

散逸系のゆらぎの定理と一般化 Green-Kubo 公式

早川尚男

京都大学基礎物理学研究所

量子系と古典系の散逸粒子系に共通な非平衡統計力学の性質をまとめる。特に散逸系の一般化 Green-Kubo 公式とゆらぎの定理についてまとめる。

§1. はじめに

Green-Kubo 公式¹⁾ は非平衡統計力学での最も基本的な関係式である。もともとの導出は散逸のない線形非平衡系に対するものであったが、その後様々な一般化が試みられている。²⁾⁻⁶⁾ また Green-Kubo 公式を含む形でゆらぎの定理が提案され、Jarzynski 等式を含めた類似の様々な恒等式が導出されている。⁷⁾⁻¹¹⁾ これらの公式群の発見は近年の非平衡統計力学の最も顕著な進展と言ってよく、その広汎な応用と相互の関係の理解と適用範囲の理解は重要な課題となっている。

ゆらぎの定理や一般化 Green-Kubo 公式の中でも重要なのは散逸の役割であり、また散逸の導入によってこれらの公式の導出で仮定されていた時間反転対称性や詳細釣り合いが使えない場合にどう変更を受けるかという問いについて堪えないといけない。また系に散逸がないと仮定するが故に人工的に収束因子を導入して議論していたが、その結果、散逸を表す輸送係数が導かれるという理論形式はまことにまずく誤解を招く。現実には系は環境と相互作用をしており、電流であれば電池の中等は切り離れた系だけで議論しているのであるから散逸系を最初から解析すべきである。またそのことで粉体を含めた様々な系に適用可能な枠組を提示できる。

本論文は最近の著者の研究を中心に紹介する。そのうち、鄭・大槻・早川¹²⁾ は Evans and Morriss.²⁾ の自然な拡張として古典的な散逸粒子系である一様せん断粉体系と散逸ローレンツガスの系で一般化 Green-Kubo 公式を導出し、ゆらぎの定理を導いた。また早川¹³⁾ では同様の考察を量子ブラウン粒子系に適用し、ほぼ同じ結果が量子系で成り立つことを示している。(但しその論文では量子ゆらぎの定理の導出は成功していない)。

本論文ではそれらの成果を踏まえてできるだけ系の固有の性質を廃して、普遍的な性質を議論する。その中で新しい試みと今後の課題についてまとめる。

§2. 一般的枠組

以下では着目している系が環境とカップルして散逸が常に存在する場合を考える。古典系をイメージしているが量子系でも成立する話で枠組を紹介する。

位相変数を $\Gamma(t) \equiv (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ で導入する。 $\Gamma(t)$ の時間発展は

$$\Gamma(t) = U_{\rightarrow}(0, t)\Gamma(0) \quad (2.1)$$

で記述される。また $\Gamma(t)$ の任意関数 $f(\Gamma(t))$ に対して

$$U_{\rightarrow}(0, t)f(\Gamma(0)) = f(\Gamma(t)) \quad (2.2)$$

と作用する。この $U_{\rightarrow}(0, t)$ は孤立系ではユニタリ行列であるが開放系では一般に散逸のためにユニタリ性は失われる。従って

$$\dot{\Gamma}(\Gamma(t), t) = \dot{\Gamma}(U_{\rightarrow}(0, t)\Gamma(0), t) = U_{\rightarrow}(0, t)\dot{\Gamma}(\Gamma(0), t) \quad (2-3)$$

ここで $\dot{\Gamma}(\Gamma(t), t)$ は外場の影響下で現在の位相変数 $\Gamma(t)$ に作用する時間微分に対して、 $\dot{\Gamma}(\Gamma(0), t)$ は外場の影響下で初期位相 $\Gamma(0)$ に作用する時間微分である。更に $U_{\rightarrow}(0, t)$ は外場に含まれる時間に陽な影響は与えない。よって

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}B(\Gamma(t)) &= \dot{\Gamma}(\Gamma(t), t) \cdot \frac{\partial B}{\partial \Gamma} |_{\Gamma(t)} = U_{\rightarrow}(0, t)\dot{\Gamma}(\Gamma, t) \cdot \frac{\partial B(\Gamma)}{\partial \Gamma} |_{\Gamma} \\ &= U_{\rightarrow}(0, t)i\mathcal{L}(t)B(\Gamma) = \frac{\partial}{\partial t}U_{\rightarrow}(0, t)B(\Gamma) \end{aligned} \quad (2-4)$$

