

線形応答理論におけるエントロピー生成の問題点

東理大 鈴木増雄

不可逆性 すなわち エントロピー生成は電気伝導のような輸送現象¹⁻²⁶⁾において典型的に現れる。線形応答のスキーム⁴⁻¹⁰⁾では、電気伝導度の⁴⁾ような輸送係数の公式は与えられているが、エントロピー生成の問題点は密度行列を用いて解決されているとは言えない。²⁴⁾ここでは、新しい論点を明確にするために、まず最初に、久保理論⁴⁾と同じく、次の von Neumann eq.

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}(t), \rho(t)]; \mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (1)$$

から出発し、特に、静的電気伝導を取りあげ^{9,10)} $\mathcal{H}_1(t) = -A \cdot E$, $A = e \sum_j \dots$ とする。この時、電流演算子 j は $j = \dot{A} = [A, \mathcal{H}_0] / i\hbar$ で与えられ、その期待値 $J = \langle j \rangle$ は、よく知られている通り、 j のカノニカル相関関数で表される電気伝導⁹⁾を用いて、 $J = \sigma E$ と与えられる。⁹⁾ この系のエントロピー生成 $(dS/dt)_{irr}$ を (1) 式から導出することが、この論文の主題である。von Neumann entropy $-k_B \text{Tr} \rho(t) \log \rho(t)$ は時間に依存しないし、また、

$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t)$ と線形応答のスキームで計算しても、正しい結果 $(dS/dt)_{irr} = 0$ の E^2/T は得られない。²⁴⁾

途中の議論²⁴⁾を一切省略して結果を述べると、電子の散乱を与える ρ_0 の $\rho(t)$ による期待値すなわち、内部エネルギー $U(t) = \text{Tr} \rho_0 \rho(t)$ の時間変化 $U'(t)$ を用いて定義された²⁴⁾ エントロピー生成 $(dS/dt)_{irr} = U'(t)/T$ は、“対称成分”に射影する演算子 P_{sym} を用いて

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr} = \frac{1}{T} \frac{d}{dt} \text{Tr} \rho_0 (P_{sym} \rho(t)) = \frac{1}{T} \frac{d}{dt} \text{Tr} (P_{sym} \rho(t)) = \frac{1}{T} \text{Tr} \rho_0 \rho'_{sym}(t) \quad (2)$$

と表される。²⁴⁾ ただし、 $\rho_{sym}(t) = \rho_0 + \rho_2(t) + \dots + \rho_{2n}(t) + \dots$ と電界 E の偶数次の対称密度行列である。(1)を逐次形式的に解いて、 $\rho_2(t)$ まで具体的に求め、(2)を計算すると、驚くべきことに、正しく、 0 の E^2/T が得られる。無限次まで形式的に求めた電流 $J_E = 0$ の E の表式を用いると(2)式は 0 の $E^2/T (= J_E \cdot E/T)$ となり、期待通りの結果が得られる²⁴⁾ (ジュール熱/ T)。以上の取り扱いは、孤立系として扱っているのだから、ジュール熱発生のため、系の温度 T は時間と共に上昇する。いつも最初の温度 T のままに保つためには、発生した熱を瞬時に外に取り出すなければならない。現実には、熱を取り出すには、時間がかり、初めの温度 T より高い“定常温度” T_{st} で定常状態²⁴⁾ となるはずである。

この定常状態を取り扱うためには、(1)に熱を外に取り出す工項(例えば、Lindblad 工項¹⁸⁾)をつけ加えなければならない。それを形式的に $-\Gamma \rho(t)$

