

化学・薬学における確率モデル

中 川 弘 一

星薬科大学 物理学研究室

現在、確率過程は物理学の各分野のみならず自然科学・工学の様々な研究分野で重要な地位を占め、多方面に応用されている。代表的な例としては、Brown 運動をはじめとする拡散過程の研究などが挙げられるが、近年ではその他にも新たな確率過程の研究が進み、ファイナンスなどの社会科学的現象の理解にも応用されるようになってきている¹⁾。

本稿の主題はこの確率過程の方法が化学・薬学で扱われる現象を解析する上で非常に有効であることを明らかにすることにある。具体的な現象としては、様々な化学反応、薬物動態、拡散現象などが挙げられる。従来、これらの現象の解析は微分方程式に基づいて行われてきたが、コンピュータによる数値解析や数値シミュレーションが容易にできる時代になった現在、この微分方程式を差分化した方程式に基づく解析法を用いる方が、数値計算的にはより良い精度で行えるように思える。この差分化された方程式に基づく方法は、分野は異なるが、格子量子色力学（格子 QCD）や統計力学の可解モデルなどの物理学の様々な分野における高精度の数値計算においても有効な方法として使われている³⁾。

1. 確率過程

以下では、ある系が時間 t を独立変数とする確率変数 $x(t)$ により記述される確率過程を考える。確率変数 $x(t)$ の例として、Brown 運動する粒子の位置などが挙げられる。この系が時刻 t_k においてとり得る確率変数の値 $x(t_k)$ を単に x_k と書き、時刻 t_k に確率変数が値 x_k をとる確率を $P(x_k, t_k)$

と表す。つまり、 $P(x_k, t_k)$ は時刻 t_k における確率変数 x_k の確率分布を表す関数とみなすことができる。確率変数の値 $\{x_k | k = 0, \dots, n\}$ はそれぞれこの系で起こりうる事象を表し、場合によってはベクトルや行列のような多成分の値をとることもある。

1.1. Markov 過程

ある系の確率過程において、時刻 t_{k-1} に確率変数が値 x_{k-1} をとるという条件の下で、時刻 t_k ($t_k > t_{k-1}$) に確率変数が値 x_k をとる条件付確率を

$$P(x_k, t_k | x_{k-1}, t_{k-1}) \quad (1)$$

と書き、遷移確率と呼ぶ。(1) 式の遷移確率により決まる確率過程は単純 Markov 過程と呼ばれる。その他、遷移確率

$$P(x_k, t_k | x_{k-2}, t_{k-2}; x_{k-1}, t_{k-1}), t_k > t_{k-1} > t_{k-2} \quad (2)$$

により決まる確率過程を 2 重 Markov 過程、一般に、遷移確率

$$P(x_k, t_k | x_{k-i}, t_{k-i}; \dots; x_{k-1}, t_{k-1}), t_k > t_{k-1} > t_{k-2} > \dots > t_{k-i} \quad (3)$$

により決まる確率過程を i 重 Markov 過程と呼ぶ⁴⁾。一概に Markov 過程という場合には単純 Markov 過程を指す場合が多い。

1.2. Chapman-Kolmogorov 方程式

Markov 過程において、遷移確率の間に次の Chapman-Kolmogorov 方程式 (C-K 方程式) が成り立つ²⁾。確率変数が離散的な値をとる場合

$$P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_0, t_0) = \sum_{x_k \in \Omega} P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) P(x_k, t_k | x_0, t_0). \quad (4)$$

確率変数が連続的な値をとる場合

$$P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_0, t_0) = \int_{\Omega} dx_k P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) P(x_k, t_k | x_0, t_0). \quad (5)$$

(4) および (5) 式において $t_0 < t_k < t_{k+1}$ であり、和および積分は確率変数 x_k がとりえる値の全領域 Ω にわたりとるものとする。

(4) および (5) 式において, 特に, 系の初期状態 (x_0, t_0) を基準とする遷移確率を $P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_0, t_0) = P(x_{k+1}, t_{k+1})$, $P(x_k, t_k | x_0, t_0) = P(x_k, t_k)$ と置き,

$$P(x_{k+1}, t_{k+1}) = \sum_{x_k \in \Omega} P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) P(x_k, t_k) \quad (6)$$

および

$$P(x_{k+1}, t_{k+1}) = \int_{\Omega} dx_k P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) P(x_k, t_k) \quad (7)$$

と表し, それぞれの C-K 方程式を確率 $P(x_{k+1}, t_{k+1})$ と $P(x_k, t_k)$ の間の関係式として扱うことができる.

