$$p_\omega^{\text{eq}} P_{\omega \rightarrow \omega} = p_\omega^{\text{eq}} P_{\bar{\omega} \rightarrow \bar{\omega}}^\dagger \quad (3.11)$$

が得られる。ここで、 p_ω^{eq} について、これがカノニカル分布であることを仮定すると、のちに述べるエネルギーの時間反転対称性から、 $p_\omega^{\text{eq}} = p_{\bar{\omega}}^{\text{eq}}$ が成り立つ。このことを用いると、

$$P_{\omega \rightarrow \omega} = P_{\bar{\omega} \rightarrow \bar{\omega}}^\dagger \quad (3.12)$$

がいえ。これは、エスケープレートの時間反転対称性に他ならない。

また、エネルギーについても時間反転対称性が成り立つ。例えば、運動エネルギーは運動量の二乗の項からなっている。また、ポテンシャルについても、ポテンシャルは位置の関数になっていることから、時間反転に対して不変である。このような考察から、次の要請を課す。

Req. エネルギーの時間反転不変性

エネルギーは時間反転に対して不変である。すなわち、

$$E_{\omega} = E_{\bar{\omega}} = E_{\omega}^{\dagger} \quad (3.13)$$

が成り立つ。

3.2.2 離散状態の系での熱と詳細釣り合い条件

Def. 熱

状態 ω から ω' への遷移において、系が熱浴に放出する熱は以下で定義される:

$$\hat{Q}_{\omega \rightarrow \omega'} = E_{\omega} - E_{\omega'} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{P_{\omega \rightarrow \omega'}}{P_{\omega' \rightarrow \omega}^{\dagger}} \quad (3.14)$$

\therefore (二つ目の等号)

$$E_{\omega} - E_{\omega'} = -\frac{1}{\beta} (\ln p_{\omega}^{\text{eq}} - \ln p_{\omega'}^{\text{eq}}) \quad (3.15)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{p_{\omega}^{\text{eq}}}{p_{\omega'}^{\text{eq}}} \quad (3.16)$$

$$= \frac{1}{\beta} \ln \frac{P_{\omega \rightarrow \omega'}}{P_{\omega' \rightarrow \omega}^{\dagger}} \quad (\because \text{平衡状態の要請}) \quad (3.17)$$

□

系が単一の熱浴に接しており、奇パリティ変数や、時間反転対称性の破れた場がない時を考える。このとき、平衡状態に関する要請は以下のように書き換えられる。

Def. 詳細つり合い条件

遷移レートが詳細つり合い条件を満たすとは、任意の状態 ω, ω' に対して、以下が成り立つことをいう。

$$p_{\omega}^{\text{ss}} P_{\omega \rightarrow \omega'} = p_{\omega'}^{\text{eq}} P_{\omega' \rightarrow \omega} \quad (3.18)$$

ただし、 p_{ω}^{ss} は定常状態における確率分布である。^a

^a 特に、熱浴が 1 つ接触している場合、 $p_{\omega}^{\text{ss}} = p_{\omega}^{\text{eq}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\omega}}$ となる。

要するに、マスター方程式の右辺

$$\sum_{\omega'} (R_{\omega\omega'} p_{\omega'} - R_{\omega'\omega} p_{\omega}) \quad (3.19)$$

の和の各項が 0 になるような条件を課している。特に、定常状態が平衡状態であり、平衡状態がカノニカル分布によって指定されるとき、

$$\frac{R_{\omega\omega'}}{R_{\omega'\omega}} = \exp(-\beta(E_{\omega} - E_{\omega'})) \quad (3.20)$$

と書き直せる。文献によっては、この条件を詳細つり合い条件と呼ぶこともある。

系が複数の熱浴に接しているとする。また、それぞれの熱浴によって引き起こされる遷移が、それぞれの逆温度に対応するような詳細つり合いを満たすとする。このような場合、系は、局所詳細つり合い条件を満たすという。

Def. 局所詳細つり合い条件

系が局所詳細つり合い条件を満たすとは、任意の熱浴 ν (逆温度 β_{ν}) に対して、以下の関係が成り立つことをいう。

$$E_{\omega} - E_{\omega'} = \frac{1}{\beta_{\nu}} \ln \frac{P_{\omega \rightarrow \omega'}^{\nu}}{P_{\omega' \rightarrow \omega}^{\nu}} \quad (3.21)$$

系が時間に依存する制御パラメータによって駆動されているとき、その変化は仕事の形で行われる。 E_{ω}^{λ} を、制御パラメータ λ のもとでの系の状態 ω におけるエネルギーとする。このとき、仕事は以下のように定義される。

Def. 仕事

系の状態が ω であるとする。このとき、系への仕事は制御パラメータ λ がポテンシャルを変化させることによって行われる。単位時間あたりに系が外部へ取り出す仕事の量は、以下で定義される：

$$\hat{W} = - \frac{\partial E_{\omega}^{\lambda(t)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (3.22)$$

このとき、単位時間当たりの平均の仕事の取り出しは、

$$\dot{W} = - \sum_{\omega} \frac{\partial E_{\omega}^{\lambda}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda(t)}{dt} p_{\omega}(t) \quad (3.23)$$

となる。

以上の定義から、平均のレベルでの熱力学第一法則は以下のように書くことができる。

$$W + Q = -\Delta E \quad (3.24)$$

ただし、 ΔE は系の平均のエネルギーである。

(\because)

$$E = \sum_{\omega} E_{\omega} p_{\omega} \quad (3.25)$$

$$dE = \sum_{\omega} \frac{\partial E_{\omega}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} dt p_{\omega} + \sum_{\omega} E_{\omega} dp_{\omega} \quad (3.26)$$

$$= -\dot{W} dt + \sum_{\omega} E_{\omega} \frac{\partial p_{\omega}}{\partial t} dt \quad (3.27)$$

$$= -\dot{W} dt + \sum_{\omega, \omega'} E_{\omega} (R_{\omega\omega'} p_{\omega'} - R_{\omega'\omega} p_{\omega}) dt \quad (3.28)$$

$$= -\dot{W} dt + \sum_{\omega, \omega'} (E_{\omega} - E_{\omega'}) R_{\omega\omega'} p_{\omega'} dt \quad (3.29)$$

$$= -\dot{W} dt - \dot{Q} dt \quad (3.30)$$

ここで、 $\dot{Q} = \sum_{\omega, \omega'} (E_{\omega} - E_{\omega'}) R_{\omega\omega'} p_{\omega'}$ と定義した。^{*3}

^{*3} 一般に、jump に対して値を返すような確率変数の期待値はこのように定義すると都合がよい。