3　非平衡統計力学

3.1　応答関数と揺らぎ

3.1.1　一般論

この章から非平衡系の問題に入る。（今日は大雨）

これまでは平衡状態の統計力学であった。そこでは相転移現象から臨界現象という面白い分野があったが、ここからは平衡ではない状態を扱う。そうは言っても、非平衡の問題は大変難しいので現在でも研究が続けられている。平衡状態での統計力学では、分配関数から自由エネルギーの最小化、といった定式化ができているが、非平衡状態全般に対する一般的な定式化はまだない。

しかし、まずは平衡から少しだけずれた場合については摂動論を基礎とした理論が展開できる。これが「線形応答理論」である。東大の久保亮五先生が体系を完成させたものである。

相転移の臨界現象では、相関関数というものが大活躍した。これは空間方向の物理量の相関を示す量であった。この代わりに、非平衡系では「応答関数」というものを考える。これは空間方向ではなく、時間方向での相関を示すものであると考えてよい。

応答とは、考えている系に外から摂動を加えたときの系の反応のことである。外から加える摂動を「外場」という。たとえば、磁場、電場、光照射などが外場である。それに対して、系は応答する。応答はなんらかの物理量の変化として現れる。もし外場が十分小さければ、物理量の変化は外場の大きさに比例しているであろう。このような領域を線形応答の領域という。逆に外場の 3 乗に比例（2 乗というのは異例である）して変化する分は、非線形応答という。

臨界現象でも扱った帯磁率が応答関数の 1 つである。相転移に近づくにつれて帯磁率が発散していくが、これは相転移近傍の大きな揺らぎのために、系の応答が異常に大きくなるということを示していた。

いろいろな状態や物質中の電子状態などを調べるためには、実験してみないと分からないわけだが、実験とは基本的に対象に対して外場の摂動をかけて、それに対する応答を見るということである。このため、線形応答理論は非常に基本的で重要な概念なのである。

3.1.2　応答関数

外場がないときのハミルトニアンを H_0 と書く。（以下では、式の煩雑を避けるために演算子の記号 $\hat{\mathcal{H}}$ を用いないことにするが、混乱はないだろう。）

一般に外場を

$$H' = -AF \tag{1}$$

と書く。ここで A の方が演算子であり、F の方は一般化された「力」に相当するものである。このような外場がかかったときに、ある物理量演算子 B の期待値 $\langle B\rangle$ を考える。外場が十分小さいときに、$\langle B\rangle$ が

$$\langle B\rangle - \langle B\rangle_0 = \chi_{BA} F \tag{2}$$

が成り立ったとしたとき、比例係数 χ_{BA} を応答関数という。ここで $\langle B\rangle_0$ は、外場がないときの、B の期待値であるから、左辺は外場による B の期待値の変化分である。

たとえば、外場として磁場を考えるときは

$$H' = -\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H} \tag{3}$$

とすればよい。磁気モーメント $\boldsymbol{M}$ が演算子であり、磁場 $\boldsymbol{H}$ が「力」F である。このほかには、電気伝導の場合は電荷密度が演算子であり、スカラーポテンシャルが「力」に相当する。また光照射の場

合などでは、電流密度が演算子、ベクターポテンシャル $\boldsymbol{A}$ が「力」となる。(相対論的に電荷密度 $\leftrightarrow$ 電流密度、スカラーポテンシャル $\leftrightarrow$ ベクターポテンシャルという対応になっている)

この外場に対して応答する物理量は(も)、磁気モーメント $\boldsymbol{M}$ である。つまり磁気モーメントの期待値 $\langle \boldsymbol{M} \rangle$ の変化分を H' の摂動の元で計算して

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle - \langle \boldsymbol{M} \rangle_0 = \chi \boldsymbol{H} \tag{4}$$

とし、外場 $\boldsymbol{H}$ の比例係数を応答関数という。(今の場合は帯磁率)相転移のところでやったように、T_{c} 温度以下では自発磁化をもつので、$\langle \boldsymbol{M} \rangle_0$ は 0 ではない。

3.1.3 静的な線形応答 (1)

