B4 ゼミ # 7

大上由人

2025 年 6 月 9 日

実際の物理系における確率過程を見る。前回の復習として、確率微分方程式および Fokker-Planck 方程式まとめておく。以下のような確率過程を考える。

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = a(\hat{x}(t), t) + b(\hat{x}(t), t) \cdot \hat{\xi}(t), \tag{4.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = a(\hat{x}(t), t) + b(\hat{x}(t), t) \circ \hat{\xi}(t), \tag{4.2}$$

この確率微分方程式に対応する Fokker-Planck 方程式は以下のように表される。

$$\frac{\mathrm{d}P(x,t)}{\mathrm{d}t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x}a(x,t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}b(x,t)^2\right]P(x,t) \quad (\text{Itô 型}) \tag{4.3}$$

$$\tag{4.4}$$

4.2 Langevin 系の描像

4.2.1 Langevin 方程式

underdamped Langevin 方程式とよばれる、ノイズ入りの運動方程式を考える。物理的には、水槽の中に入ったコロイド粒子が水槽中の水分子から受ける力をモデル化したものである。

Def.underdamped Langevin 方程式

underdamped Langevin 方程式は、以下のように表される。[a]

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\gamma}{m}\hat{p} + F(\hat{x}, t) + \sqrt{2\gamma T}\,\hat{\xi}(t), \tag{4.5}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\hat{p}}{m} \tag{4.6}$$

ここで、$\hat{p}$ は粒子の運動量、$\hat{x}$ は位置、$F(\hat{x}, t)$ は外力、γ は摩擦係数、T は温度、$\hat{\xi}(t)$ は白色ガウスノイズである。

[a] 今回は乗法的ノイズがないので、Itô 積とストラトノビッチ積は同じになる。

ここで、ノイズの強さを $\sqrt{2\gamma T}$ とした。このように定めれば、定常分布はカノニカル分布となる。

以下、このことを確認する。仮にノイズの係数を b として外力がポテンシャル $U(x,t)$ により与えられる場合、確率微分方程式は

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\gamma}{m}\hat{p} - \frac{\partial U(\hat{x},t)}{\partial x} + b\hat{\xi}(t), && (4.7)\\
\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\hat{p}}{m} && (4.8)
\end{aligned}
$$

のようになる。これに対応する Fokker-Planck 方程式は以下のように表される。

$$
\frac{\partial}{\partial t}P(x,p,t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x}\frac{p}{m} + \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\gamma p}{m} + \frac{\partial U(x,t)}{\partial x}\right) + \frac{b^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial p^2}\right]P(x,p,t) \tag{4.9}
$$

この定常分布は

$$
P_{\mathrm{st}}(x,p,t) \propto \exp\left[-\frac{2\gamma}{b^2}\left(\frac{p^2}{2m} + U(x,t)\right)\right] \tag{4.10}
$$

となる。[*1] したがって、たしかにノイズの強さを $\sqrt{2\gamma T}$ と定めれば、定常分布はカノニカル分布となる。

一般の力 $F(x,t)$ に対しては、Fokker-Planck 方程式は

$$
\frac{\partial}{\partial t}P(x,p,t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x}\frac{p}{m} + \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\gamma p}{m} - F(x,t)\right) + \gamma T\frac{\partial^2}{\partial p^2}\right]P(x,p,t) \tag{4.11}
$$

のようになる。これは Kramers 方程式とも呼ばれる。

もし系 X が、外部と相互作用していない系 Y と接しているとき、bath と X との相互作用は Y がない時と同じ形であらわされる。特に、そのダイナミクスは

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}P(x,p_x,y,p_y,t) = \Bigg[&-\frac{\partial}{\partial x}\frac{p_x}{m} + \frac{\partial}{\partial p_x}\left(\frac{\gamma p_x}{m} - F_x(x,t) + \frac{\partial U_{\mathrm{int}}(x,y,t)}{\partial x}\right) + \gamma T\frac{\partial^2}{\partial p_x^2}\\
&-\frac{\partial}{\partial y}\frac{p_y}{m} + \frac{\partial}{\partial p_y}\left(-F_y(y,t) + \frac{\partial U_{\mathrm{int}}(x,y,t)}{\partial y}\right)\Bigg]P(x,p_x,y,p_y,t)
\end{aligned} \tag{4.12}
$$

