線形応答理論

宮崎　優

2020 年 10 月 21 日

固体物理の教科書だと (この本も例にもれず) 線形応答の量子統計力学による取り扱いである久保公式を導いてから応答関数や感受率の性質について議論することが多いが、ここではまず線形応答のマクロな視点の現象論から感受率が物理的に持つと期待される性質を考えてから、その感受率をミクロな視点から求める久保公式について説明する。とは言っても、線形応答理論の詳細については議論できない (時間的な事情とそもそも完全には理解していない) ので本[*1]を読むとか専門の人に聞くとかしてほしい。

1　線形応答のマクロな現象論

主張 1　静的な外場の場合の線形応答

系に静的な弱い外場 F を印加して熱平衡に達した場合を考えると、外場を印加した際の系の物理量 A は印加する前の平衡系の物理量 A_0 とある定数 χ^T を用いて

$$A \simeq A_0 + \chi^T F \tag{1}$$

と表されることが期待される。

物理量 A は F の関数 $A(F)$ として表されると仮定する。$A(F)$ が微分可能であれば、Taylor 展開より

$$A(F) = A(0) + A'(0)F + O(F^2)$$

となることからわかる[*2]。

主張 2　動的な外場の場合の線形応答

時刻 $t = t_0$ から弱い外場 $F(t)$ をゆっくりとかけ始める場合を考える。このとき時刻 t での物理量 $A(t)$ はある関数 $\chi(t)$ を用いて

$$A(t) = A(t_0) + \int_{-\infty}^{t} dt' \chi(t - t')F(t') \tag{2}$$

と表される。 このときの関数 $\chi(t)$ を**応答関数**と呼ぶ。また、階段関数を $\theta(t)$ として

[*1] 浅野: 固体電子の量子論 (東大出版会)、早川: 非平衡統計力学 (SGC ライブラリ)、戸田ら: 統計物理学 (岩波 現代物理学の基礎)、西川ら: 統計物理学 (朝倉物理学大系)

[*2] F がどれだけ小さければよいかというのは、単に Taylor 展開の 2 次以上の項が 1 次に比べて小さければよいというだけではない。例えば外場の変調が相転移点にかかってしまうと、$A(F)$ は微分可能でなくなるだけではなく、そもそも F の 1 価関数として表せない場合というのも考えられる。

$\chi^R(t) := \chi(t)\theta(t)$ とすると

$$A(t) = A(t_0) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi^R(t-t')F(t') \tag{3}$$

とも書ける。これは畳み込みの形になっているので Fourier 変換すると

$$A(\omega) = \chi^R(\omega)F(\omega) \tag{4}$$

となる。$\chi^R(\omega)$ を**感受率**と呼ぶ。

以下 $A(t_0) = 0$ とする。$A(t_0) \neq 0$ のときは以下の $A(t)$ を $\Delta A(t) := A(t) - A(t_0)$ に置き換えて考えれば良い。

(2) の形を決めるのは以下の物理的仮定による。

1. 時刻 t での物理量は因果律に従う。つまり、時刻 $t' > t$ の寄与は $A(t)$ の計算には入ってはいけない。
2. 物理系の状態の時間発展は時刻 t に対して何らかの微分方程式として表される[*3]とすると、物理量 $A(t)$ は時間についての積分で表される。
3. 微小時間 $[t', t' + \Delta t']$ の間の変化を考えると、外場が非常に弱く、その時間変化もゆっくりだという条件から、この時間のうちに変化する物理量の変化は $F(t')$ の 2 次以降及び $\frac{dF(t')}{dt'}$ の 1 次以降の項は無視できて

$$A(t' + \Delta t') \sim A(t') + \big(t'\text{の関数}\big) \times F(t')$$

   であることが期待される[*4]。
4. 時間の並進対称性。つまり全く同じ条件で異なる時刻から実験を開始した際に同じ結果が得られる。
5. $t' < t_0$ で $F(t') = 0$。

また、この感受率の実部と虚部は以下の関係式で結ばれる。つまり感受率の実部と虚部は全く等価な情報を持つ。

主張 3 Kramers-Krönig の関係式

$$\Re\chi^R(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\Im\chi^R(\omega)}{\omega - \omega'} \tag{5}$$

$$\Im\chi^R(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\Re\chi^R(\omega)}{\omega - \omega'} \tag{6}$$