が成り立つ。この結果は量子系でも全く同様である。

従って operator identity として

$$\frac{\partial U_{\rightarrow}(0, t)}{\partial t} = U_{\rightarrow}(0, t)i\mathcal{L}(t) \quad (2-5)$$

が成り立つ。(2-5) 式の解は逐次的に求めることが可能である。両辺を積分すると

$$\begin{aligned} U_{\rightarrow}(0, t) &= 1 + \int_0^t ds U_{\rightarrow}(0, s)i\mathcal{L}(s) \\ &= 1 + \int_0^t ds i\mathcal{L}(s) + \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 U_{\rightarrow}(0, s_2)i\mathcal{L}(s_2)i\mathcal{L}(s_1) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \cdots \int_0^{s_{n-1}} ds_n i\mathcal{L}(s_n) \cdots i\mathcal{L}(s_2)i\mathcal{L}(s_1) \\ &= T_{\rightarrow} \exp[i \int_0^t \mathcal{L}(s) ds] \end{aligned} \quad (2-6)$$

という解になることが分かる。ここで T_{\rightarrow} は時間整序演算子で $t_1 < t_2$ に対して $T_{\rightarrow}(A(t_1)A(t_2)) = A(t_1)A(t_2)$ であり、それ以外は $A(t_2)A(t_1)$ である。

詳細は省略するが $U_{\leftarrow}(t, 0) \equiv U_{\rightarrow}^{-1}(0, t)$ は

$$\frac{\partial}{\partial t}U_{\leftarrow}(t, 0) = -i\mathcal{L}(t)U_{\leftarrow}(t, 0), \quad U_{\leftarrow}(t, 0) = T_{\leftarrow} \exp[-i \int_0^t ds \mathcal{L}(s)] \quad (2-7)$$

を充たす。

一方、古典系での分布関数或いは量子系の密度行列 $\rho(\Gamma, t)$ は

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\Gamma, t) = -\frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot (\dot{\Gamma}(\Gamma, t)\rho(\Gamma, t)) = -i\mathcal{L}^{\dagger}(t)\rho(\Gamma, t) \quad (2-8)$$

を充たす。ここで分布関数或いは密度行列の時間発展を

$$\rho(\Gamma, t) = U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0)\rho(\Gamma, 0) \quad (2-9)$$

で表し*)、(2.8) 式に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial t} U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) = -i\mathcal{L}^{\dagger}(t)U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \quad (2.10)$$

という微分方程式に従うことになる。その解は明らかに

$$\begin{aligned} U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \cdots \int_0^{s_{n-1}} ds_n i\mathcal{L}^{\dagger}(s_1) i\mathcal{L}^{\dagger}(s_2) \cdots i\mathcal{L}^{\dagger}(s_n) \\ &= T_{\leftarrow} \exp[-i \int_0^t ds i\mathcal{L}^{\dagger}(s)] \end{aligned} \quad (2.11)$$

である。

古典系では部分積分によって

$$\int d\Gamma \rho(\Gamma) i\mathcal{L}(t) B(\Gamma) = - \int d\Gamma B(\Gamma) i\mathcal{L}^{\dagger}(t) \rho(\Gamma) \quad (2.12)$$

が成り立つので

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle &= \int d\Gamma B(\Gamma(t)) \rho(\Gamma, 0) = \int d\Gamma \rho(\Gamma, 0) U_{\leftarrow}(0, t) B(\Gamma) \\ &= \int d\Gamma B(\Gamma) \rho(\Gamma, t) = \int d\Gamma B(\Gamma) U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \rho(\Gamma, 0) \end{aligned} \quad (2.13)$$

も成り立つ。量子系においても Schrödinger 描像と Heisenberg 描像の同等性から

$$\text{tr}\{\rho(\Gamma) i\mathcal{L}(t) B(\Gamma)\} = -\text{tr}\{B(\Gamma) i\mathcal{L}^{\dagger}(t) \rho(\Gamma)\} \quad (2.14)$$