ここで、$U_{\mathrm{int}}(x,y,t)$、$F_X(x,t)$、および $F_Y(y,t)$ は、それぞれ相互作用エネルギー、X 系に対する力、Y 系に対する力を表している。複合系の定常分布は再びカノニカル分布となる。[*2] 言い換えれば、系 X に作用する演算子が他の結合された系 Y を平衡化させる。[*3]

もう一度初めの underdamped Langevin 方程式を考える。$\frac{m}{\gamma}$ の影響が我々の時間スケール Δt に対して十分小さいとき、この方程式を書き換えることができる。元の方程式を書き直すと

$$
m\frac{\mathrm{d}^2\hat{x}}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = F(\hat{x},t) + \sqrt{2\gamma T}\,\hat{\xi}(t) \tag{4.13}
$$

[*1] 手書きのメモで確認する。
[*2] 手書きのメモで確認する。
[*3] 量子系ではこうなるとは限らないようである。

となる。これの左辺の第一項を落とすことができる。

Def.Overdamped Langevin 方程式

overdamped Langevin 方程式は、以下のように表される。

$$\gamma \frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = F(\hat{x}, t) + \sqrt{2\gamma T}\,\hat{\xi}(t) \tag{4.14}$$

これに対応する Fokker-Planck 方程式は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{\gamma}F(x,t)P(x,t)\right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{T}{\gamma}P(x,t)\right) \tag{4.15}$$

となる。ここで、以下のように確率流を定義する。

Def. 確率流

確率流は、以下のように定義される。

$$J(x,t) = \frac{1}{\gamma}F(x,t)P(x,t) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{T}{\gamma}\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}\right) \tag{4.16}$$

このとき、確率分布は連続の式

$$\frac{\mathrm{d}P(x,t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial}{\partial x}J(x,t) \tag{4.17}$$

を満たす。

特に摩擦係数 γ や温度 T が空間的に変調している場合、ノイズが乗法的になるため積の規則に注意する必要がある。温度が空間的に変調している場合、オーバーダンプ Langevin 方程式における積の規則は Itô 積でなければならないことが知られている。[*4]

$$\gamma(\hat{x})\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial U(\hat{x},t)}{\partial x} + \sqrt{2\gamma(\hat{x})T(\hat{x})}\cdot\hat{\xi}(t) \tag{4.18}$$

この積のルールにする直感的理由は、温度の影響は移動する前のところに依存するためである。[*5]

摩擦係数が空間的に変調している場合、overdamped Langevin eq. における積の規則は反 Itô 積であるべきであることが知られている。これは記号 ⊙ で表される。その場合の方程式は次のようになる。

$$\gamma(\hat{x}) \odot \frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial U(\hat{x},t)}{\partial x} + \sqrt{2\gamma(\hat{x})T(\hat{x})} \odot \hat{\xi}(t) \tag{4.19}$$

ここで、反 Itô 積は $\alpha = 1$ の積の規則として定義される。この積のルールにする直感的理由は、摩擦の効き方は移動先に依存するため、移動先によって積を決める必要があることからである。

[*4] ここでは導出しない。

[*5] 要するに、bath からの影響で jump して移動するのだが、jump をするのは移動する前のところである

4.2.2 Langevin 描像の実験的な妥当性

物理現象のうち、underdamped または overdamped の Langevin eq. によって記述されるものについて議論する。Langevin 記述の妥当性を損なう重要な要因の一つは、非マルコフ効果である。この効果においてはノイズがホワイトノイズではなくなり、過去の状態に依存するようになる。

非常に高い時間分解能の観測下では非マルコフ効果を検出できるが、多くの場合、Langevin 記述は長時間スケールにおける有効な描写として利用できる。実際、overdamped Langevin eq. は多くのメゾスコピック系の実験結果をよく再現することが知られている。overdamped な記述が導かれる物理的な根拠はいくつか存在する。

