

スピンのブラウン運動 V —川畑氏の論文について—

阪大・教養 植 山 宏

(11月6日受理)

1. 前稿までのスピンのブラウン運動の議論^{1),2)}の中で, 川畑氏の論文 [Prog. 48 ('72) 2237 ; 以下Kと略す] は基本的な所で誤っている旨示唆したが, 最近この論文を高く評価する人達の意見を聴く機会に恵れ, その結果議論が鮮明になった。

論文Kでは, 古典的スピンについても, Zwanzig の理論³⁾の修正とか, Mori 理論⁴⁾の特殊例とか見做せる非線型ランジュバンの一般論を開発, 適用すれば, 正しい Bloch Eq.

$$\frac{d}{dt} M(t) = -D'(M(t) - \chi H_0) \quad (1)$$

$$D' = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 \\ 1/T_2 & 0 \\ 0 & 1/T_1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

が導かれ, 同時に Fokker-Planck Eq. も導かれる事が主張されている。

前稿 I, II では「スピンを古典的な関数として取扱う議論には矛盾があり, 高温極限の結果 (1) で $\chi = 0$ としたもの) しか得られない」という Bloch の議論⁵⁾を踏まえて, スピンの運動方程式

$$dM/dt = \gamma \{ H_0 + H'(t) \} \times M \quad (3)$$

(記号は論文Kに従う, K-(1・1) 参照) を満すベクトル量として古典スピンを定義し, これについて Bloch の議論を確認し, 又随伴する Fokker-Planck Eq. を導いた。

所が, 数人の方から寄せられた反論は次の様である; 古典スピンの定義として, 古

古典的な系の角運動量を取り、古典力学で考えれば、スピンのハミルトニアン $K - (2 \cdot 1)$

$$\mathcal{H} = -H_0 \cdot M - H' \cdot M + \mathcal{H}' \quad (4)$$

より、運動方程式 (3) を導く事が出来、以下の議論は量子論の場合と大差はない筈であると。

ここで思い出されるのは、Miss VAN Leeuwen の定理⁶⁾等の古典的な系では磁化率はゼロであるといった事柄であるが、ハミルトニアン (4) はこの様な意味では古典的でないとの事なので積分

$$\langle M_z \rangle = \int M_z e^{-\beta \mathcal{H}} d\Omega / \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Omega \quad (5)$$

($d\Omega$ は位相空間の体積要素) はうまく行かないが、一応不問に付し、このモデルについて考えてみよう。

2. 古典的角運動量のブラウン運動

a) モデル

今、 n 粒子系 $\{ \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i ; 1 \leq i \leq n \}$ の角運動量 $\mathbf{M} = \sum \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ 及び Poisson 括弧

$$\{ A, B \} = \sum_{j=1}^{3n} \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j} \frac{\partial B}{\partial q_j} \right) \quad (6)$$

を定義すると、通常は交換関係

$$\{ M_x, M_y \} = M_z, \quad \text{etc.} \quad (7)$$

が満足される。〔唯、この場合、座標 $r_{i\alpha}$ と運動量 $p_{i\alpha} = m\dot{r}_{i\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) はハミルトニアン (4) の正準共役量にならないので、(6) の q_j, p_j としてこれらの量を使う事は正しくない。純粹に古典力学的な系では磁気現象は生じない事に関連している

と思われる。一応、目をつぶろう。]

又、別の系（熱浴） $\{q_j, p_j; 3n+1 \leq j \leq 3N\}$ のハミルトニアン $\mathcal{H}'$ と変数 H'_α を考え、全系のハミルトニアンとして $K-(2 \cdot 1)$

$$\mathcal{H} = -H_0 \cdot M \quad H' \cdot M + \mathcal{H}' \quad (8)$$

を仮定する。必要に応じて変数の組 $\{q_j, p_j; 1 \leq j \leq 3n\}$ を M と残りを Y と記す。

b) 一般論

論文Ⅳにふれたが、非線型ランジュバン方程式の一般論⁷⁾ は量子力学系に対して書かれているので古典系に対する表式に翻訳しよう。この件は既に論文Kを含めて二・三報告されているが⁸⁾，それらとの相異は後で述べる。

一般の open system を考える。変数 $A(q, p)$ [但し, $(q, p) = \{q_j, p_j; 1 \leq j \leq 3n\}$] で記述される系Aが、別の系B (=熱浴) [但し, $\{q_j, p_j; 3n+1 \leq j \leq N\}$] と接触し、そのハミルトニアンが(8)の形をしている、即ち