と

$$\langle B(t) \rangle = \text{tr}\{\rho(\Gamma, 0) U_{\leftarrow}(0, t) B(\Gamma)\} = \text{tr}\{B(\Gamma) U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \rho(\Gamma, 0)\} \quad (2.15)$$

が成り立つ。**) また、これらの関係式は過去に遡っても有効なので

$$\langle B(-t) \rangle = \text{tr}\{\rho(\Gamma, 0) U_{\leftarrow}(t, 0) B(\Gamma)\} = \text{tr}\{B(\Gamma) U_{\leftarrow}^{\dagger}(0, t) \rho(\Gamma, 0)\} \quad (2.16)$$

が成り立つ。

よって任意の2つの Liouville operators $i\mathcal{L}(t)$, $i\mathcal{L}_0(t)$ に対して

$$\begin{aligned} U_{\leftarrow}(0, t) &= U_{\leftarrow}^0(0, t) + \int_0^t ds U_{\leftarrow}(0, s) (i\mathcal{L}(s) - i\mathcal{L}_0(s)) U_{\leftarrow}^0(s, t) \\ &= U_{\leftarrow}^0(0, t) + \int_0^t ds U_{\leftarrow}^0(0, s) (i\mathcal{L}(s) - i\mathcal{L}_0(s)) U_{\leftarrow}(s, t) \end{aligned} \quad (2.17)$$

*) 余り良い記法ではない。 $U_{\leftarrow}(0, t)$ のダガーという意味である。時間整序が反対になるのはダガー行列の性質である。

**) 古典系では部分積分で表面項の影響を無視した。境界効果がある場合は(2.13)と(2.15)の成立は自明ではないかもしれない。しかし Heisenberg 描像と Schrödinger 描像の同等性が失われるとは思にくい。その点は Green 関数の選択の際に境界条件に依存しないように選択する自由度が残るためにこの選択は間違いではないと思われる。

という Dyson 方程式が成り立つ。但し $U_{\leftarrow}^0(0, t) = T_{\leftarrow} \exp[i \int_0^t \mathcal{L}_0(s) ds]$ である。ここで $i\mathcal{L}_0(t)$ を基準状態を作る Liouvillian とし、 $i\mathcal{L}(t)$ を外場が加わった Liouvillian と考える。

同様に

$$\begin{aligned} U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) &= U_{\leftarrow}^{0\dagger}(t, 0) - \int_0^t ds U_{\leftarrow}^{\dagger}(s, 0) (i\mathcal{L}^{\dagger}(s) - i\mathcal{L}_0^{\dagger}(s)) U_{\leftarrow}^{0\dagger}(t, s) \\ &= U_{\leftarrow}^{0\dagger}(t, 0) - \int_0^t ds U_{\leftarrow}^{0\dagger}(s, 0) (i\mathcal{L}^{\dagger}(s) - i\mathcal{L}_0^{\dagger}(s)) U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, s) \end{aligned} \quad (2.18)$$

も成り立つ。また任意の Liouville operators について成り立つ式であり、 $i\mathcal{L}^{\dagger}(s)$, $i\mathcal{L}(s)$ についても同様の関係式が成り立つため

$$i\mathcal{L}^{\dagger}(t) - i\mathcal{L}(t) = \Lambda(\Gamma, t) = \frac{\partial}{\partial \Gamma} \cdot \dot{\Gamma}(t) \quad (2.19)$$

を用いると*)

$$U_{\leftarrow}^{\dagger}(0, t) = T_{\leftarrow} \exp\left[\int_0^t ds \Lambda(\Gamma(s), s)\right] U_{\leftarrow}(0, t) \quad (2.20)$$

が成り立つ。ここで $\Lambda(\Gamma(s_2), s_2) = U_{\leftarrow}(0, s_2) \Lambda(\Gamma, s_2) U_{\leftarrow}^{-1}(s_2, 0)$ を用いた。(2.20) 式が Kawasaki representation である。 $U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) = U_{\leftarrow}^{-1}(0, t)$ に注意すれば

$$U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) = U_{\leftarrow}(t, 0) T_{\leftarrow} \exp\left[\int_0^t ds \Lambda(\Gamma(-s), s)\right] \quad (2.21)$$