1 つの根拠は、慣性による変位の典型的な長さ $\langle\hat{p}\rangle/\gamma$ が、ポテンシャルエネルギー $U(x,t)$ や他の空間的変調量によって決まる典型的な空間スケールよりも十分に小さい場合である。この場合、運動は overdamped の Langevin eq. によって有効に記述できる。（例えば、我々の実験系において時間分解能が慣性時間スケール m/γ よりも短い場合、時間の粗視化を行い、慣性の小さい影響を無視する。）

別の起源は、ダイナミクスの粗視化である。この場合、観測される量は、平均的なドリフトとその周囲の小さな揺らぎとして記述される。この機構は、巨視的および中間スケール系において、系のサイズ V に基づいた展開として現れることが知られている。

系の体積を V、を 示量変数を A とし、その密度 $a := A/V$ のダイナミクスを考えると、中心極限定理により、a のダイナミクスは平均ドリフトとオーダー $O(1/\sqrt{V})$ のノイズ、さらに V の高次項で与えられる。このような起源を持つ Langevin eq. は、非線形物理において頻繁に観測される。これらの Langevin 系では、慣性効果は現れない。

underdamped 領域の存在自体も自明ではない。underdamped 領域が、overdamped 領域（最も粗視化された記述）と非マルコフ領域（最も詳細な記述）の間に存在するかどうかは、系や状態の詳細に依存する。

高時間分解能の測定装置を用いた実験では、以下のような興味深い結果が報告されている。室温の水中における直径 $3\sim4\,\mu\mathrm{m}$ のシリカビーズおよびバリウムチタン酸ビーズの系では、underdamped 領域は存在しない。この設定では、非マルコフ的な流体力学的効果が $2\sim10\,\mu\mathrm{s}$ のスケールで観測され、これは慣性スケール $1\sim12\,\mu\mathrm{s}$ と同程度である。

この非マルコフ性の効果は、液体の非圧縮性およびメモリを持つ応力 (Basset 力) によって引き起こされることが知られている。

4.3 Langevin 系における熱

Brown 粒子を系とするような Langevin 系においては、トラジェクトリにわたる熱を定義することができる。系が外力の無いような underdamped Langevin 方程式に従うときを考える。エネルギー保存により、熱の放出は系が bath に与える仕事と等しい。したがって、熱の表式配下のよう

に書ける。

$$\mathrm{d}\hat{Q} = \mathrm{d}\hat{x}(t) \times_\alpha F_{\mathrm{bath}}(\hat{x}, \hat{p}, t) = \mathrm{d}\hat{x}(t) \times_\alpha \left(\frac{\gamma}{m}\hat{p}(t) - \sqrt{2\gamma T}\hat{\xi}(t) \right) \tag{4.20}$$

F_{bath} は、(4.5) の右辺のうち、熱浴によって引き起こされる力である、抵抗とノイズを符号反転したものである。[*6] $\mathrm{d}\hat{x}$ がノイズを含むことから積のルールに気を付ける必要がある。このルールは熱力学との整合性を保つように決めるべきである。ポテンシャルがないような場合を考える。この時、仕事がないことになるから熱の変化は運動エネルギーの変化に等しい。熱と運動エネルギー変化をそれぞれ計算してみる。

熱について

$$\begin{aligned}
\hat{Q} &= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{m} \left(\hat{p}(t_n) + \alpha \left[-\frac{\gamma}{m}\hat{p}(t_n)\Delta t + \sqrt{2\gamma T}\hat{\xi}_{\Delta t}(t_n) \right] \right) \\
&\quad \cdot \left(\frac{\gamma}{m}\hat{p}(t_n)\Delta t - \sqrt{2\gamma T}\hat{\xi}_{\Delta t}(t_n) \right) \\
&= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{\gamma}{m^2}\hat{p}(t_n)^2 \Delta t - \frac{2\alpha\gamma T}{m}\Delta t \right) + o(\Delta t)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

運動エネルギーについて

$$\begin{aligned}
\Delta\hat{K} &= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2m} \left(\hat{p}(t_{n+1})^2 - \hat{p}(t_n)^2 \right) \\
&= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2m} \left(\left[\hat{p}(t_n) - \frac{\gamma}{m}\hat{p}(t_n)\Delta t + \sqrt{2\gamma T}\hat{\xi}_{\Delta t}(t_n) \right]^2 - \hat{p}(t_n)^2 \right) \\
&= \lim_{\Delta t \to 0} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2m} \left(-\frac{2\gamma}{m}\hat{p}(t_n)^2 \Delta t + 2\gamma T \Delta t \right)
\end{aligned} \tag{4.22}$$

