確率過程の「エネルギー積分」と「不可逆過程」

服部 哲弥

19991230–20000103;20050708

Abstract

論文 [2, 3] では，常微分方程式の「エネルギー積分」に対応する概念を Langevin 方程式に従う確率過程に対して定義し，その期待値の時間変化を「準静的過程」（各時刻ごとにその時刻のポテンシャルに対応する不変測度が分布となるような Langevin 方程式の近似解）に対して物理的に定式化している．

論文 [1] では，Langevin 方程式において double-well 型ポテンシャルの場合に，特別な形の準静的でない過程（不可逆過程）について「エネルギー積分」の変化を物理的に求めている．

これらの物理的議論のエッセンスを数学的に well-defined に定式化するためのアウトラインを問の形で提示する．

なお，ここでは数学的定式化に向けて，誤解を招きかねない物理的描像や直感的な説明をできるだけ排した．私が以下の問を formulate するに至った物理的背景については， [2, 3, 1] を勉強した際の物理向けの姉妹編のレポートを参照して頂きたい．

1　[2, 3] からの問．

Langevin 方程式．

Langevin 方程式

$$\gamma dX(t) = -U_{,x}(X(t),t)dt + \sigma dB(t),\ t > 0, \tag{1}$$

に従う確率過程 X を考える．$B = B(t)$ は Brownian motion $(dB^2 = dt)$， γ と σ は正定数[1] σ は物理では温度パラメータ

$$T = \sigma^2/(2\gamma)$$

を用いるのが普通であり，ここでも以下ではそうする[2]．ポテンシャル $U = U(x,t)$ は十分になめらか（少なくとも C^2 級）で $|x| \to \infty$ で t について一様に十分速く（$O(x^2)$ 以上の速さで）増大するとする．

エネルギー積分．

(1) においてもし B がブラウン運動ではなく t について C^1 級の実数値関数だったならば，エネルギー積分，すなわち，(1) の両辺に $\dot{X} = \dfrac{dX}{dt}$ を掛けて積分すること，ができる：$\Delta T > 0$ に対して

$$W = W(\Delta T) = \int_0^{\Delta T} U_{,t}(X(t),t)dt, \tag{2}$$

および

$$Q = Q(\Delta T) = \gamma \int_0^{\Delta T} \dot{X}^2(t)dt - \sigma \int_0^{\Delta T} \dot{X}(t)dB(t), \tag{3}$$

とおくと，

$$\frac{dU(X(t),t)}{dt} = U_{,t}(X(t),t) + \dot{X}(t)U_{,x}(X(t),t)$$

だから

$$W(\Delta T) = Q(\Delta T) + (U(X(\Delta T),\Delta T) - U(X(0),0)). \tag{4}$$

[2, 3] の中心課題はこの量を Langevin 方程式でも考えたいということである．

---

[1] γ は熱浴による熱的な抵抗力（摩擦力）を表すパラメータ．

[2] 以下で考える「エネルギー積分」では T のほうが自然な定数だから．

注 (20050708)． B がブラウン運動のとき，(3) の右辺は ill-defined である．しかし，以後の議論で Q の具体的な表式 (3) は用いず，単に $Q = W - U$ と定義したとして話が完結する．

この形式的な表式 (3) から，Q が注目している粒子から熱浴に移される熱量であるという理論物理的理解が可能ならば，この式を正当化する試みに意味が出てくるだろうが，私は現時点でそのような議論を知らない．

準静的過程．

Q が定義できるか否かにかかわらず，W については (2) で well-defined だから，特に W の期待値[3] について議論できる．以下，期待値のことを統計力学の習慣（恐らく）に従って $\langle \cdot \rangle$ と書く．$U(x,t) = U(x)$ が時間について定数のとき (1) の唯一の不変測度（が存在していることが知られているはずなので，それ）の密度を

$$\rho[U](x) = Z^{-1} \exp(-U(x)/T), \quad Z = \int \exp(-U(x)/T) dx, \tag{5}$$

と書く．不変測度に関する期待値も $\langle \cdot \rangle$ と書くのが統計力学の慣習[4] だが，念のため

$$\langle \cdot \rangle_{[U]} = \int \cdot \rho[U](x) dx$$

と書きわける．

熱力学（古典物理学の一分野）で,「準静的過程」と呼ばれる時間変化の概念が知られている．

$$\langle W(\Delta T) \rangle \overset{?}{=} \int_0^{\Delta T} \langle U_{,t} \rangle_U (t) dt \tag{6}$$

は一般には正しくない．しかし，$U(x,t)$ の時間変化（t 依存性）が極めて緩やかで時間発展 (1) がエルゴード的ならば，$[0, \Delta T]$ を，$U(x,t)$ はほぼ一定とみなせる時間（区間）に分割 ($[0, \Delta T] = \bigcup_{\delta \in \Delta} I_\delta$) できて，各区間での $X(t)$ の経験分布がほぼ「その時刻での平衡状態」に等しいと期待される．つまり，

$$\langle W(\Delta T) \rangle \approx \sum_{\delta \in \Delta} \int_{t \in I_\delta} U_{,t} (X(t), t) dt \approx \sum_{\delta \in \Delta} |I_\delta| \langle U_{,t} \rangle_U \approx \int_0^{\Delta T} \langle U_{,t} \rangle_U (t) dt$$