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{AB} \quad (9)$$

の形をして居り、特に $\mathcal{H}_{AB}$ が

$$\mathcal{H}_{AB} = \sum_{\alpha} H'_{\alpha} A_{\alpha} \quad (10)$$

[但し, H'_{α} はB系の変数, A_{α} はA系の変数] の形をしている場合を考える。このような場合は Emch と Sewell の論文⁹⁾ 等で詳述されているが、ランジュバン方程式の立場より見てみよう。

系の巨視変数⁷⁾ として、B系の変数に依存しない量

$$\tilde{A}(q, p) = \tilde{A}(q_j, p_j; 1 \leq j \leq 3n) \quad (11)$$

植山 宏

を採用しよう。一般の変数 A に対して、対応する巨視変数 $\tilde{A}$

$$P; A \rightarrow \tilde{A} \quad (12)$$

を熱浴についての平均したもの

$$\tilde{A}(q, p) = \int \rho(q, p) A(q, p) \prod_{j=3n+1}^{3N} dq_j dp_j \quad (13)$$

と定義するのが妥当である。但し、 ρ は平衡分布でミクロカノニカル分布、又はカノニカル分布 (文献 9) 参照) である。

さて対応 (12) は位相空間での写影 P になっている。全系の位相空間は、系 A の位相空間と系 B のとの直積になっている。系 A の位相空間の基底 $E_{\{a_k\}}(q, p)$ を考える。これらは

$$\tilde{A}_k(q, p) E_{\{a_k\}}(q, p) = a_k E_{\{a_k\}}(q, p) \quad (14)$$

となる様に選ぶ。全系の位相空間で考える時、変数 $\{q_j, p_j; 3n+1 \leq j \leq 3N\}$ には依存しない関数 $E_{\{a_k\}}$ は一つの部分空間を定める。

故に、位相関数 A, B の間に内積

$$(A, B) = \int \rho(q, p) A^*(q, p) B(q, p) d\Omega \quad (15)$$

を定めれば、写影 P は

$$PA = \sum_a (W_a, A) E_a \quad (16)$$

と書ける。但し、 $a = \{a_k\}$ と書き

$$W_a = E_a / N_a; \quad N_a = (E_a, E_a) \quad (17)$$

を定義した。今、(14)に着目して、

$$E_a(q, p) = \delta(A(q, p) - a) \quad (18)$$

と書けば、(16)は Zwanzig の定義³⁾ K-(2・19)に一致する。

さて、非線型ランジュバン方程式の方法⁷⁾にならって

$$q_a(t) \equiv e^{iLt} E_a \quad (19)$$

を考える。ここに、Lは Liouville 演算子で

$$iLA \equiv \{ \mathcal{H}, A \} \quad (20)$$

である。今、 $\{\rho, \mathcal{H}\} = 0$ に注意して部分積分を行えば、任意のA, Bについて

$$(A, iLB) = (iLA, B) \quad (21)$$

を示す事が出来る。線型ランジュバン方程式の方法を援用して

$$\frac{d}{dt} q_a(t) = \sum_b i\omega_{ab} q_b(t) - \sum_b K_{ab} q_b(t) + r_a(t) \quad (22)$$

$$\omega_{ab} \equiv (W_b, LE_a) \quad (23)$$

$$K_{ab} \equiv \int_0^\infty ds (W_b, L e^{i(1-P)Ls} (1-P)LE_a) \quad (24)$$

$$r_a(t) \equiv e^{i(1-P)Lt} (1-P)LE_a \quad (25)$$

が導かれる。

$$A(t) = e^{iLt} \sum_a aE_a = \sum_a aq_a(t) \quad (26)$$

に着目して、 $\{A_k(t)\}$ の間の関係を作れば、非線型ランジュバン方程式

$$\frac{d}{dt}A_k(t) = i v_k(A(t)) + \alpha_{1k}(A(t)) + R_k(t) \quad (27)$$

$$v_k(A) \equiv \sum_a a_k w_{\{a_j\} \{b_j\}} \quad (28)$$

$$\alpha_{1k}(A) = \sum_a a_k K_{\{a_j\} \{b_j\}}$$

$$R_k(t) = \sum_a a_k r_{\{a_j\}}(t) \quad (30)$$

但し、(28)、(29)の右辺の $\{b_j\}$ 依存性を $\{A_j\}$ 依存性の形に書直した。

c) 論文Kの一般論は基本的な所で誤っているが(後述)形式的には上記(b)と類似している。さて、モデル a) について(27)式を求めよう。ハミルトニアン(4)を