いま、$\Delta K + Q = 0$ であるから、$\alpha = \frac{1}{2}$ とすることができる。すなわち、積のルールとしては Stratonovich 積を用いればよいことになる。以上の議論から、熱や仕事の定義をまとめる。

Def.underdamped Langevin 系における熱

underdamped Langevin 系における熱は、以下のように定義される。

$$\hat{Q} := \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \frac{\hat{p}(t)}{m} \circ \left(\frac{\gamma}{m}\hat{p}(t) - \sqrt{2\gamma T}\hat{\xi}(t) \right) \tag{4.23}$$

Def.underdamped Langevin 系における仕事

underdamped Langevin 系における仕事は、以下のように定義される。

$$\hat{W}(t) := \int_0^t \mathrm{d}t\ \frac{\partial U(\hat{x}; \lambda(t))}{\partial \lambda} \frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t} \tag{4.24}$$

[*6] 符号反転は作用反作用から。

Overdamped Langevin 系においても $\alpha = \frac{1}{2}$ とすることができる。ポテンシャルエネルギーがあるが、それが時間に依らない場合を考える。このとき、熱の変化は

$$\begin{aligned}
\hat{Q} &= \int \left(\gamma \frac{d\hat{x}}{dt} - \sqrt{2\gamma T}\,\hat{\xi}(t) \right) \times_\alpha d\hat{x} \\
&= -\int \frac{\partial U(\hat{x})}{\partial x} \times_\alpha d\hat{x} \\
&= -\int \left[\frac{\partial U(x)}{\partial x} \cdot dx + \alpha \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} (2\gamma T) dt \right] \\
&= -\int \left[\frac{\partial U(x)}{\partial x} \circ dx - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} (2\gamma T) dt + \alpha \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} (2\gamma T) dt \right] \\
&= -\int dU + \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) \int \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} (2\gamma T) dt \\
&= U(\hat{x}_i) - U(\hat{x}_f) + \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) \int \frac{\partial^2 U(\hat{x})}{\partial x^2} 2\gamma T\, dt
\end{aligned} \tag{4.25}$$

したがって、$\alpha = \frac{1}{2}$ とすることができる。[*7]

Def.overdamped Langevin 系における熱

overdamped Langevin 系における熱は、以下のように定義される。

$$\mathrm{d}\hat{Q} := -\frac{\partial U(\hat{x})}{\partial x} \circ \mathrm{d}\hat{x} = F_{\mathrm{bath}} \circ \mathrm{d}\hat{x} = \left(\gamma \frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t} - \sqrt{2\gamma T} \hat{\xi}(t) \right) \circ \mathrm{d}\hat{x} \tag{4.26}$$

4.4 エントロピー生成と局所平均速度

状態が離散的だった時と同じように、エントロピー生成を定義することができる。すなわち、系のエントロピーはシャノンエントロピーとして、

$$\sigma = H(\tau) - H(0) + \beta Q \tag{4.27}$$

と定義される。

また、Overdamped Langevin 系においては、局所平均速度と呼ばれる量を用いることで、平均のエントロピー生成率を便利な表式に書き換えることができる。まず、局所平均速度を定義する。[*8]

[*7] Stratonovich 積で連鎖律を使えることが効いている。

[*8] U. Seifert, Rep. Prog. Phys. 75, 126001 (2012) や白石先生の教科書では以下のように定義されている。
確率的粒子系を考える。速度 v の位置 x による条件付き確率分布を $P(v \mid x)$ とする。このとき、局所的な平均速度は、位置 x における速度の平均として定義される：

$$v(x) := \int dv \cdot v\, P(v \mid x) \tag{4.28}$$

今回はこの定義にしても冗長なだけだったので以下の定義を用いることにした。

Def. 局所平均速度

局所平均速度は以下のように定義される。

$$v(x,t) := \frac{J(x,t)}{P(x,t)} \tag{4.29}$$

overdamped Langevin 系において、局所平均速度は以下のように表される。

$$v(x) = -\frac{1}{\gamma}\left(-F(x) + T\frac{1}{P(x)}\frac{\partial P(x)}{\partial x}\right) \tag{4.30}$$