1.3. マスター方程式

Markov 過程の特徴を表す C-K 方程式 (6), (7) から, 確率 $P(x, t)$ の時間発展を表す方程式 (マスター方程式) を導くことができる.

まず, 時間変数 t_k が離散的な値をとる場合に $t_k = k = 0, 1, 2, \dots$ とする. これを C-K 方程式 (6), (7) に, それぞれ, 代入すると系の時間発展を表すマスター方程式

$$P(x_{k+1}, k+1) = \sum_{x_k \in \Omega} P(x_{k+1}, k+1 | x_k, k) P(x_k, k), \quad (8)$$

$$P(x_{k+1}, k+1) = \int_{\Omega} dx_k P(x_{k+1}, k+1 | x_k, k) P(x_k, k) \quad (9)$$

が, 差分方程式として, 得られる. 時間変数を離散化した場合のマスター方程式 (8), (9) は数値計算や数値シミュレーションが必要な場合に有効である. 次節で説明する通り, 化学・薬学に現れる確率過程を解析する上で, これらの方程式が重要な役割を担っていることが分かる.

次に, 時間変数 t_k が連続的な値をとる場合を考えてみよう. C-K 方程式

(6) で $t_k = t$, $t_{k+1} = t + \Delta t$ とすると, 確率 $P(x, t)$ の時間微分は

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(x, t + \Delta t) - P(x, t)}{\Delta t} \\
 &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_{x' \in \Omega} P(x, t + \Delta t | x', t) P(x', t) - P(x, t) \right] \\
 &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \sum_{x' \in \Omega} [P(x, t + \Delta t | x', t) P(x', t) - P(x', t + \Delta t | x, t) P(x, t)]
 \end{aligned} \tag{10}$$

と表される. (10) 式の最後の等号のところでは, $\sum_{x' \in \Omega} P(x', t + \Delta t | x, t) = 1$ を使った. (10) 式において, 単位時間当たりの遷移確率を

$$\begin{aligned}
 \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(x, t + \Delta t | x', t)}{\Delta t} &:= W(x, t | x', t) \\
 \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(x', t + \Delta t | x, t)}{\Delta t} &:= W(x', t | x, t)
 \end{aligned} \tag{11}$$

と定義すると, (10) 式は

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \sum_{x' \in \Omega} [W(x, t | x', t) P(x', t) - W(x', t | x, t) P(x, t)] \tag{12}$$

となる.

また, 確率変数 x が連続的な値をとる場合のマスター方程式 (7) についても同様に, 単位時間当たりの遷移確率を (11) 式で定義すると, (9) 式を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \int_{\Omega} dx' [W(x, t | x', t) P(x', t) - W(x', t | x, t) P(x, t)] \tag{13}$$

が導かれる. 方程式 (13) は拡散過程に適用される場合には, 拡散方程式となることが知られている.

以上で紹介したマスター方程式とその解の間には図 1 のような極限の関係がある.

化学・薬学における確率過程では, 特に, 離散的な時間変数で表されたマスター方程式とその解が, 数値計算をする上で, 重要になると考えられる.

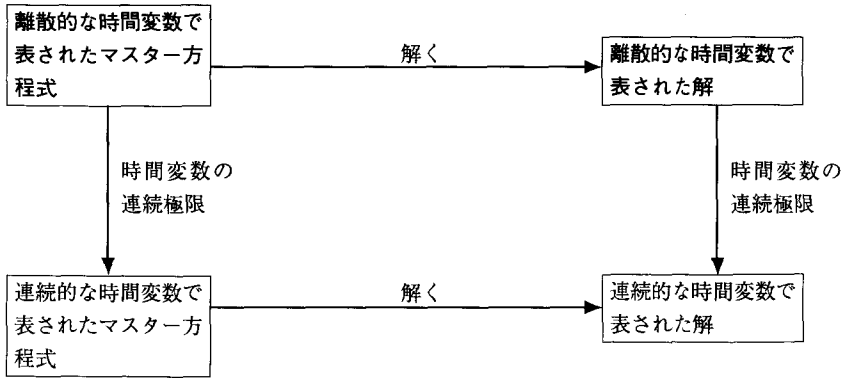


図 1. マスター方程式とその解の連続極限

2. 2 状態間の遷移過程

この節と次の節では化学・薬学に現れる確率過程として非常に重要な Poisson 過程について説明する。図 2 のように、系が状態 A と状態 B のいずれかをとり、単位時間当たりに状態 A から状態 B に遷移する確率が定数 p であるとする。このような系は、薬学において多くの応用例をもつ。例