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (31)$$

$$\mathcal{H}_0 = -H_0 \cdot M + \mathcal{H}' \quad (32)$$

$$\mathcal{H}_1 = -H' \cdot M \quad (33)$$

と分割し、この分割に応ずる Liouville 演算子の分割を

$$L = L_0 + L' \quad (34)$$

とする。 $\mathcal{H}_1$ について2次の近似では、(24)式は次式で近似できる。

$$K_{ab} = \int_0^\infty ds (W_b, L' e^{iL_0 s} L' E_a) \quad (35)$$

従って、巨視変数として $M = (M_x, M_y, M_z)$ をとって、(35)を計算すればよい。所で、問題になっているのは H_0 の方向を z 軸にとる時 M_z の運動であるので、直接

$$a_{1z}(m) = \int dm' \cdot m'_z \int_0^\infty ds \cdot (W_m, L' e^{iL_0 s} L' E_{m'}) \quad (36)$$

$$= \int_0^\infty ds (W_m, L' e^{iL_0 s} L' M_z) \quad (37)$$

だけを計算しよう。

論文Kと比較すれば、(37)被積分関数を $\Gamma_z(m, s)$ と書けば、K-(2・23)との対応は明かである。

以下、少し単純な計算法をとろう。(12)と(13)によって定義される写影Pが(16)で表現される事情を考えれば、(37)は

$$\alpha_{1z}(m) = \int_0^\infty ds P L' e^{iL_0 s} L' M_z \Big|_{M=m} \quad (38)$$

と書ける。右辺を計算する。運動方程式より

$$iL' M_z = -H'_x M_y + H'_y M_x \quad (39)$$

次に、K-(3・12)～K-(3・15)に倣って

$$H'(s) = e^{iL_0 s} H, \quad (40)$$

$$e^{iL_0 s} M = T(s) \cdot M, \quad (41)$$

$$T(s) = \begin{pmatrix} \cos \omega_0 s & -\sin \omega_0 s & 0 \\ \sin \omega_0 s & \cos \omega_0 s & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (42)$$

とすれば,

$$\begin{aligned} i e^{iL_0 s} L' M_z &= M_x (H'_y(s) \cos \omega_0 s - H'_x(s) \sin \omega_0 s) \\ &\quad + M_y (-H'_x(s) \cos \omega_0 s - H'_y(s) \sin \omega_0 s) \end{aligned} \quad (43)$$

植山 宏

となる。もう一度 L' を演算する時に注意を要する。

$$\begin{aligned}
 -L' e^{iL_0 s} L' M_z &= \left\{ \sum_{\alpha=x,y,z} H'_\alpha M_\alpha, M_x (H'_y(s) \cos \omega_0 s - H'_x(s) \sin \omega_0 s) \right. \\
 &\quad \left. + \dots \right\} \\
 &= \sum_{\alpha} \left[\{M_\alpha, M_x\} H'_\alpha (H'_y(s) \cos \omega_0 s - H'_x(s) \sin \omega_0 s) \right. \\
 &\quad \left. + M_\alpha M_x (\{H'_\alpha, H'_y(s)\} \cos \omega_0 s \right. \\
 &\quad \left. - \{H'_\alpha, H'_x(s)\} \sin \omega_0 s) + \dots \right] \quad (45)
 \end{aligned}$$

即ち、(45)の第二行で、 $\{H'_\alpha, H'_y(s)\}$ という項が生じる。この項を仮に「動的効果」と呼ぼう。この項は正確には、(32)の $\mathcal{M}'$ の具体形が分らないと、又、交換関係 $\{H'_\alpha, H'_\beta\}$ が指定されないと決定されない。

さて、(38)よりPの演算は熱浴についての平均をとればよいから、これを

$$\langle H'_\alpha(s) H'_\beta \rangle = \int e^{-\beta \mathcal{H}} H'_\alpha(s) H'_\beta \prod_{j=3n+1}^N dq_j dp_j \quad (44)$$

と書けば、結局

$$\begin{aligned}
 \alpha_{1z}(M) &= -M_z \int_0^\infty ds \langle H'_x H'_x(s) + H'_y H'_y(s) \rangle \cos \omega_0 s \\
 &\quad + M_x^2 \int_0^\infty ds \{H'_x, H'_y(s)\} \cos \omega_0 s \\
 &\quad + M_y^2 \int_0^\infty ds \{H'_x(s), H'_y\} \cos \omega_0 s \quad (45)
 \end{aligned}$$