が成り立つ。

§3. ゆらぎの定理

ゆらぎの定理は (2.13) 或いは (2.15) と (2.20) を組み合わせると時間反転対称性のない系であっても量子系か古典系かに関わらず直ちに導かれる。**)

初期時刻から十分時間が経った状態では、その選び方に依らない統計平均が得られることが期待されている。実際、そのことの証明は古典系に関しては文献 12) で示されている。従って $t=0$ で系は平衡カノニカルアンサンブルでるとし、その瞬間に外力を加えて十分時間が経った状況を考えよう。従って初期分布あるいは初期密度行列は

$$\rho_{\text{eq}}(\Gamma) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z(\beta)} \quad (3.1)$$

に取ったことになる。ここで β はその初期状態での逆温度であり、量子系では $Z(\beta) = \text{tr} e^{-\beta H}$ 、古典系では $Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$ である。

*) 最後の式はさしあたって古典系のみと考えてよい。また Λ は古典的には散逸に伴う位相体積の収縮を表し、ユニタリ性の破れに対応している。

**) 文献 12) の導出法は位相体積の変化を用いたので古典系限定であるが、ここでの導出は量子系でも有効である。

(2.16) を (2.20) に代入すると

$$\text{tr}\{\rho(\Gamma)U_{\leftarrow}(0,t)B(\Gamma)\} = \text{tr}\{B(\Gamma)\left(T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\Lambda(s)}\rho(\Gamma(t))\right)\} \quad (3.2)$$

である。ここで任意の f に対して $U_{\rightarrow}(0,t)f(\Gamma) = f(\Gamma(t))$ と作用することに注意。勿論古典系では (3.2) は

$$\int d\Gamma\rho(\Gamma)U_{\leftarrow}(0,t)B(\Gamma) = \int d\Gamma B(\Gamma)\left(T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\Lambda(s)}\rho(\Gamma(t))\right) \quad (3.3)$$

となる。

ここで $B(\Gamma) = 1$ とおくと (3.2) の左辺は 1 である。一方、 $\rho(\Gamma) = \rho_{\text{cq}}(\Gamma) = e^{-\beta H(\Gamma)}/Z$ とすると $\rho_{\text{cq}}(\Gamma(t)) = T_{\rightarrow}e^{-\beta\int_0^t ds\dot{H}(s)}\rho_{\text{cq}}(\Gamma)$ なので

$$T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)} \equiv T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\Lambda(s)}T_{\rightarrow}e^{-\beta\int_0^t ds\dot{H}(s)} \quad (3.4)$$

と置くことで Integral fluctuation theorem^{10), 12)}

$$\langle T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)} \rangle_{\text{cq}} = \text{tr}\{\rho_{\text{cq}}(\Gamma)T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)}\} = 1 \quad (3.5)$$

を得る。勿論、古典系では

$$\langle T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)} \rangle_{\text{cq}} = \int d\Gamma\rho_{\text{cq}}(\Gamma)T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\Omega(s)} = 1 \quad (3.6)$$

となる。この導出では、古典系特有の性質も時間反転軌道の性質も使っていない。従って量子系でも Integral fluctuation theorem は時間反転対称性や古典性とは無関係に成立することになる。

ここで明らかなのは fluctuation theorem は初期条件依存の定理である点である。しかし、mixing を仮定すれば十分長時間経てばその初期条件には依存しない。従って一般には

$$\langle T_{\rightarrow}e^{-\int_0^{\infty} ds\Omega(s)} \rangle_{\text{cq}} = 1 \quad (3.7)$$

が fluctuation theorem の普遍的な表現になる。

また (2.15) を (2.21) に代入すると

$$\langle T_{\leftarrow}e^{\int_0^t ds\Omega(-s)} \rangle_{\text{cq}} = 1 \quad (3.8)$$