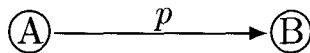


図 2. 単位時間当たりの状態 A から状態 B への遷移

えば、化学反応速度論における 1 次反応、薬物の体内動態に関する 1 コンパートメントモデル、放射性元素の崩壊などが挙げられる。この系が離散な時刻 k に状態 A にある確率を $P(A, k)$ 、状態 B にある確率を $P(B, k)$ とすると、マスター方程式は (8) 式より、

$$\begin{aligned} P(A, k+1) &= (1-p)P(A, k) \\ P(B, k+1) &= pP(A, k) + P(B, k) \end{aligned} \tag{14}$$

で与えられる。(14)式は $P(A, k)$, $P(B, k)$ について線形方程式なので, 次のように行列形式で表すと便利である.

$$\begin{pmatrix} P(A, k+1) \\ P(B, k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p & 0 \\ p & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

確率の保存 $P(A, k) + P(B, k) = P(A, 0) + P(B, 0) = 1$ を考慮し, マスター方程式 (15) を初期条件 $P(A, 0) = 1$, $P(B, 0) = 0$ の下で解くと

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1-p & 0 \\ p & 1 \end{pmatrix}^k \begin{pmatrix} P(A, 0) \\ P(B, 0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (1-p)^k & 0 \\ 1-(1-p)^k & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1-p)^k \\ 1-(1-p)^k \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (16)$$

が得られる.

この例において, 時間変数を離散化した方程式が数値計算や化学・薬学への応用において有利な点は, 単位時間当たりの遷移確率 p の値が $0 \leq p \leq 1$ の有理数ならば, $P(A, k)$, $P(B, k)$ はそれぞれ p の有理式なので, 任意の時刻 k において $P(A, k)$, $P(B, k)$ の値はそれぞれ有理数のままであるという点である. つまり, この例のようにマスター方程式を差分方程式として扱う場合には, 解に Napier 数 e が現れないため, 超越数を数値として使わずに済むという利点がある.

もちろん, (16)式で時間変数 k を連続的な変数にする極限 (連続極限) をとると, 従来使われている Napier 数 e を用いた表式が得られる. この連続極限のとり方は次の通りである. まず, (16)式で時間間隔 Δt を導入し, 時間変数 k と単位時間当たりの遷移確率 p を

$$k \longrightarrow \frac{t}{\Delta t}, \quad p \longrightarrow p \Delta t \quad (17)$$

と置き換える. このとき, t は連続的な変数としての時間変数である. した

がって, (16) 式で連続極限 $\Delta t \rightarrow 0$ をとり

$$\begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \begin{pmatrix} P(A, \frac{t}{\Delta t}) \\ P(B, \frac{t}{\Delta t}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-pt} \\ 1 - e^{-pt} \end{pmatrix} \quad (18)$$

が得られる. この解 (18) は, 連続的な時間変数で表されたマスター方程式 (10) から得られる微分方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p & 0 \\ p & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} \quad (19)$$

を初期条件 $P(A, 0) = 1, P(B, 0) = 0$ の下で直接解いて求めることもできる.

さらに上の例で, 状態 B から状態 A への遷移も取り入れた場合を考えてみる (図 3). この例が対応する, 化学・薬学で扱われる現象としては, 化学反応における可逆反応や生体膜の浸透などが挙げられる.

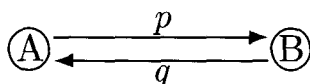


図 3. 単位時間当たりの状態 A から状態 B への遷移

このとき, 単位時間当たりに状態 B から状態 A へ遷移する確率を定数 q とすると, 離散的な時間変数でのマスター方程式は

$$\begin{pmatrix} P(A, k+1) \\ P(B, k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p & q \\ p & 1-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \end{pmatrix} \quad (20)$$

となる. (20) 式と確率の保存則

$$P(A, k) + P(B, k) = P(A, 0) + P(B, 0) = 1 \quad (21)$$

を連立し，初期条件件 $P(A, 0) = 1$, $P(B, 0) = 0$ の下で解くと

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1-p & q \\ p & 1-q \end{pmatrix}^k \begin{pmatrix} P(A, 0) \\ P(B, 0) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{q + p(1-p-q)^k}{p+q} & \frac{q - q(1-p-q)^k}{p+q} \\ \frac{p - p(1-p-q)^k}{p+q} & \frac{p + q(1-p-q)^k}{p+q} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{q + p(1-p-q)^k}{p+q} \\ \frac{p - p(1-p-q)^k}{p+q} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{22}$$