これを用いて、エントロピー生成率を以下のように書き換えることができる。

$$\dot{\sigma} = \int \mathrm{d}x\ \frac{\gamma v(x)^2 P(x)}{T} \tag{4.31}$$

$(\because)$

系のエントロピー変化について、

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}x\ P(x,t)\ln P(x,t) && (4.32)\\
&= -\int \mathrm{d}x\ \frac{\partial P(x,t)}{\partial t}\ln P(x,t) && (4.33)\\
&= \int \mathrm{d}x\left(\frac{\partial}{\partial x}J(x,t)\right)\ln P(x,t) \quad (\text{連続の式}) && (4.34)\\
&= -\int \mathrm{d}x\ J(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\ln P(x,t) \quad (\text{部分積分}) && (4.35)\\
&= -\int \mathrm{d}x\ \frac{J(x,t)}{P(x,t)}\left(\frac{\partial}{\partial x}\ln P(x,t)\right)P(x,t) && (4.36)\\
&= -\int \mathrm{d}x\ v(x)\left(\frac{\partial}{\partial x}\ln P(x,t)\right)P(x,t) && (4.37)\\
&= \left\langle -v(x)\cdot\frac{\partial}{\partial x}\ln P(x,t)\right\rangle_t && (4.38)
\end{aligned}$$

となる。

確率的な熱については

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\hat{Q} &= F(x,t)\circ \mathrm{d}\hat{x} && (4.39)\\
&= F(x,t)\cdot \mathrm{d}\hat{x} + \frac{1}{2}\left(\frac{2T}{\gamma}\right)\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}\,\mathrm{d}t \quad (\text{積の変換則}) && (4.40)\\
&= F(x,t)\cdot\left(\frac{1}{\gamma}F(x,t)\,\mathrm{d}t + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}}\,\mathrm{d}\hat{W}\right) + \frac{T}{\gamma}\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}\,\mathrm{d}t && (4.41)\\
&= \frac{1}{\gamma}F(x,t)^2\,\mathrm{d}t + \sqrt{\frac{2T}{\gamma}}F(x,t)\cdot \mathrm{d}\hat{W} + \frac{T}{\gamma}\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}\,\mathrm{d}t && (4.42)
\end{aligned}$$

のようになる。これを用いて平均の熱の変化率は、

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}x \left(\frac{1}{\gamma} F(x,t)^2 + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} \right) P(x,t) \quad (\text{Itô 積の非予測性}) \tag{4.43}$$

$$= \int \mathrm{d}x \, F(x,t) \frac{1}{\gamma} \left(F(x,t)P(x,t) - T \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{部分積分}) \tag{4.44}$$

$$= \int \mathrm{d}x \, F(x,t) v(x) P(x,t) \tag{4.45}$$

となる。以上より、エントロピー生成率は以下のように表される。

$$\dot{\sigma}(t) = \int \mathrm{d}x \left(-v(x) \frac{\partial}{\partial x} \ln P(x,t) + \frac{1}{T} F(x,t) v(x) \right) P(x,t) \tag{4.46}$$

$$= \int \mathrm{d}x \left(-T \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) + F(x,t) P(x,t) \right) \frac{1}{T} v(x) \tag{4.47}$$

$$= \int \mathrm{d}x \, \frac{\gamma v(x)^2 P(x,t)}{T} \tag{4.48}$$

このとき、右辺は明らかに非負であるから、これは第二法則を表していることもわかる。[*9] 以上の結果をまとめておく。

Thm.overdamped Langevin 系におけるエントロピー生成率

overdamped Langevin 系におけるエントロピー生成率は、以下のように表される。

$$\dot{\sigma} = \int \mathrm{d}x \, \frac{\gamma v(x)^2 P(x)}{T} \tag{4.49}$$

4.5 多次元の場合

多次元の場合も同様に議論できる。以下では、証明なしでその拡張の結果を見ていく。M 個の確率変数 $\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_M)$ を考える。このとき Ito 型の Langevin 方程式は以下のように表される。

$$\frac{d}{dt} \hat{\boldsymbol{x}}(t) = \boldsymbol{a}(\hat{\boldsymbol{x}}(t), t) + \sqrt{2\boldsymbol{D}(\hat{\boldsymbol{x}}, t)} \cdot \hat{\boldsymbol{\xi}}(t), \tag{4.50}$$