となる。

言うまでもないが、ここでの議論を初期状態が平衡グランドカノニカルアンサンブルに従う場合に置き換えても本質的な変更はない。その場合、化学ポテンシャル μ 、粒子数 N に対して $\mathcal{H} \equiv H - \mu N$ を導入しておくこと、(3.1) 式が

$$\rho_{\text{cq}} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\Xi(\mu, \beta)}; \quad \Xi(\mu, \beta) \equiv \text{tr}e^{-\beta\mathcal{H}} \quad (3.9)$$

となるので (3.4) は

$$T_{\rightarrow}e^{-\int_0^t ds\tilde{\Omega}(s)} \equiv T_{\rightarrow}e^{\int_0^t ds\Lambda(s)}T_{\rightarrow}e^{-\beta\int_0^t ds\dot{\mathcal{H}}(s)} \quad (3.10)$$

に置き換えられる。従って Integral fluctuation theorem は

$$\langle T_{\rightarrow}e^{-\int_0^{\infty} ds\tilde{\Omega}(s)} \rangle_{\text{cq}} = 1 \quad (3.11)$$

と書けばよい。

§4. 一般化 Green-Kubo 公式

一般化 Green-Kubo 公式も同様に導くことが可能である。ここでは2つの導き方を示す。一つ目のやり方は有限時間での Integral fluctuation theorem を使って平均値の表現

$$\langle B(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle = \langle T_{\rightarrow} e^{\int_0^t ds \Omega(s)} B(\mathbf{\Gamma}(0)) \rangle_{\text{cq}} \quad (4.1)$$

を用いる。この式を時間で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle B(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle_{\text{cq}} &= \int d\mathbf{\Gamma} B(\mathbf{\Gamma}(0)) \Omega(-\mathbf{\Gamma})(-t) T_{\rightarrow} e^{\int_0^t ds \Omega(-s)} \rho_{\text{cq}}(\mathbf{\Gamma}) \\ &= \int d\mathbf{\Gamma} \rho(\mathbf{\Gamma}, t) B(\mathbf{\Gamma}) \Omega(0) = \int d\mathbf{\Gamma} \rho_{\text{cq}}(\mathbf{\Gamma}) B(t) \Omega(0) \\ &= \langle A(t) \Omega(0) \rangle_{\text{cq}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。但しここで便宜的に古典系の積分表現を用いたが、量子系でも同じである。これを時間で積分することで

$$\langle B(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle_{\text{cq}} = \langle B(\mathbf{\Gamma}(0)) \rangle_{\text{cq}} + \int_0^t ds \langle B(\mathbf{\Gamma}(s)) \Omega(\mathbf{\Gamma}(0)) \rangle_{\text{cq}} \quad (4.3)$$

を得る。

2つ目の導出法では恒等式

$$U_{\leftarrow}(t, 0) = 1 - \int_0^t ds i \mathcal{L}^{\dagger}(s) U_{\leftarrow}(s, 0) \quad (4.4)$$

を使う。このとき密度行列或いは分布関数は

$$\rho(t) = \rho_{\text{cq}} - \int_0^t ds i \mathcal{L}^{\dagger}(s) U_{\leftarrow}^{\dagger}(s, 0) \rho_{\text{cq}} \quad (4.5)$$

を充たす。ここで (2.10) 式を用いれば

$$-i \mathcal{L}^{\dagger}(t) U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \rho_{\text{cq}}(\mathbf{\Gamma}) = \Omega(t) U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \rho_{\text{cq}}(\mathbf{\Gamma}) = U_{\leftarrow}^{\dagger}(t, 0) \Omega(t) \rho_{\text{cq}}(\mathbf{\Gamma}) \quad (4.6)$$

となるので (4.5) 式は

$$\rho(t) = \rho_{\text{cq}} + \int_0^t dt_1 U_{\leftarrow}^{\dagger}(t_1, 0) [\Omega(t_1) \rho_{\text{cq}}], \quad (4.7)$$