が得られる．この例においても，単位時間当たりの遷移確率 p, q の値がそれぞれ $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$ の有理数ならば， $P(A, k)$, $P(B, k)$ はそれぞれ p, q の有理式なので，任意の時刻 k において $P(A, k)$, $P(B, k)$ の値はそれぞれ有理数のままであることが分かり，この例の場合にも，Napier 数のような超越数を数値として使わずに済む．

(22) 式で時間間隔 Δt を導入し，時間変数 k と単位時間当たりの遷移確率 p, q をそれぞれ

$$k \longrightarrow \frac{t}{\Delta t}, \quad p \longrightarrow p\Delta t, \quad q \longrightarrow q\Delta t \tag{23}$$

と置き換え，連続極限 $\Delta t \rightarrow 0$ をとると

$$\begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \begin{pmatrix} P(A, \frac{t}{\Delta t}) \\ P(B, \frac{t}{\Delta t}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{q + p e^{-(p+q)t}}{p+q} \\ \frac{p - p e^{-(p+q)t}}{p+q} \end{pmatrix} \tag{24}$$

を得る．この解 (22) は，連続的な時間変数で表されたマスター方程式 (10) から得られる微分方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p & q \\ p & -q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \end{pmatrix} \tag{25}$$

を初期条件 $P(A, 0) = 1$, $P(B, 0) = 0$ の下で直接解いて求めることもできる。

ここで紹介したモデルを、実際、化学や薬学の系に応用する場合には、時刻 t に各状態にある確率 $P(A, t)$ や $P(B, t)$ を各状態にある分子数や物質の濃度と解釈する必要がある。例えば、時刻 t に状態 A にある物質の濃度を $C_A(t)$ 、状態 B にある物質の濃度を $C_B(t)$ とすると、時刻 0 に状態 A にある物質の濃度を C_0 として、

$$\begin{aligned} C_A(t) &= C_0 P(A, t), \\ C_B(t) &= C_0 P(B, t) \end{aligned} \quad (26)$$

と、それぞれ、表すことができる。このように、様々な現象にこのモデルを応用する場合には、規格化定数 C_0 を決める事により実現できる。これは、以下で説明するモデルにおいても同様である。

3. 3 状態間の遷移過程

Poisson 過程の次の例として、図 4 のような 3 状態間の遷移について考えてみる。この図において、定数 p_1, q_1, p_2, q_2 は単位時間当たりそれぞれ

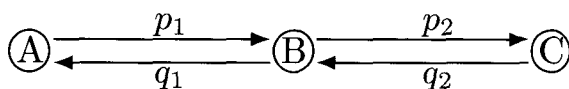


図 4. 単位時間当たりの状態 A, B, C 間の遷移

れの状態間を遷移する確率である。特に $q_2 = 0$ の場合の例として、薬物の体内動態に関する 2 コンパートメントモデルなどが考えられる。

この系が離散的な時刻 k に状態 A, B, C にある確率をそれぞれ

$$P(A, k), P(B, k), P(C, k)$$

とすると、図4の遷移過程に対するマスター方程式は(8)式より、

$$\begin{pmatrix} P(A, k+1) \\ P(B, k+1) \\ P(C, k+1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p_1 & q_1 & 0 \\ p_1 & 1-p_2-q_1 & q_2 \\ 0 & p_2 & 1-q_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \\ P(C, k) \end{pmatrix} \quad (27)$$

と表すことができる。初期条件 $P(A, 0) = 1$, $P(B, 0) = P(C, 0) = 0$ の下で、(27)式を解くと

$$\begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \\ P(C, k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p_1 & q_1 & 0 \\ p_1 & 1-p_2-q_1 & q_2 \\ 0 & p_2 & 1-q_2 \end{pmatrix}^k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