とする。事象の本質を明らかにするためには、 Γ としては、演算子ではなく、緩和を表す C -数で充分である。しかし、一つの緩和時間で扱うと、糸形系答の輸送係数まで変ることになり、物理的でなくなる。上に述べた孤立系でのエントロピー生成の議論の本質は、密度行列 $\rho(t)$ を対称成分 $\rho_s(t)$ と反対称成分 $\rho_a(t)$ に分けて、 $\rho(t) = \rho_s(t) + \rho_a(t)$ とし、流れは、 $J(t) = \text{Tr} \hat{J} \rho_a(t)$ 、内エントロピーは、 $U(t) = \text{Tr} \hat{H}_0 \rho_s(t)$ と表すことにある²⁴⁾。そこで、 Γ としては、 $\Gamma \rho(t) = \Gamma \rho_s(t) + \Gamma \rho_a(t)$ に対して、 $\Gamma \rho_s(t) = \varepsilon_r \rho_s(t)$ ($\varepsilon_r > 0$)、 $\Gamma \rho_a(t) = \varepsilon \rho_a(t) (\varepsilon \rightarrow 0)$ というモデルを導入する²⁴⁾。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho_s(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_0, \rho_s(t)] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \rho_a(t)] - \varepsilon_r \rho_s(t); & \varepsilon_r &\equiv \frac{1}{\tau_r}, \\ \frac{\partial \rho_a(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_0, \rho_a(t)] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \rho_s(t)] - \varepsilon \rho_a(t) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

これより、定常状態の密度行列 $\rho^{(st)} = \rho_s^{(st)} + \rho_a^{(st)}$ も顕微鏡に(形式的に超演算子 $\hat{H}_0, \hat{H}_1$ を用いて)求められる。ゆえを用いると、定常状態のエントロピー生成 $(ds/dt)^{(st)} = J_E^{(st)} \cdot E / T_{st}$ と求まる。ここで導入された“有効”定常温度 T_{st} は $\langle \hat{H}_0 \rangle (T_{st}) = U^{(st)} = \text{Tr} \hat{H}_0 \rho_s^{(st)}$ で定義される。実際、途中の時間 t の間数としての“温度” $T(t)$ は、 $\langle \hat{H}_0 \rangle (T(t)) = U(t)$ で与えられる。 T_{st} は $\langle \hat{H}_0 \rangle (T_{st}) = \langle \hat{H}_0 \rangle (T) + \tau_r (J_E \cdot E)$ により、 E^2 までの近似では、

$$T_{st} = T + \frac{\tau_r \cdot E^2}{C(T)}; \quad C(T) \text{ は系の比熱,}$$

と与えられる²⁴⁾。 $\tau_r = 0$ なら、 $T_{st} = T$ 。また $\tau_r \rightarrow \infty$ なら $T_{st} \rightarrow \infty$ 。こうして、定常状態を密度行列で表し、しかもエントロピー生成が正になる定式化の道が拓かれたことになる²⁴⁾。

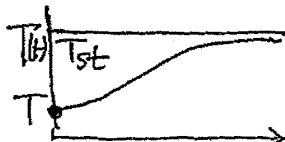


図1.