となる。従って

$$\begin{aligned} \langle B(\mathbf{\Gamma}(t)) \rangle_{\text{cq}} &= \text{tr}(B(\mathbf{\Gamma}) \rho(\mathbf{\Gamma}(t))) \\ &= \langle B(\mathbf{\Gamma}) \rangle_{\text{cq}} + \int_0^t ds \langle B(\mathbf{\Gamma}) U_{\leftarrow}^{\dagger}(s, 0) \Omega(s) \rangle_{\text{cq}} \\ &= \langle B(\mathbf{\Gamma}) \rangle_{\text{cq}} + \int_0^t ds \langle [U_{\leftarrow}(0, s) B(\mathbf{\Gamma})] \Omega(\mathbf{\Gamma}(0)) \rangle_{\text{cq}} \\ &= \langle B(\mathbf{\Gamma}) \rangle_{\text{cq}} + \int_0^t ds \langle B(t) \Omega(0) \rangle_{\text{cq}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

となる。(4.3) 或いは (4.8) を一般化 Green-Kubo 公式と呼んでもよいが $t \rightarrow \infty$ としたときに $\langle B \rangle_{SS} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle B(t) \rangle_{cq}$ を導入し

$$\langle B \rangle_{SS} = \langle B(0) \rangle_{cq} + \int_0^\infty ds \langle B(s) \Omega(0) \rangle_{cq} \quad (4.9)$$

を一般化 Green-Kubo 公式と呼ぶのが相応しいだろう。

このとき (周期外力であればその周期での平均等を使って)、混合性の条件

$$\frac{d}{dt} \langle B(t) \rangle_{cq} = \langle B(t) \Omega(0) \rangle \rightarrow \langle B(t) \rangle_{cq} \langle \Omega(0) \rangle_{cq} = 0 \quad (4.10)$$

を充たすと仮定しておけば広汎な初期条件に対して結果が初期値依存性を持たないことを示すことが可能である。¹²⁾

さて (4.9) 式が一般化 Green-Kubo 公式に相応しいのは古典系のせん断応力 σ_{xy} に対して、その定常値 $\sigma_{ss} \equiv -\langle \sigma_{xy} \rangle_{ss} / V$ を導入し、

$$\sigma_{ss} = -\frac{\langle \sigma_{xy}(0) \rangle_\beta}{V} - \frac{1}{V} \int_0^\infty ds \langle \sigma_{xy}(s) \Omega(0) \rangle_{cq} \quad (4.11)$$

となることから分かるのではなかろうか。一様せん断系で散逸を無視すると $\langle \sigma_{xy}(0) \rangle_{cq} = 0$ と $\Omega = -\beta\dot{\gamma}\sigma_{xy}$ となる。よってそのとき形式的に Eq. (4.11) は

$$\sigma_{ss} = \frac{\beta\dot{\gamma}}{V} \int_0^\infty ds \langle \sigma_{xy}(s) \sigma_{xy}(0) \rangle_{cq}. \quad (4.12)$$

となる。これはよく知られた Green-Kubo 公式の一表現である。しかし散逸がない場合は収束因子を付けない限りこの積分は収束しない。従って散逸込みで常に問題を考えるべきである。

§5. 量子系のブラウン粒子モデル

量子系のモデルはちょっと複雑なので項を改めてまとめてみる。¹³⁾ ここでモデルは外場 $F_{cx}(t)$ の影響下でのブラウン粒子のマスター方程式に基づく。¹⁴⁾ これは Caldeira-Leggett model¹⁵⁾ と本質的に同等である。

粒子質量 m , 位置 x , 運動量 p がポテンシャル $V(x)$ と環境の影響の中で動くとする。環境の影響は質量 m_n , 振動数 ω_n の調和振動子で表されるとする。従ってハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H(t) &= H_S + H_C + H_B + H_I + H_{cx}(t) \\ &= \frac{p^2}{2m} + V(x) - xF_{cx}(t) + \sum_n \left\{ \frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{1}{2} m_n \omega_n^2 \left(x_n - \kappa_n \frac{x}{m_n \omega_n^2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで系のハミルトニアンは

$$H_S = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (5.2)$$

であり、熱浴のそれは

$$H_B = \sum_n \hbar\omega_n \left(b_n^\dagger b_n + \frac{1}{2} \right) = \sum_n \left(\frac{1}{2m_n} p_n^2 + \frac{1}{2} m_n \omega_n^2 x_n^2 \right). \quad (5-3)$$