が得られる。(28)式右辺において、 p_1, q_1, p_2, q_2 を未知数として残したまま 3×3 行列の k 乗を展開し、各成分を頭わに書き下すとかなり長い式になる。そこで、 p_1, q_1, p_2, q_2 に典型的な値を代入した解を挙げることにする。 $p_1 = \frac{1}{2}, q_1 = \frac{1}{2}, p_2 = \frac{1}{2}, q_2 = 0$ のとき

$$\begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \\ P(C, k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2^{-1-2k}}{5} \left\{ (5-\sqrt{5})(1-\sqrt{5})^k + (5+\sqrt{5})(1+\sqrt{5})^k \right\} \\ \frac{4^{-k}}{\sqrt{5}} \left\{ -(1-\sqrt{5})^k + (1+\sqrt{5})^k \right\} \\ \frac{2^{-1-2k}}{5} \left\{ 5 \cdot 2^{1+2k} + (-5+3\sqrt{5})(1-\sqrt{5})^k - (5+3\sqrt{5})(1+\sqrt{5})^k \right\} \end{pmatrix} \quad (29)$$

$p_1 = \frac{1}{2}, q_1 = \frac{1}{3}, p_2 = \frac{1}{3}, q_2 = \frac{1}{2}$ のとき

$$\begin{pmatrix} P(A, k) \\ P(B, k) \\ P(C, k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{14} \left\{ 4 + 7 \cdot 2^{-k} + (-\frac{1}{2})^k 3^{1-k} \right\} \\ -\frac{3}{7} \left\{ -1 + (-\frac{1}{6})^k \right\} \\ \frac{1}{14} \left\{ 4 - 7 \cdot 2^{-k} + (-\frac{1}{2})^k 3^{1-k} \right\} \end{pmatrix} \quad (30)$$

などが, 典型的な値を代入した例である. これらの例からも分かるように, (29),(30) 式には Napier 数のような超越数は現れない. (29) には無理数 $\sqrt{5}$ が現れるが, 数値計算として扱う際には, 超越数よりは扱いやすいであろうと思われる.

また, (29), (30) 式で, それぞれ, 時間変数について連続極限をとると

$$\begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \\ P(C, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{e^{-(3+\sqrt{5})t/4}}{10} \left\{ 5 - \sqrt{5} + (5 + \sqrt{5})e^{\sqrt{5}t/2} \right\} \\ \frac{e^{-(3+\sqrt{5})t/4}}{\sqrt{5}} (-1 + e^{\sqrt{5}t/2}) \\ \frac{e^{-(3+\sqrt{5})t/4}}{10} \left\{ -5 + 3\sqrt{5} - (5 + 3\sqrt{5})e^{\sqrt{5}t/2} + 10e^{(3+\sqrt{5})t/4} \right\} \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$$\begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \\ P(C, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{14} (4 + 3e^{-7t/6} + 7e^{-t/2}) \\ \frac{3}{7} (1 - e^{-7t/6}) \\ \frac{1}{14} (4 + 3e^{-7t/6} - 7e^{-t/2}) \end{pmatrix} \quad (32)$$

となる. これらの解は連続的な時間変数で表されたマスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \\ P(C, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 & q_1 & 0 \\ p_1 & -p_2 - q_1 & q_2 \\ 0 & p_2 & -q_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(A, t) \\ P(B, t) \\ P(C, t) \end{pmatrix} \quad (33)$$

を直接解いて求めることもできる.

4. 拡散過程

媒質中での化学反応や分子の膜の透過などの現象において, 拡散過程が重要になる場合がある. 拡散過程の中でも最も典型的な Gauss 過程の研究

は自然科学や社会科学の広い分野にわたって行われてきた。近年、非 Gauss 過程や非線形過程も多く分野で注目されてきているが、まず、ここでは化学・薬学の分野に関係すると思われる Gauss 過程に焦点を絞り解説してゆくことにする。

拡散過程の理論は、通常、格子上的ランダムウォークのモデルで、格子間隔の連続極限を取ることににより、構成される^{3,5)}。 d 次元 Euclid 空間内の正方格子上的動点 A を考えてみよう。図 5 は $d = 2$ の場合の格子点を図示

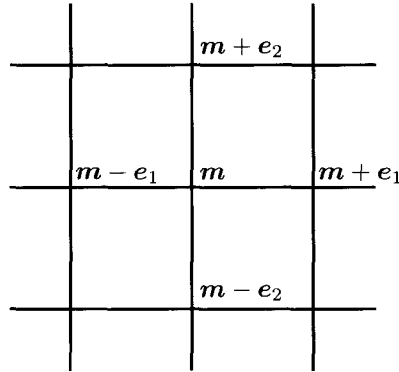


図 5. $d = 2$ の場合の正方格子

したものである。動点 A は必ず格子点にあるため、任意の時刻におけるその位置ベクトル m は

$$m = \sum_{\mu=1}^d m_{\mu} e_{\mu} \quad (34)$$

と表される。ここで、 $m_{\mu}; \mu = 1, \dots, d$ はそれぞれ整数値をとり、 $e_{\mu}; \mu = 1, \dots, d$ はそれぞれ各方向の基本ベクトルを表すものとする。