生成が正になる定式化の道が拓かれたことになる²⁴⁾。

References

1. L.van Hove, *Physica* **21**(1955)517; *ibid* **23**(1957)441.
2. R.Brout and I.Prigogine, *Physica* **22**(1956)621.
I.Prigogine, *From Being to Becoming* (Freeman,1980), and references cited therein.
G.Nicolis and I.Prigogine, *Self Organization in Non-Equilibrium Systems*. (Wiley Interscience, 1997).
M.Suzuki, *Adv.Chem.Phys.* **46**(1981)195-278.
L.E.Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (John Wiley and Sons,INC. New York, 1998).
3. M.S.Green, *J.Chem.Phys.* **20**(1952)1281, *ibid* **22**(1954)398.
See also N.G.van Kampen, *Stochastic Process in Physics and Chemistry* (North-Holland,Amsterdam,1983),
R.Kubo,K.Matsuo and K.Kitahara,*J.Stat.Phys.* **9**(1973)51,
and M.Suzuki,*Prog.Theor.Phys.Suppl.* **69**(1980)160.
4. R.Kubo, *J.Phys.Soc.Jpn.* **12**(1957)570.
5. M.Suzuki and R.Kubo, *J.Phys.Soc.Jpn.* **24**(1968)51.
See Appendix: Fluctuation-Dissipation Theorem.
See also M.Suzuki, *Prog.Theor.Phys.* **55**(1976)383.
6. G.V.Chester, *Rep.Prog.Phys.* **26**(1963)411.
7. R.Kubo, M.Toda and N.Hashitsume, *Statistical Physics II, Non-equilibrium statistical mechanics*, Springer Series in Solid State Sciences (Springer,1991).
8. R.Kubo and K.Tomita, *J.Phys.Soc.Jpn.* **9**(1954)888.
9. H.Nakano, *Prog.Theor.Phys.* **15**(1955)77.
10. H.Nakano, *Int.J.Mod.Phys.B* **7**(1993)2397.
See also M.Ichiyanagi, *Prog.Theor.Phys.* **76**(1986)37.
11. D.N.Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Nauka,1971).
12. A.L.Kuzemsky, *Int.J.Mod.Phys.B* **19**(2005)1029.
13. L.Onsager, *Phys.Rev.* **37**(1931)405; *ibid* **38**(1931)2265.
14. L.Onsager and Machlup, *Phys.Rev.* **91**(1953)1505.
15. M.Suzuki, *Comm.Math.Phys.* **183**(1997)339.
M.Suzuki, *Prog.Theor.Phys.* **100**(1998)475.
M.Suzuki, *Rev.Math.Phys.* **11**(1999)243.
16. J.Schwinger, *J.Math.Phys.* **2**(1961)407.
17. B.Abrahams(ed.), *50 Years of Anderson Localization* (World Scientific, Singapore, 2010)
18. U.Weiss, *Quantum Dissipative Systems* (World Scientific,1993).
G.Lindblad, *Commun.Math.Phys.* **40**(1975)147.
V.Gorini, A.Kossakowski and E.C.G.Sudarshan,*J.Math.Phys.* **17**(1976)821.
S.G.Shirmer and A.I.Solomon,*Phys.Rev.A* **70**(2004)022107
19. H.Mori, *Phys.Rev.* **112**(1958)1829.
20. K.Kawasaki and J.D.Gunton, *Phys.Rev.A* **8**(1973)2048
21. J.Kondo, *Prog.Theor.Phys.* **32**(1964)37.
22. M.Suzuki, *Prog.Theor.Phys.* **58**(1977)1151.
Note also that there appears a universality class (of critical phenomena) different from that of ferromagnetic phase transitions. This "spin-glass universality class" was also found in metal-insulator transitions [N.March, M.Suzuki and M.Parrinello, *Phys.Rev.B* **19**(1979)2027].
Y.Hashizume and M.Suzuki, *Int.J.Mod.Phys.B* (2011) in press.
23. M.Suzuki, *Physica* **51**(1971)277.
See also P.Mazur, *Physica* **43**(1969)533.
24. The present theory was briefly reported in the symposiums on "Duality and Scales in Quantum Sciences" in Kyoto Univ. (Nov.4,2009 and Nov.5,2010). See also M.Suzuki, in *PQ-QP(QBIC)*, edited by L.Accardi, W.Freudenberg and M.Ohya (World Scientific, Singapore, 2008). *Physica A* (2011)
25. S.J.Miyake and R.Kubo, *Phys.Rev.Lett.* **9**(1962)62.
K.Tani, *Prog.Theor.Phys.* **32**(1964)167.
M.Suzuki, *Prog.Theor.Phys.* **53**(1975)1657; *ibid* **100**(1998)475; *J.Phys.Soc.Jpn.* **69**(2000)Suppl.A.
T.Fujii, *J.Phys.Soc.Jpn.* **76**(2007)044709.
T.S.Komatsu, N.Nakagawa, S-I.Sasa and H.Tasaki, *J.Stat.Phys.* **134**(2009)401, and references cited therein.
S.Yuan, M.I.Katsnelson and H.De Raedt, *J.Phys.Soc.Jpn.* **78**(2009)094003.
S-H.Chong, M.Otsuki and H.Hayakawa, *Phys.Rev.E* **81**(2010)041130
S.Nakamura et al., *Phys.Rev.Lett.* **104**(2010)080602, and references cited therein.
K.Saito and Y.Utsumi, *Phys.Rev.B* **78**(2008)115429
26. A.Einstein, *Ann.Physik* **17**(1905)549; **19**(1906)371.