ここで $\Re$、$\Im$ は複素数の実部と虚部、$\mathcal{P}$ は積分の主値。

[*3] Boltzmann 方程式、von Neumann 方程式など

[*4] A の変化量は $F(t),\ t \in [t', t' + \Delta t']$ についての汎関数であると考えられるが、$F(t' + \xi) = F(t') + \frac{F(t')}{dt'}\xi + O(\xi^2),\ \xi \in [0, \Delta t']$ より、$\Delta t'$ が十分小さければ A の変化量は近似的に $F(t')$ と $\frac{F(t')}{dt'}$ の関数とみなせると思われる。これらの変数について展開することを考えるが、$F(t')$ の時間変化がゆっくりであることから $\frac{F(t')}{dt'}$ は $F(t')$ の項より小さいと考えて $F(t')$ の 2 次以降及び $\frac{dF(t')}{dt'}$ の 1 次以降の項は無視した。

2　久保公式

主張 4　相互作用表示

時間依存するハミルトニアン $H'(t)$ を時間依存しない部分 H_0 と時間依存する部分 $H_{\mathrm{ex}}(t)$ に分ける。Schrödinger 表示の演算子 A と状態 $|\psi(t)\rangle$ に対し、相互作用表示の演算子と状態を

$$|\psi(t)\rangle_I := e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\psi(t)\rangle \tag{7}$$

$$\tilde{A}(t) := e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}Ae^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} \tag{8}$$

と定義する。このとき状態の時間発展は

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle_I = \tilde{H}_{\mathrm{ex}}(t)|\psi(t)\rangle_I \tag{9}$$

で表される。

導出は Schrödinger 方程式に代入すればよい。久保公式は時間依存する摂動論から導かれるが、演算子 A、B に対して $[A,B]\neq 0$ のとき $e^{A+B}\neq e^A e^B$ であるという事情から Heisenberg 表示や Schrödinger 表示では式が非常に煩雑になってしまうが、相互作用表示を用いることで式が単純になる。

主張 5　断熱感受率と久保公式

$t=-\infty$ で熱浴と相互作用させて熱平衡状態となっている系に対して、熱浴との相互作用を断ち切ってからゆっくりと弱い外場 $F(t)$ を徐々に加え始める。外場を加える前の系のハミルトニアンを H_0、外場によるハミルトニアンを $H_{\mathrm{ex}}(t)=-BF(t)$ と表すとき、演算子 A の時刻 t での期待値は前章の内容から

$$\langle A(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} dt'\chi(t-t')F(t') \tag{10}$$

と書ける。ここで**断熱応答関数** $\chi(t)$ が

$$\chi_{AB}(t) = \left\langle\left[\tilde{A}(t),B\right]\right\rangle_0 \tag{11}$$

で表されるというのが**久保公式**である。なお $\langle\cdots\rangle$ が時刻 t での (非平衡) 分布での平均、$\langle\cdots\rangle_0$ が外場を加えていない際の熱平衡分布での平均を表し、$\langle A\rangle_0=\langle B\rangle_0=0$ とした。

外場を加えた際の系の時間発展は熱浴との相互作用がないので、原理的にはハミルトニアン $H(t)=H_0+H_{\mathrm{ex}}(t)$ による量子系の時間発展方程式 (Schrödinger 方程式あるいは von Neumann 方程式) を解けば良い。時間依存する摂動論の 1 次を取れば久保公式が導かれる。

断熱感受率

$$\chi^R_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\chi^R_{AB}(t)e^{i\omega t-\eta t}\quad(\eta\searrow +0) \tag{12}$$

を[*5]実際に H_0 の固有エネルギー E_m と対応する固有状態 $|m\rangle$ で表してみると

$$\chi_{AB}^R(\omega) = \sum_{m,n} p_n \left\{ \frac{\langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle}{\hbar(\omega + i\eta) + E_m - E_n} - \frac{\langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle}{\hbar(\omega + i\eta) + E_n - E_m} \right\} \tag{13}$$