つぎに、任意の時刻 n に動点 A が位置 m にあり、単位時間後、最近接点 $m + e_{\mu}; \mu = 1, \dots, d$ に移動する確率がそれぞれ p_{μ} 、最近接点 $m - e_{\mu}; \mu = 1, \dots, d$ に移動する確率がそれぞれ q_{μ} である、正方格子上的ランダムウォー

クのモデルを考えてみることにする¹。ただし、 $p_\mu, q_\mu; \mu = 1, \dots, d$ はそれぞれ任意の時刻において一定で、

$$\sum_{\mu=1}^d (p_\mu + q_\mu) = 1, \quad 0 \leq p_\mu \leq 1, \quad 0 \leq q_\mu \leq 1 \quad (35)$$

を満たすものとする。この確率過程は Markov 過程であり、動点 A が時刻 n に位置 \mathbf{m} にある確率を $P(\mathbf{m}, n)$ とすると、マスター方程式は(8) より

$$P(\mathbf{m}, n+1) = \sum_{\mu=1}^d \{q_\mu P(\mathbf{m} + \mathbf{e}_\mu, n) + p_\mu P(\mathbf{m} - \mathbf{e}_\mu, n)\} \quad (36)$$

となる。このマスター方程式を、初期条件

$$P(\mathbf{m}, 0) = \delta_{\mathbf{m}, 0} = \prod_{\mu=1}^d \delta_{m_\mu, 0} \quad (37)$$

の下で解くと、

$$P(\mathbf{m}, n) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}} \left\{ \sum_{\mu=1}^d (q_\mu e^{ik_\mu} + p_\mu e^{-ik_\mu}) \right\}^n \quad (38)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{k} := \sum_{\mu=1}^d k_\mu \mathbf{e}_\mu$ である。

つぎに、(38) 式の連続極限を計算してみる。上記の正方格子上のランダムウォークのモデルから拡散過程を導く場合、確率変数 \mathbf{m} と時間変数 n の両方について連続極限をとる必要がある。そこで、(38) 式において各変数を

$$m_\mu \longrightarrow \frac{x_\mu}{\Delta x}, \quad n \longrightarrow \frac{t}{\Delta t}, \quad k_\mu \longrightarrow k_\mu \Delta x \quad (39)$$

と置き換え、確率密度

$$p\left(\frac{\mathbf{x}}{\Delta x}, \frac{t}{\Delta t}\right) := \frac{1}{(\Delta x)^d} P\left(\frac{\mathbf{x}}{\Delta x}, \frac{t}{\Delta t}\right) \quad (40)$$

¹通常の拡散過程では $p_\mu = \frac{1}{2}, q_\mu = \frac{1}{2}$ と固定して考える場合が多いが、ここでは、格子の非等方性も考慮できるように固定せずに考える。このような場合、拡散過程にはドリフト項が現れることが特徴である。

を導入し, 連続極限 $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$ をとると,

$$\begin{aligned}
 p(\mathbf{x}, t) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} p\left(\frac{\mathbf{x}}{\Delta x}, \frac{t}{\Delta t}\right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{(4\pi t)^d \prod_{\mu=1}^d D_{\mu}}} \exp\left[-\frac{1}{4t} \sum_{\mu=1}^d \frac{(x_{\mu} - c_{\mu}t)^2}{D_{\mu}}\right] \quad (41)
 \end{aligned}$$

が得られる. このとき, 拡散係数 $D_{\mu} := \frac{p_{\mu} + q_{\mu}}{2} \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$ と移動係数 (ドリフト係数) $c_{\mu} := (p_{\mu} - q_{\mu}) \frac{\Delta x}{\Delta t}$ は連続極限をとる際には固定して考えた. (41) から分かるように, この拡散過程における確率密度は中心が c_{μ} で移動する Gauss 分布であることが分かる (図 6). このことから, 拡散過程は Gauss 過程ともよばれる.