である。ここで b_n^\dagger と b_n は熱浴の生成消滅演算子であり、 x_n と p_n は熱浴粒子の位置と運動量である。また相互作用ハミルトニアンは

$$H_I = -x \sum_n \kappa_n x_n = -xB, \quad (5-4)$$

である。ここで κ_n はカップリング定数であり、熱浴演算子は

$$B \equiv \sum_n \kappa_n x_n = \sum_n \kappa_n \sqrt{\frac{\hbar}{2m_n\omega_n}} (b_n + b_n^\dagger) \quad (5-5)$$

である。外場ハミルトニアンは

$$H_{\text{ex}}(t) = -xF_{\text{ex}}(t). \quad (5-6)$$

である。また相互作用のハミルトニアンの結果、反作用の演算子

$$H_C = \mathcal{K}x^2 \equiv x^2 \sum_n \frac{\kappa_n^2}{2m_n\omega_n^2}. \quad (5-7)$$

を導入する必要がある。

このモデルでマルコフ近似を用いると密度行列 ρ は次の方程式に従うことが知られている。¹⁴⁾

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_S + H_C, \rho(t)] + \frac{iF_{\text{ex}}(t)}{\hbar}[x, \rho(t)] - \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \text{tr}_B [H_I, [H_I(-\tau), \rho_S(t) \otimes \rho_B]] \quad (5-8)$$

但し ρ_B は熱浴の密度行列である。更に

$$D(\tau) \equiv i\langle [B, B_B(-\tau)] \rangle_B, \quad D_1(\tau) \equiv \langle \{B, B_B(-\tau)\} \rangle_B \quad (5-9)$$

を導入しよう。但し $B_B(t) \equiv e^{iH_B t/\hbar} B e^{-iH_B t/\hbar}$ と $\{A, B\} \equiv AB + BA$ である。すると(5-8)式は次のように書き換えられる。¹⁴⁾

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_S(t) = & -\frac{i}{\hbar}[H_S + H_C, \rho_S(t)] + \frac{iF_{\text{ex}}(t)}{\hbar}[x, \rho_S(t)] \\ & + \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty d\tau (iD(\tau)[x, \{x_S(-\tau), \rho_S(t)\}] - D_1(\tau)[x, [x_S(-\tau), \rho_S(t)]]) \end{aligned} \quad (5-10)$$

これが基礎方程式である。

この場合計算の結果

$$\Omega(t) \equiv \frac{F_{\text{ex}}(t)}{m} \int_0^\beta d\lambda p_S(-i\hbar\lambda) - \frac{\mathcal{K}}{m} \int_0^\beta d\lambda \{x_S(-i\hbar\lambda), p_S(-i\hbar\lambda)\}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{i}{2\hbar m} \int_0^\infty d\tau \{ \tilde{D}_-(\tau) \int_0^\beta d\lambda p_S(-i\hbar\lambda) x_S(-\tau - i\hbar\beta) \\
& \quad - \tilde{D}_+(\tau) \int_0^\beta d\lambda p_S(-i\hbar\lambda) x_S(-\tau) \} \\
& + \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \left(\tilde{D}_+(\tau) [x, x_S(-\tau)] - \tilde{D}_-(\tau) [x, x_S(-\tau - i\hbar\beta)] \right). \quad (5.11)
\end{aligned}$$

となる。記号の詳細については文献13)を参照のこと。

定常極限 $t \rightarrow \infty$ では

$$\langle p \rangle_{SS} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p \rangle_t = \int_0^\infty dt \text{tr}_S [\rho_{\text{cq}} \Omega(t) p_H(t)]. \quad (5.12)$$

となる。ここで tr_S は系の自由度に対するトレースであり、 $p_H(t)$ は全系のハミルトニアンに対する Heisenberg 描像の時間発展を表している。

(5.11) 式の右辺第一項は

$$\langle p \rangle_{SS}^{(1)} = \frac{F_0}{m} \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle p_S(-i\hbar\lambda) p_H(t) \rangle_{\text{cq}} e^{i\omega_0 t}, \quad (5.13)$$

となるが、これは通常の Green-Kubo 公式である。その他、このモデルは (5.11) 式の右辺第2項は

$$\langle p \rangle_{SS}^{(2)} = -\frac{\mathcal{K}}{m} \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \{ x_S(-i\hbar\lambda), p_S(-i\hbar\lambda) \} p_H(t) \rangle_{\text{cq}}, \quad (5.14)$$