ここで、$\boldsymbol{D}(\hat{\boldsymbol{x}}, t)$ は $M \times M$ の拡散行列で、実対称かつ半正定値である。$\hat{\boldsymbol{\xi}}(t)$ は M 次元のノイズベクトルで、各成分は独立であり、

$$\langle \hat{\xi}_i(t) \hat{\xi}_j(s) \rangle = \delta_{ij} \delta(t-s)$$

を満たす。$\sqrt{2\boldsymbol{D}(\hat{\boldsymbol{x}}, t)} \cdot \hat{\boldsymbol{\xi}}(t)$ は Itô の意味での行列とベクトルの積であり、$\boldsymbol{B} := \sqrt{2\boldsymbol{D}(\hat{\boldsymbol{x}}, t)}$ とおくと、i 成分は

$$(B \cdot \hat{\boldsymbol{\xi}})_i = \sum_j B_{ij} \hat{\xi}_j$$

[*9] 他にも、例えば Wasserstein 距離を用いた Speed limit の議論において便利な表式だったりする。

で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{x},t) = \nabla \cdot (-\mathbf{a}(\mathbf{x},t) + \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x},t))\, P(\mathbf{x},t) =: -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x},t), \tag{4.51}$$

ここで、確率流 $\mathbf{J}(\mathbf{x},t)$ を以下のように定義した：

$$\mathbf{J}(\mathbf{x},t) = (\mathbf{a}(\mathbf{x},t) - \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x},t))\, P(\mathbf{x},t). \tag{4.52}$$

項 $\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x},t)P(\mathbf{x},t)$ は略記であり、その i 成分は次で与えられる：

$$(\nabla \cdot \mathbf{D}P)_i := \sum_j D_{ij}\frac{\partial P}{\partial x_j} + \left(\sum_j \frac{\partial D_{ij}}{\partial x_j}\right) P \tag{4.53}$$

局所平均速度は単純に以下で与えられる：

$$\mathbf{v}(\mathbf{x},t) = \frac{1}{P(\mathbf{x},t)}\mathbf{J}(\mathbf{x},t). \tag{4.54}$$

この局所平均速度を用いると、エントロピー生成率は次のように表される：

$$\dot{\sigma} = \int d\mathbf{x}\, \left(\mathbf{v}^\top(\mathbf{x},t)\mathbf{D}^{-1}(\mathbf{x},t)\mathbf{v}(\mathbf{x},t)\right) P(\mathbf{x},t), \tag{4.55}$$

4.6 離散化と連続極限

これまでは連続空間について考えていたが、これは離散的な確率分布の連続極限をとることでも議論できる。とくに、適切な詳細つり合いを課すことによりまったく同じ Fokker-Planck 方程式を得ることができる。以下ではその粗視化による方法を見ていく。

4.6.1 演算子の分解

Fokker-Planck 方程式において、確率分布に作用する微分演算子たちを、ハミルトン力学に従う部分と熱浴によって引き起こされる部分に分解する。Kramers 方程式は M 個の粒子と K 個の熱浴を持つ underdamped Langevin system に対して、ν 番目の熱浴の逆温度を β^ν とすると、次のように表される：

$$\frac{\partial P(X,t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^{M}\sum_{\nu=1}^{K}\left[-\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{p_j}{m_j} + \frac{\partial}{\partial p_j}\left(\frac{\gamma^\nu(x_j)p_j}{m_j} - F(X,t)\right) + \frac{\gamma^\nu(x_j)}{\beta^\nu}\frac{\partial^2}{\partial p_j^2}\right]P(X,t) \tag{4.56}$$