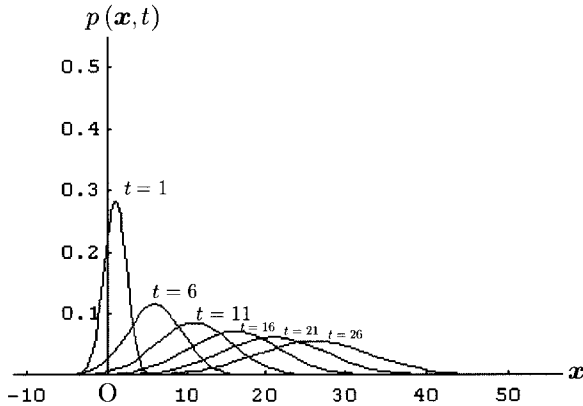


図 6. $d = 1, D_{\mu} = 1, c_{\mu} = 1$ の場合の拡散

また, (41) 式の確率密度 $p(\mathbf{x}, t)$ は拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{x}, t) = \sum_{\mu=1}^d \left\{ -c_{\mu} \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + D_{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_{\mu}^2} \right\} p(\mathbf{x}, t) \quad (42)$$

の解になっていることもわかる.

5. 一般的な過程への拡張と経路積分の方法

前節で得られた結果は、Gauss 過程の典型的な例であるが、これは、もちろん偏微分方程式である拡散方程式(42)を直接解くことによっても得られることが知られている。この拡散方程式は C-K 方程式 (5) の連続極限をとることによって得られるが、この連続極限をとる過程では非 Gauss 過程を含むより一般的な方程式が得られ、Kramers-Moyal 方程式 (K-M 方程式) と呼ばれている²⁾。ここでは、非 Gauss 過程も考慮して、C-K 方程式 (5) の連続極限を扱ってみることにする。化学・薬学に現れる現象との対応はまだはっきりしていない部分が多いが、これを明らかにすることはこれからの興味深い課題である。また、これらの応用に際し、量子物理学で用いられる経路積分の公式が重要であろうと思われるため、その公式の導出についても説明する。

(13) 式の右辺第 1 項で $x' = x - y$ 、第 2 項で $x' = x + y$ とおくと

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = & \int_{\Omega} dy [W(x + y - y', t | x - y', t) P(x - y', t) \\ & - W(x + y', t | x, t) P(x, t)] \Big|_{y'=y} \end{aligned} \quad (43)$$

と書き換えることができる。(43) 式の右辺第 1 項で Taylor 展開

$$\begin{aligned} & W(x + y - y', t | x - y', t) P(x - y', t) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-y')^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial x^k} W(x + y, t | x, t) P(x, t) \end{aligned} \quad (44)$$

を用い、

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial x^k} a_k(x, t) P(x, t) \quad (45)$$

が得られる。(45) 式の右辺は K-M 展開として知られている。ここで、遷移確率についての k 次のモーメント $a_k(x, t)$ を

$$a_k(x, t) := \int_{\Omega} dy y^k W(x + y, t | x, t) = \int_{\Omega} dy (y - x)^k W(y, t | x, t) \quad (46)$$

とおいた。

(45) 式右辺を $P(x, t)$ に作用する作用素 $-\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t)$ を用いて書き換えると

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t) P(x, t) \quad (47)$$

となり、この方程式は K-M 方程式として知られている。

また、(46) 式の k 次のモーメントが $k \geq 3$ について $a_k(x, t) = 0$ を満たすとき、K-M 方程式 (45) は

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} a_1(x, t) P(x, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} a_2(x, t) P(x, t) \quad (48)$$

となり、この方程式は Fokker-Planck 方程式 (F-P 方程式) として知られている。さらに、 $a_1(x, t) = c_1, a_2(x, t) = D_1$ の場合には $d = 1$ の拡散方程式になっていることがわかり、高次元 $d > 1$ への拡張も明らかであろう。

(47) 式の作用素 $\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t)$ の中の微分作用素を並べ替えて、 $P(x, t)$ に作用させると

$$-\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t) P(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \frac{\partial^{k-j} a_k(x, t)}{\partial x^{k-j}} \frac{\partial^j}{\partial x^j} P(x, t) \quad (49)$$

となる。これを用い、初期条件 $P(x, t_0) = P(x, t_0 | x_0, t_0) = \delta(x - x_0)$ の下で K-M 方程式 (47) を解いて

$$P(x, t) = P(x, t | x_0, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell}{2\pi} \exp \left\{ i\ell(x - x_0) - \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{H}(x, \ell, \tau) \right\},$$

$$\mathcal{H}(x, \ell, \tau) := \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} \frac{\partial^{k-j} a_k(x, \tau)}{\partial x^{k-j}} (i\ell)^j \quad (50)$$