外場が時間によらない場合を、まず考える。摂動がかかったときの全ハミルトニアンは

$$H = H_0 + H' \tag{5}$$

であるから、このハミルトニアンの状態での B の期待値は、分配関数を Z として

$$\langle B \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H} B \tag{6}$$

である。この右辺を外場 F に関して摂動の 1 次まで計算すればよい。右辺の Tr は確認のため書いておくと、全ハミルトニアン H の固有値、固有状態、$E_n, |n\rangle$ が求まっていれば、

$$\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H} B \equiv \sum_{\text{all } n} e^{-\beta E_n} \langle n|B|n \rangle \tag{7}$$

のことである。

(1) まず、簡単な場合として、H' と H_0 が可換な場合を考えよう。この場合、指数関数は

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta(H_0 + H')} = e^{-\beta H_0} e^{-\beta H'} \tag{8}$$

とかける。最後の $e^{-\beta H'}$ を F に関して摂動展開すればよいので、

$$e^{-\beta H'} = 1 - \beta H' + \frac{1}{2} \beta^2 (H')^2 \cdots \tag{9}$$

と書ける。外場の 1 次まででよいので、右辺の第 2 項まで考えればよい。

これを用いて全ハミルトニアンの分配関数は

$$Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H} \sim \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_0}(1 - \beta H') = Z_0 - \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_0} \beta H' = Z_0 + \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_0} \beta A F \tag{10}$$

ここで Z_0 は外場が 0 のときの分配関数である。右辺第 2 項は外場が 0 のときの演算子 $\mathcal{O}$ の期待値

$$\langle \mathcal{O} \rangle_0 \equiv \frac{1}{Z_0} \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_0} \mathcal{O} \tag{11}$$

を用いて書けば

$$Z = Z_0 + Z_0 \beta \langle A \rangle_0 F \tag{12}$$

となる。

次に B の期待値の分子の項にも、上の式を用いると

$$\mathrm{Tr}\ e^{-\beta H} B = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H_0}(1 - \beta H') B = Z_0 \langle B \rangle_0 + Z_0 \beta \langle AB \rangle_0 F \tag{13}$$

となる。これらをあわせると B の期待値は

$$\langle B\rangle = \frac{Z_0\langle B\rangle_0 + Z_0\beta\langle AB\rangle_0 F}{Z_0 + Z_0\beta\langle A\rangle_0 F} = \frac{\langle B\rangle_0 + \beta\langle AB\rangle_0 F}{1+\beta\langle A\rangle_0 F} \tag{14}$$

となる。最後に分母になっている部分を F に関してテイラー展開すれば

$$\langle B\rangle \sim \left(\langle B\rangle_0 + \beta\langle AB\rangle_0 F\right)\left(1-\beta\langle A\rangle_0 F\right) = \langle B\rangle_0 + \beta\langle AB\rangle_0 F - \beta\langle A\rangle_0\langle B\rangle_0 F \tag{15}$$

この式と応答関数の定義式を比べて

$$\chi_{BA} = \beta\left(\langle AB\rangle_0 - \langle A\rangle_0\langle B\rangle_0\right) \tag{16}$$

が得られる。少し書き換えると

$$\chi_{BA} = \beta\langle\left(A-\langle A\rangle_0\right)\left(B-\langle B\rangle_0\right)\rangle_0 \tag{17}$$

$A-\langle A\rangle_0$ は演算子 A からその期待値（平均値）$\langle A\rangle_0$ を引いたものなので、期待値のまわりの揺らぎを表している。一般的に揺らぎをそのまま平均すると、

$$\langle(A-\langle A\rangle_0)\rangle_0 = 0 \tag{18}$$

となって消えてしまうが、上式のように 2 つの積の期待値は有限に残る。

このことは、『応答関数は、外場がかかっていないときの物理量 A と B の揺らぎに比例している』ということを意味する。さらに、応答関数は（電気抵抗の場合を考えると予想されるように）、系のエネルギー散逸（電気抵抗の場合はジュール熱）に結びついている。結局、エネルギー散逸と揺らぎは結びついていることになる。このことを遥動散逸定理という。

最後にハミルトニアン H_0 と外場の演算子 A が可換であることは、それほど珍しいことでもない。たとえば、磁気モーメント $\boldsymbol{M}$ は全電子などの全角運動量であるが、ハミルトニアン H_0 が空間回転対称性をもてば、全角運動量である $\boldsymbol{M}$ は保存量である。この場合、量子力学では H_0 と $\boldsymbol{M}$ は可換ということになる。