この方程式は、j 番目の粒子と ν 番目の熱浴に対応する、ハミルトン部分と確率的（熱浴による）部分に分解することができる：

$$\mathcal{L}^0 := \sum_{j=1}^{M}\left[-\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{p_j}{m_j} - \frac{\partial}{\partial p_j}F(X,t)\right] \tag{4.57}$$

$$\mathcal{L}_j^\nu := \frac{\partial}{\partial p_j}\frac{\gamma^\nu(x_j)p_j}{m_j} + \frac{\gamma^\nu(x_j)}{\beta^\nu}\frac{\partial^2}{\partial p_j^2} \tag{4.58}$$

ここで X は $2M$ 個の変数からなるベクトル $(x_1, p_1, \ldots, x_M, p_M)$ を表す。粒子が特定の領域内でのみ熱浴とエネルギー交換を行うとき、その領域の外では粒子の力学は $\mathcal{L}^0$ によって与えられる。Kramers 演算子はこれらの演算子の線形結合として書かれるため、これらの演算子を個別に離散化する。

4.6.2 確率的部分の離散化

ここでは、確率的部分 $\mathcal{L}^{\nu,i}$ を、粒子 i における運動量 p 空間上の格子幅 ε の格子に離散化する。$\mathcal{L}^{\nu,i}$ は運動量 p のみに作用し、位置 x には作用しない点に注意する。運動量 p の遷移レートを次のように定義する：

$$P_{p\to p\pm\varepsilon} := \frac{\gamma}{\beta\varepsilon^2}\exp\left(-\frac{\beta}{4m}\left((p\pm\varepsilon)^2 - p^2\right)\right). \tag{4.59}$$

この遷移レートは、詳細つり合い条件を明らかに満たす。ε に関して遷移レートをテイラー展開すると、次のようになる：[*10]

$$P_{p\to p\pm\varepsilon} = A\left(1 \mp \frac{\beta}{2m}\varepsilon p - \frac{\beta}{4m}\varepsilon^2 + \frac{\beta^2}{8m^2}\varepsilon^2 p^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3)\right), \tag{4.60}$$

$$P_{p\pm\varepsilon\to p} = A\left(1 \pm \frac{\beta}{2m}\varepsilon p + \frac{\beta}{4m}\varepsilon^2 + \frac{\beta^2}{8m^2}\varepsilon^2 p^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3)\right), \tag{4.61}$$

ここで $A := \frac{\gamma}{\beta\varepsilon^2}$ と定義した。このとき、master 方程式は次のようになる：

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(p) &= -P(p)\left(P_{p\to p+\varepsilon} + P_{p\to p-\varepsilon}\right) + P(p+\varepsilon)P_{p+\varepsilon\to p} + P(p-\varepsilon)P_{p-\varepsilon\to p}\\ &= A\left(1 + \frac{\beta^2}{8m^2}\varepsilon^2 p^2\right)\left(P(p+\varepsilon) + P(p-\varepsilon) - 2P(p)\right)\\ &\quad + A\frac{\beta}{2m}\varepsilon p\left(P(p+\varepsilon) - P(p-\varepsilon)\right)\\ &\quad + A\frac{\beta}{4m}\varepsilon^2\left(P(p+\varepsilon) + P(p-\varepsilon) + 2P(p)\right) + \mathcal{O}(\varepsilon).\end{aligned} \tag{4.62}$$

確率分布の部分を Taylor 展開して $\varepsilon \to 0$ の極限をとることで、Kramers 方程式の確率的部分に対応する Fokker-Planck 方程式を得ることができる。

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(p) &= \frac{\gamma}{\beta}\frac{\partial^2 P(p)}{\partial p^2} + \frac{\gamma p}{m}\frac{\partial P(p)}{\partial p} + \frac{\gamma}{m}P(p)\\ &= \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\gamma p}{m}P(p)\right) + \frac{\gamma}{\beta}\frac{\partial^2 P(p)}{\partial p^2}.\end{aligned} \tag{4.63}$$

overdamped Langevin 方程式についても、同様の方法で離散化が可能である。x の遷移率を次のように定める：

$$P_{x\to x\pm\varepsilon} := \frac{1}{\beta\gamma\varepsilon^2}\exp\left(\pm\frac{\beta\varepsilon}{2}F\left(\frac{x + (x\pm\varepsilon)}{2}\right)\right), \tag{4.64}$$