を得る。本当は、右辺に $\sin \omega_0 s$ を乗じて積分する項があるが、積分域は実質的には $s=0$ の近傍だけであるので省略した。

故に、定義と近似

$$\frac{1}{T_1} = \int_0^\infty ds \langle H'_x(s) H'_x + H'_y(s) H'_y \rangle \cos \omega_0 s \quad (46)$$

$$\eta = \int_0^\infty ds \{H'_x, H'_y(s)\} \cos \omega_0 s \doteq \int_0^\infty ds \{H'_x(s), H'_y\} \cos \omega_0 s \quad (47)$$

をとれば, Landau-Lifshitz 項のある Bloch Eq.

$$\frac{d}{dt} M_z = -\frac{1}{T_1} M_z + \eta (M_x^2 + M_y^2) \quad (48)$$

が得られる。(27)と比較すれば v_k の項と R_k の項がないが, 前者は M_z の運動には現れず, R_k のランダム力は当然あるが省略してある。

蛇足かもしれないが, 磁化率の公式

$$\chi = \langle M_x^2 \rangle / kT \quad (49)$$

を考えれば, (48)の右辺第二項は(1)の χH_0 の項に相当する事が分る。以上の計算は本質的に量子論(文献Ⅳ参照)のもので, 古典論で問題があるとすれば, (7)につづく議論で述べた疑問点だけである。

d) 前項の計算は論文Kと同じにみえるが全く異なる。問題の χH_0 の項は, 「動的効果」より生じた。即ち $\langle \{H'_x, H'_y\} \rangle \neq 0$ という所より来るが, この効果は論文Kでは全く考えられていない。

今, 「動的効果」を無視すれば, (45)より明かな様に, α_{1z} は M の運動方程式だけで決定される。従って, I, II で論じた様に, (35)のKは

$$\begin{aligned} K_{mm'} &= \int_0^\infty (W_{m'}, L' e^{i\omega_0 s} L' E_m) ds \\ &= \sum_\alpha \frac{1}{\tau_\alpha} L_\alpha^2 \delta(m-m') \end{aligned} \quad (50)$$

で与えられた。但し,

$$1/\tau_x = \langle H_x^2 \rangle \quad \text{etc.} \quad (51)$$

$$L_z = -i(M_x \frac{\partial}{\partial M_y} - M_y \frac{\partial}{\partial M_x}) \quad \text{etc.} \quad (52)$$

である。(50)は、ミクロカノニカル分布をとったが、今、平衡分布として $e^{-\beta \mathcal{H}}/Z$ を採用し、

$$e^{-\beta \mathcal{H}}/Z \doteq e^{-\beta \mathcal{H}_0 m_z}/Z_1 \times e^{-\beta \mathcal{H}''}/Z_2 \quad (53)$$

を採用すれば、(15)及び(35)より、

$$K_{mm'} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha'}} \cdot L_{\alpha}^2 \delta(m-m') e^{-\beta H_0 m'_z}/Z_1 \quad (54)$$

となる。これより、

$$\begin{aligned} \alpha_{1z}(m') &= \int m_z \cdot dm \cdot \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha'}} L_{\alpha}^2 \delta(m-m') e^{-\beta H_0 m'_z}/Z_1 \\ &= -(1/\tau'_x + 1/\tau'_y) m'_z \cdot e^{-\beta H_0 m'_z}/Z_1 \end{aligned} \quad (55)$$

となり、 $m_x^2 + m_y^2$ といった項は生じない。

(55)は、カノニカル分布を用いた場合の(48)で動的効果を見捨てた場合の結果に他ならない。

所が、(54)で少し間違い(添字の順序)をとると、

$$K_{mm'} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}} e^{-\beta H_0 m_z} L_{\alpha}^2 \delta(m-m')/Z_1 \quad (56)$$

となり、これより derivate moments を計算すれば論文Kの結果とほぼ同一の結果を得る。この事はⅡで論じた通りである。「尤も、冒頭部の平衡分布の議論では著者もミスをしている。正しい議論はⅣを参照されたい。」

3. 以上の結論として、スピンのブラウン運動では、「動的効果」を見捨てる限り、 M_z が0へ緩和する様な結果しか得られず、正しい結果を得る為には、 H'_{α} の非可換性を考