となる。ここで p_n は外場を加える前の熱平衡状態の分布で、カノニカル分布を考えるなら

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}}$$

である。

主張 6 等温感受率

熱浴と相互作用させたさせたまま系に一定の外場 $F = F_0$ を加えて熱平衡に達した場合を考えると、物理量 A の期待値は

$$\langle A\rangle' = \chi^T F_0 \tag{14}$$

$$\chi_{AB}^T = \sum_{m,n} p_n \left\{ \frac{\langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle}{i\hbar\eta + E_m - E_n} - \frac{\langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle}{i\hbar\eta + E_n - E_m} \right\} + \beta \sum_n p_n \langle n|A|n\rangle \langle n|B|n\rangle \tag{15}$$

で表される。χ^T は**等温感受率**と呼ばれる。

今度は系は熱浴と相互作用しており、熱平衡に達しているので外場を含めたハミルトニアン $H = H_0 - BF_0$ のカノニカル分布での平均を取れば期待値は求まる。1 次の (時間依存しない) 摂動論を用いれば上の結果が得られる。

久保公式から求めた断熱感受率は実際の実験系の感受率をどの程度妥当に再現しているのだろうか。具体的な設定で感受率を考えると、例えば磁場を印加して十分待った後に磁化を見るような実験では、磁化率は等温感受率とみなせるだろう。一方で電場を印加して電流を見る場合は、伝導率は熱平衡にはないので等温感受率でもなく、完全に系は孤立しているわけではない (例えば固体試料中の電子系を考えると、試料の格子振動や配線したリードとの相互作用がある) ため、断熱感受率でもない。しかし、断熱感受率 $\chi_{AB}^R(\omega)$ と等温感受率 χ_{AB}^T を比べてみると

$$\chi_{AB}^T = \chi_{AB}^R(\omega \to 0) + \beta \sum_n p_n \langle n|A|n\rangle \langle n|B|n\rangle$$

という関係があることに気づく。つまり右辺第 2 項が 0 であれば断熱感受率と等温感受率は一致する。この条件が満たされているとき、**混合性**[*6]が満たされているという。等温感受率の設定は系の分布が外部の自由度 (熱浴) に完全に支配されている極限なのに対し、断熱感受率では系の分布は (外場以外の) 外部の自由度の影響を全く受けない極限に相当する。(厳密な表現ではないが) 実際の設定ではこれらの中間の場合に相当すると考えられるので、これら 2 つの極限の感受率が一致していれば実際の設定での感受率もそれに一致することが期待され、久保公式から感受率を求めても良いと考えられる。

[*5] 階段関数のナイーブな Fourier 変換 $\int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i\omega t}$ が収束しないため、微小の正数 η を用いて $\int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i\omega t - \eta t} = \frac{1}{i\omega - \eta}$ で Fourier 変換を定義する。(12) でなぜ η が出てきたかというと $\chi_{AB}^R(t) = \theta(t)\chi_{AB}(t)$ に階段関数が含まれていること、すなわち物理的には因果律を表しているといえる。

[*6] 混合性の定義は文献によってことなるらしい。

3　質問

教科書の内容の要約だけのせても面白くないので、勉強中に思いついた自明でなさそうな疑問をいくつか挙げてみた。調べたり考えたりしてわかったこともあるが、完全に理解できたわけではないし、時間中に説明しないつもりなので、興味があれば考えてみるといいんじゃないでしょうか。

質問 1　Seebeck 効果とう k や熱伝導では外場ではなく温度勾配を加える。これらについて線形応答の現象論は成立するのだろうか。また、温度の違いはハミルトニアンとしては記述できないが、久保公式に相当する定式化は可能だろうか。

質問 2　混合性

$$\sum_n p_n \langle n|A|n\rangle \langle n|B|n\rangle = 0$$

が成り立たない場合というのはどのような場合だろうか[*7]。

[*7] ちなみに成り立つ場合については西川ら: 統計物理学 (朝倉物理学大系) に載っていると教科書には書いてあるが、(真面目に読んだわけではないが、) 該当箇所はよくわからなかった。