となって，(6) が期待される．この近似は時間変化を引き延ばした極限で等式になると期待される．

$$F(t) = F[\rho[U(\cdot, t)]] = -T \log \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x,t)/T) dx \right) \tag{7}$$

とおくと，

$$\langle U_{,t} \rangle (t) = \frac{dF}{dt}(t) \tag{8}$$

だから，次の数学的予想を得る．

$\hat{U} = \hat{U}(x,t)$ を x, t について十分滑らか（C^2 級?）で $|x| \to \infty$ で t について一様に十分速く（$O(x^2)$?）増大するとし，$a > 0$ に対して (1) において

$$U(x,t) = U_a(x,t) = \hat{U}(x, t/a)$$

とおいたものを考える．$X(0)$ の分布（初期条件）として $U(x,0) = U_a(x,0)$ に対する平衡状態 (5) を取る．このとき，(2) において $U(x,t) = U_a(x,t)$ とおいたものを $W_a(\Delta T)$ と書くことにすると

$$\lim_{\Delta T \to \infty} \langle W_{\Delta T}(\Delta T) \rangle = F[\rho[\hat{U}(\cdot, 1)]] - F[\rho[\hat{U}(\cdot, 0)]] \tag{9}$$

となると予想される．

[3] 確率空間を明示していないが，もちろん，ブラウン運動と書いた瞬間から想定している確率測度に関する期待値のこと
[4] 恐らく，全く別の確率空間上の期待値なので混同するおそれがないので同じ記号を使う．

問． 予想を証明するか反証を挙げよ．

2 [1] からの問．

非平衡状態．

[1] は (6) の非平衡状態への拡張を議論している．§1 は初期条件 ($X(0)$ の分布) がポテンシャルの初期形 $U(x,0)$ に対する平衡状態 $\rho[U(\cdot,0)]$ であるときの議論であった．[1] の考察対象は初期条件が $\rho[V]$ の形をしていれば良く，$V=U(\cdot,0)$ （平衡状態）とは限らない．[5]

$\rho[V]$ を初期条件としても，(9) のときのようにポテンシャルを極めてゆっくり動かす ($U_{,t}\approx 0$) と，

1. $X(t)$ の分布は急速に（ポテンシャル U の時間変化が無視できる）うちに平衡状態 (5) に向かい，
2. その後は準静的過程として変化する

だろう．第 1 段階では $U,t_{\approx}0$ だから $\langle W\rangle$ への寄与はなく，第 2 段階では (6) （精密にいえば (9)）が成り立つだろう．したがって，予想 (9) の拡張として，初期条件 $\rho[V]$ を任意とし，それ以外は (9) と同じ仮定と記号の下で，

$$\lim_{\Delta T\to\infty}\langle W_{\Delta T}(\Delta T)\rangle = F[\rho[\hat{U}(\cdot,1)]]-F[\rho[\hat{U}(\cdot,0)]] \tag{10}$$

となる．これを

$$\lim_{\Delta T\to\infty}\langle W_{\Delta T}(\Delta T)\rangle = (F[\rho[\hat{U}(\cdot,1)]]-F[\rho[V]])-(F[\rho[\hat{U}(\cdot,0)]]-F[\rho[V]])$$

と書いて，物理では次のように読む:「準静的過程では外界のする仕事 W は系の自由エネルギーの増加（始状態と終状態での F の差）に等しいが，不可逆過程の場合には余分な自由エネルギーの増加 $((F[\rho[\hat{U}(\cdot,0)]]-F[\rho[V]]))$ が起こる．

物理では (9) から (10) への拡張は自明とされるのが通常だろう．即ち，予想 (9) が正しいなら (10) も正しいだろうと考える．[1] ではむしろ ΔT が有限のときの (10) の左右両辺の差の評価にも立ち入ろうとしている，と見ることができる．しかし，いざその主張を定式化しようとすると，それは思いのほか曖昧にみえる．

問． (10) を証明するか反証を挙げよ．

参考文献

[1] N. Fuchikami, H. Iwata, S. Ishioka, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1999).

[2] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1234.

[3] K. Sekimoto, Prog. Thoer. Phys. Sppl. **130** (1998) 17.

[5] [1] は (1) ではなくニュートン力学と見かけ上より似ている

$$\gamma dX(t) = -dP(t) - U_{,x}(X(t),t)dt + \sigma dB(t),$$
$$m dX(t) = P(t)dt,$$

を扱う．しかし [1] の議論の本質は (1) で論じることができる上に，計算している量も (1) の対応する量と等しいことがわかるので，以下引き続き (1) を取り扱う．