と形式的に表すことができる。

確率変数 x で表される状態に滞在する平均時間 $G(x - x_0)$ が次式で定義

される³⁾。

$$G(x-x_0) := \int_{t_0}^{\infty} dt P(x, t) = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell}{2\pi} \exp \left\{ i\ell(x-x_0) - \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{H}(x, \ell, \tau) \right\} \quad (51)$$

(51) 式で関数 $\mathcal{H}(x, \ell, \tau)$ が時間 $t_0 \leq \tau < t$ において一定とみなせる場合

$$\begin{aligned} G(x-x_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell}{2\pi} e^{i\ell(x-x_0)} \int_{t_0}^{\infty} dt \exp \{ -(t-t_0) \mathcal{H}(x, \ell, t_0) \} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell}{2\pi} \frac{e^{i\ell(x-x_0)}}{\mathcal{H}(x, \ell, t_0)} \end{aligned} \quad (52)$$

となり,

$$\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t_0) G(x-x_0) = \delta(x-x_0) \quad (53)$$

が成り立つので, $G(x-x_0)$ は作用素 $\hat{\mathcal{H}}(x, \frac{\partial}{\partial x}, t_0)$ に対する Green 関数とみなすことができる。

場の量子論の方法に習って, (50) 式を経路積分を用いて表すことができる。この経路積分の方法は, 参考文献³⁾の統計場理論とも関連し, 量子化学の分野をはじめ, 広く化学や薬学の分野に応用できることが期待できる。

系の状態 (x_i, t_i) と (x_f, t_f) の間の遷移において, 時間 $t_f - t_i$ を n 個の区間に分割し

$$t_i = t_0 < t_1 < \cdots < t_n = t_f \quad (54)$$

とすると, 遷移確率 $P(x_f, t_f | x_i, t_i)$ は, C-K 方程式 (5) より,

$$P(x_f, t_f | x_i, t_i) = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^{n-1} \int_{\Omega} dx_k P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) P(x_1, t_1 | x_0, t_0) \quad (55)$$

と表すことができる。ここで, $x_0 = x_i$, $x_n = x_f$ である。(55) の $P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k)$ について, 微小区間 $t_k \leq t < t_{k+1}$ においてハミルトニアン

$\mathcal{H}(x, \ell, \tau)$ が一定であるとみなすと

$$P(x_{k+1}, t_{k+1} | x_k, t_k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell_k}{2\pi} \exp \{ i\ell_k(x_{k+1} - x_k) - (t_{k+1} - t_k) \mathcal{H}(x_k, \ell_k, t_k) \} \quad (56)$$

となり, これを (55) 式に代入し

$$P(x_f, t_f | x_i, t_i) = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^{n-1} \int_{\Omega} dx_k \prod_{k=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\ell_k}{2\pi} \exp \left[\sum_{k=0}^n \{ i\ell_k \Delta x_k - \Delta t_k \mathcal{H}(x_k, \ell_k, t_k) \} \right] \quad (57)$$

を得る. ここで, $\Delta x_k := x_{k+1} - x_k$, $\Delta t_k := t_{k+1} - t_k$ である. (57) 式で $n \rightarrow \infty$ をとり

$$P(x_f, t_f | x_i, t_i) = \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}\ell \exp \left[\int_{t_i}^{t_f} dt \{ i\ell \dot{x} - \mathcal{H}(x, \ell, t) \} \right] \quad (58)$$

と形式的に表すことができる. この公式は虚時間形式での経路積分の公式に相当することが分かる.

この汎関数積分についての収束性については考える系によって大きく異なると思われるため, この公式は形式的に書き下したものであり, 実際の系に用いる場合は注意が必要である. 前節で扱った拡散過程については, そこで得られたように, 収束することがわかっている.

参 考 文 献

- 1) W. Paul and J. Baschnagel; *Stochastic Processes from Physics to Finance*; (Springer 1999).
- 2) 鈴木増雄; 岩波講座現代の物理学 4 統計力学; (岩波書店, 1994).
- 3) C. Itzykson and J. M. Drouffe, *Statistical field theory*, Vols. 1 and 2 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1989).
- 4) 薩摩順吉; 理工系の数学入門コース 7 確率・統計; (岩波書店, 1989).
- 5) S. Chandrasekhar; *Rev. Mod. Phys.* **15** (1943) 1.