慮に入れる必要がある。

この意味で、冒頭に挙げた Bloch の議論は全く正しいし、又、ほぼ同じ事が Redfield¹⁰⁾ によってより詳細に論じられている事を最近発見した。

4. 論文Kの一般論に基本的な誤りがある旨指摘したが¹¹⁾、その内容は次の2点である。

e. § 2-b. で考えた基本的な物理量は

$$q_a(t) = e^{iLt} \delta(A(q, p) - a) \quad (19)$$

であるが、論文K及び他の二・三の論文ではK-(2・4)の如く

$$\rho(x, m; t) = \delta(M(t) - m) \quad (57)$$

である。この二つは、文献⁷⁾で採用した巨視変数の考えよりみれば、全く異なる量である。

(19)式は時刻 $t=0$ に $\tilde{A}(p, q) = a$ で指定される一つの巨視的な状態 E_a にあった変数のその後の時間発展を記述するものであるが、(57)の量は時刻 t に $M=m$ である事を示しているものとも考えられる。こう考えれば、(57)が Liouville Eq. を満すという事は任意の時刻に $M(t)=m$ という事、即ち「Mは運動の恒量」という事を示している。

所でよく知られる様に、古典統計力学では、よく演算子の任意関数 $f(A)$ について

$$\begin{aligned} e^{-iLt} f(A(p, q)) &= f(e^{-iLt} A(p, q)) \\ &= f(A(p_t, q_t)) \end{aligned} \quad (58)$$

が用いられる。この点より云えば、

$$e^{iLt} \delta(M - m) = \delta(M(t) - m) \quad (59)$$

でも良さそうであるが、まず、(58)は普通密度行列に対する関係であり、平均値

$$\bar{f}(A; t) = \frac{1}{Z} \int d\Omega f(A(p, q)) e^{-iLt} \rho(A(p, q)) \quad (60)$$

植山 宏

なる量のみを問題にしている点に注意を要する。巨視変数の概念よりみれば、右辺 $f(A)$ は当然、巨視変数であるから、 $e^{-iLt}\rho(A)$ の "relevant part" だけを問題にしている。

即ち、密度行列でなく変数の運動を考えているという事と、"irrelevant part" まで問題にするんだという事をはっきりすれば、(19)と(57)は全く別物である。尚、別稿「Greenの公式について」参照。

f. もう一つの問題は Mori 理論との関連である。何か非線型ランジュバン方程式の方法は、Mori 理論の特殊例の如く書いてあるが、Mori 理論が線型の場合にしか使えない理論である事は Kubo,¹²⁾ Zwanzig といった方々の review によって確認されている。Mori 理論は、§ 2-b でも借用した計算法を与える理論ではなく、線型応答理論¹⁵⁾ の応答関数 $\varphi(t)$ を持ったランジュバン型の方程式

$$\frac{d}{dt} A(t) - i\omega A(t) + \int_0^t \varphi(t-s)A(s)ds = f(t) \quad (61)$$

を導出する点にその真価がある。これによって、線型応答理論は一躍多彩になった¹²⁾。

他にも、カノニカル分布を使う事が、本質的な相異の如く述べる等理解できない点が多い。

参 考 文 献

- 1) 物性研究 19 ('72) 131 ; 以下 I と略す。
ibid. 19 ('72) 153 ; II , 19 ('72) 269 ; III ,
- 2) 物性研究, 20 ('73) 423 ; 「スピン系の揺動現象」, IV と略す。
- 3) R. Zwanzig, Phys. Rev. 124 (1961), 983.
- 4) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33 (1965), 423.
- 5) F. Bloch, Phys. Rev. 105 (1957), 1206 : 冒頭の第二節。
- 6) Van Vleck, "Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities",
p. 90 .
- 7) H. Ueyama, Prog. Theor. Phys. 48 (1972), 1090.

- 8) H. Mori, and H. Fujisaka, Prog. Theor. Phys. 49 (1973), 764
H. Mori, Prog. Theor. Phys. 49 (1973), 1516.
- 9) G. G. Emch and G. L. Sewell, J. Math. Phys. 9 (1968), 946.
- 10) A. G. Redfield, IBM Journal (1957) ; 新編物理学選集(日本物理学会)
22 「磁気緩和 I」(昭和 34 年刊) 所載。
- 11) H. Ueyama, Sci. Repts (Osaka Univ.) 21 (1972) [2] 1.
H. Ueyama, A paper submitted to Prog. Theor. Phys.
- 12) R. Kubo, in "1965 Summer Lectures in Theoretical Physics,"
Part I, ed. by Kubo (Syokabo, 1966).
- 13) R. Zwanzig, in "Proceedings of the Sixth IUPAP Conference
on Statistical Mechanics, ed. by S. A. Rice et al.,
(University of Chicago Press, 1972), p229.
- *) A. Kawabata, Prog. Theor. Phys. 48 (1972), 2237 ; 論文 K として
引用.