[*10] 教科書には誤植があるので注意が必要。

ここで、F の引数は $[x+(x\pm\varepsilon)]/2$ で評価される。この遷移レートを ε に関してテイラー展開すると：

$$P_{x\to x\pm\varepsilon} = B\left(1 \pm \frac{\beta F(x)\varepsilon}{2} + \frac{\beta^2 F(x)^2\varepsilon^2}{8} + \frac{\beta F'(x)\varepsilon^2}{4} + o(\varepsilon^2)\right), \tag{4.65}$$

$$P_{x\pm\varepsilon\to x} = B\left(1 \mp \frac{\beta F(x)\varepsilon}{2} + \frac{\beta^2 F(x)^2\varepsilon^2}{8} - \frac{\beta F'(x)\varepsilon^2}{4} + o(\varepsilon^2)\right), \tag{4.66}$$

ここで $B := 1/\beta\gamma\varepsilon^2$, および $F'(x) := \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}$ である。

これらの遷移レートを master 方程式に代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(x) &= -P(x)(P_{x\to x+\varepsilon} + P_{x\to x-\varepsilon}) + P(x+\varepsilon)P_{x+\varepsilon\to x} + P(x-\varepsilon)P_{x-\varepsilon\to x} \\ &= B\left(1 + \frac{\beta^2 F(x)^2\varepsilon^2}{8}\right)(P(x+\varepsilon) + P(x-\varepsilon) - 2P(x)) \\ &\quad + B\frac{\beta F(x)}{2}\epsilon\left(P(x+\varepsilon) - P(x-\varepsilon)\right) - BP(x)\varepsilon^2\beta F'(x) + \mathcal{O}(\varepsilon).\end{aligned} \tag{4.67}$$

$\varepsilon \to 0$ の極限を取ることで、Fokker-Planck 方程式を得ることができる。

$$\frac{d}{dt}P(x) = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial}{\partial x}\left(F(x)P(x)\right) + \frac{1}{\beta\gamma}\frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2}. \tag{4.68}$$

4.6.3 決定論的部分の離散化

次に、決定論的部分 $\mathcal{L}^0$ を $p-\ x$ 空間上の $\varepsilon\times\varepsilon'$ 格子に離散化する。簡単のため、ここでも粒子が 1 個の場合を考える。$p>0$ および $F(x,p)>0$ と仮定し、(x,p) の遷移レートを次のように定義する：

$$P_{(x,p)\to(x,p+\varepsilon)} := \frac{1}{\varepsilon}F(x,p), \tag{4.69}$$

$$P_{(x,p)\to(x+\varepsilon',p)} := \frac{1}{\varepsilon'}\frac{p}{m}. \tag{4.70}$$

逆遷移（$P_{(x,p+\varepsilon)\to(x,p)}$ および $P_{(x+\varepsilon',p)\to(x,p)}$）は起こらないものとする（すなわち、それらの遷移レートは 0 とする)。

このとき、master 方程式は以下のように書ける：

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(x,p) &= -\left(P_{(x,p)\to(x,p+\varepsilon)} + P_{(x,p)\to(x+\varepsilon',p)}\right)P(x,p) \\ &\quad + P_{(x,p-\varepsilon)\to(x,p)}P(x,p-\varepsilon) + P_{(x-\varepsilon',p)\to(x,p)}P(x-\varepsilon',p) \\ &= \frac{1}{\varepsilon'}\frac{p}{m}\left(P(x,p-\varepsilon') - P(x,p)\right) + \frac{1}{\varepsilon}\left(F(x,p-\varepsilon)P(x,p-\varepsilon) - F(x,p)P(x,p)\right).\end{aligned} \tag{4.71}$$

この式は、$\varepsilon, \varepsilon' \to 0$ の極限でリウヴィル方程式を再現する：

$$\frac{d}{dt}P(x,p) = -\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x}P(x,p) - \frac{\partial}{\partial p}\left(F(x,p)P(x,p)\right). \tag{4.72}$$

したがって、上記の遷移率による離散化は、$\mathcal{L}^0$ の時間発展を忠実に再現している。