また、電流演算子 $\boldsymbol{j}$ は、電子の全運動量である。これも、「もし」ハミルトニアン H_0 が並進対称性を持てば、全運動量なので保存量である。つまり H_0 と $\boldsymbol{j}$ は可換である。ただし、これには注意が必要である。もし $\boldsymbol{j}$ が保存量だとすると、いったん走り出した電子の集団の電流は永久に保存されることになる。これでは永久電流であるが、（超伝導を除いて）通常の金属ではそのようなことは起こらない。通常は電気抵抗がある。これは実は系が並進対称性を持っていないからである。たとえば、不純物が 1 つでもあれば、ハミルトニアン H_0 は並進対称性を持たない。これが電気抵抗の原因（の 1 つ）である。（ただし、もっというと、不純物をふくめてすべての原子とすべての電子を考えれば、再び全運動量は保存する。この場合、電子の全運動量が抵抗によって失われた分は、結晶格子の方の運動量となっている。）

3.1.4　空間依存性がある場合（講義では飛ばした）

外場が空間依存性を持つ場合もよくある摂動である。たとえば正弦波を外場として用いるばあいである。この場合は波数 $\boldsymbol{q}$ を用いて応答関数が書ける。

まず外場のハミルトニアン H' を拡張して

$$H' = -\sum_j M_j H_{\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{19}$$

とする。（これは複素数であるように見えるが、$H_{-\boldsymbol{q}} = H_{\boldsymbol{q}}^*$ と取っておけば実になる）もし H_0 と H' が可換であれば、$A = M_j, B = M_i$ として、前節の方法を用いればよい。H' の各項（j の和について）

は、やはり線形なので、最後に j についての和を取ればよい。（ただし、$\boldsymbol{q}=0$ の場合に H_0 と可換であるような物理量であっても、一般に $\boldsymbol{q}\neq 0$ の場合は可換ではない。今は計算の例として仮に可換であるとして結果をしめす。非可換の場合への応用は次節でわかる）

この線形であることを考えて、応答のほうも和をとれば

$$\langle M_i\rangle-\langle M_i\rangle_0=\beta\sum_j\left(\langle M_iM_j\rangle_0-\langle M_i\rangle_0\langle M_j\rangle_0\right)H_{\boldsymbol{q}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{20}$$

となることが分かるであろう。j の和を少し工夫して

$$\langle M_i\rangle-\langle M_i\rangle_0=\beta\sum_j\left(\langle M_iM_j\rangle_0-\langle M_i\rangle_0\langle M_j\rangle_0\right)H_{\boldsymbol{q}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i)}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i}\equiv\chi_{\boldsymbol{q}}H_{\boldsymbol{q}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{21}$$

と書く。外場の $\boldsymbol{r}_j$ 依存性と同じような $\boldsymbol{r}$ 依存性が、応答のほうにも現れていることになる。ここで

$$\chi_{\boldsymbol{q}}=\beta\sum_j\left(\langle M_iM_j\rangle_0-\langle M_i\rangle_0\langle M_j\rangle_0\right)e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i)} \tag{22}$$

である。

この係数 $\chi_{\boldsymbol{q}}$ は一般に複素数になってしまうが、波数 $\boldsymbol{q}$ を持つ応答関数といえる。もし系が並進対称性を持つならば、すべての i に関しても同じ値になるはずなので、i についての和をとって、全サイト数 N で割って変形すると

$$\begin{aligned}\chi_{\boldsymbol{q}}&=\frac{\beta}{N}\sum_{i,j}\left(\langle M_iM_j\rangle_0-\langle M_i\rangle_0\langle M_j\rangle_0\right)e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i)}\\&=\frac{\beta}{N}\sum_{i,j}\left(\langle M_{-\boldsymbol{q}}M_{\boldsymbol{q}}\rangle_0-\langle M_{-\boldsymbol{q}}\rangle_0\langle M_{\boldsymbol{q}}\rangle_0\right)\end{aligned} \tag{23}$$

となる。ここで $M_{\boldsymbol{q}}$ は M_i のフーリエ変換で

$$M_{\boldsymbol{q}}=\sum_i M_ie^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{24}$$

である。

3.1.5 静的な線形応答 (2)

(2) 可換でない場合。