となり、第3項は

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle_{SS}^{(3)} = & \frac{i}{2\hbar m} \int_0^\infty dt \int_0^\infty d\tau \{ \tilde{D}_-(\tau) \int_0^\beta d\lambda \langle p_S(-i\hbar\lambda) x_S(-\tilde{\tau}) p_H(t) \rangle_{\text{cq}} \\
& - \tilde{D}_+(\tau) \int_0^\beta d\lambda \langle p_S(-i\hbar\lambda) x_S(-\tau) p_H(t) \rangle_{\text{cq}} \} \quad (5.15)
\end{aligned}$$

である。更に H_C からの寄与は

$$\langle p \rangle_{SS}^{(4)} = \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt \left(\tilde{D}_+(\tau) \langle [x, x_S(-\tau)] p_H(t) \rangle_{\text{cq}} - \tilde{D}_-(\tau) \langle [x, x_S(-\tilde{\tau})] p_H(t) \rangle_{\text{cq}} \right). \quad (5.16)$$

である。これらをまとめて一般化 Green-Kubo 公式は

$$\langle p \rangle_{SS} = \sum_{i=1}^4 \langle p \rangle_{SS}^{(i)}. \quad (5.17)$$

となる。また外場込みの非線形効果は $p_H(t)$ に含まれていることに注意されたい。

§6. まとめと今後の展望

本稿では量子系も含めて時間反転対称性のない散逸系でも有効な揺らぎの定理を導いた。これは文献16), 17)の論争にも重要な貢献を与える。ゆらぎの定理は常に成

り立っている。次に一般化 Green-Kubo 公式を導いて、従来の Green-Kubo 公式の拡張になっていることを見た。量子系に対しての例はもうひとつすっかりしていないが、明らかに久保¹⁾の一般化になっている。

ここで注意すべきは本論文で論じた一般化 Green-Kubo 公式は応答理論になっていない点である。つまり外場を加え続けた後に定常化するまでの統計平均の関係式を論じているだけであり、その非平衡定常状態に外場を加えた際の応答理論は一般には別形式になる。現在、その応答理論を整備しつつあり、その結果については別の機会に報告できるであろう。

References

- 1) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957), 570.
- 2) D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids: 2nd Edition* (Academic Press, New York, 2007).
- 3) D. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes Vol.1* (Akademie Verlag, Berlin, 1996), Vol.2 (Akademie Verlag, Berlin, 1997).
- 4) K. Saito and A. Dhar, Phys. Rev. Lett. **99** (2007), 180601; K. Saito and Y. Utsumi, Phys. Rev. B **78** (2008), 115429.
- 5) T. Fujii, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007), 044709.
- 6) A. Shimizu and T. Yuge, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010), 013002.
- 7) D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993); G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995); G. E. Crooks, Phys. Rev. E **61**, 2361 (2000).
- 8) C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- 9) D. J. Evans and D. J. Searles, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002).
- 10) U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **95**, 040602 (2005).
- 11) J. Kurchan, J. Phys. A: Math. Gen. **31**, 3719 (1998); R. Van Zon and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. E **67**, 046102 (2003); A. Imparato and L. Peliti, Europhys. Lett. **69**, 643 (2005); T. Speck and U. Seifert, J. Stat. Mech. L09002 (2007); U. Seifert, Eur. Phys. J. B **64**, 423 (2008).
- 12) S.-H. Chong, M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **81** (2010), 041130. See also H. Hayakawa, S.-H. Chong and M. Otsuki, in the proceedings of IUTAM-ISIMM Symposium on Mathematical Modeling and Physical Instance of Granular Flow, edited by J. D. Goddard, J. T. Jenkins and P. Govine (AIP, New York, 2010) (arXiv:0911.2973).
- 13) H. Hayakawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. **184** (2010), 543.
- 14) H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- 15) A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Physica **121 A** (1983), 587.
- 16) H. Forster and M. Büttiker, Phys. Rev. Lett. **101** (2008), 136805.
- 17) Y. Utsumi and K. Saito, Phys. Rev. B **79** (2009), 235311.