線形応答理論に関するノート

山影　相

2013 年 2 月 27 日

概要

一般論と電気伝導度.

1　線形応答の一般論

まずは一般的な線形応答を与える公式を導出しておく[*1]．求めたい物理量を $B(t)$ とする．これは一般に時間に依存すると考えておくことにする．その量子力学的な平均値は $\langle B(t)\rangle = \mathrm{tr}\left(\rho(t)B(t)\right)$ で与えられる．ここで $\rho(t)$ は状態の分布であり，熱平衡においては

$$\rho(t) = \frac{e^{-H/T}}{Z} \tag{1}$$

である．H はハミルトニアンであり，T は温度．規格化定数 Z は（大）分配関数と呼ばれ上式から明らかに $Z = \mathrm{tr}\left(e^{-H/T}\right)$ となる．

さて，ハミルトニアンが $H_{\mathrm{tot}}(t) = H + H_{\mathrm{ext}}(t)$ と表されるような非平衡系における時刻 t での分布 $\rho(t)$ を知りたい．そのために以下の条件をおく．

1. $t = -\infty$ では系は熱平衡状態に達していた．$\rho(-\infty) = e^{-H/T}/Z$.
2. 時間発展はシュレディンガー方程式により一意に決まる．

[*1] 線形応答理論は様々なテキストで解説されている．例えば,
　倉本義夫「量子多体物理学」朝倉書店
　西川恭治・森弘之「統計物理学」朝倉書店
など.

これらの条件により $\rho(t)$ が次のように表される．

$$\rho(t) = \sum_n \frac{e^{-H/T}}{Z} \left| n(t) \right\rangle \left\langle n(t) \right| \tag{2}$$

ここで $\left| n(t) \right\rangle$ は時刻 t でのシュレディンガー方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t} \left| n(t) \right\rangle = H_{\mathrm{tot}}(t) \left| n(t) \right\rangle \tag{3}$$

の解である．また，ハミルトニアンがエルミート共役なら上式から

$$i\frac{\partial}{\partial t} \left\langle n(t) \right| = - \left\langle n(t) \right| H_{\mathrm{tot}}(t) \tag{4}$$

も得られる．ゆえに，$\rho(t)$ の時間発展方程式として

$$\partial_t \rho(t) = i \left[\rho(t), H_{\mathrm{tot}}(t) \right] \tag{5}$$

を得る．これはノイマン方程式と呼ばれる．ハイゼンベルグ方程式と見比べると，符号が異なっていることに注意する．すなわち，ρ は物理量とは見なせない．

ノイマン方程式は厳密だが，線形応答に興味があったのだから，これの H_{ext} に関する線形項だけ求める．まず $\rho(t) = \rho(-\infty) + \delta\rho(t)$ と分解すると，最低次までで

$$\partial_t \delta\rho(t) = i[\delta\rho(t), H] + i[\rho(-\infty), H_{\mathrm{ext}}] \tag{6}$$

である．この微分方程式は定数変化法により解ける．斉次解は $\delta\rho(t) = e^{-iHt} C e^{iHt}$ である．定数 C を時間の関数と考え直すと $e^{-iHt}[\partial_t C(t)] e^{iHt} = i[\rho(-\infty), H_{\mathrm{ext}}(t)]$ より

$$C(t) = \rho(-\infty) + i\int_{-\infty}^{t} dt' e^{iHt'} [\rho(-\infty), H_{\mathrm{ext}}(t')] e^{-iHt'} \tag{7}$$

となる．以上より，

$$\rho(t) = \rho(-\infty) + i\int_{-\infty}^{t} dt' e^{-iH(t-t')} \left[\rho(-\infty), H_{\mathrm{ext}}(t') \right] e^{iH(t-t')} \tag{8}$$

が解となる．これを用いると時刻 t での物理量の平均 $\left\langle B(t) \right\rangle_{\mathrm{tot}} = \mathrm{tr}\left(\rho(t) B(t) \right)$ は

$$\left\langle B(t) \right\rangle_{\mathrm{tot}} = \left\langle B(t) \right\rangle + i\int_{-\infty}^{t} dt' \left\langle \left[H_{\mathrm{ext}}(t'), B^{\mathrm{H}}(t-t') \right] \right\rangle \tag{9}$$

と与えられる．ここで $\langle \cdots \rangle = \mathrm{tr}\left[\rho\left(-\infty\right) \cdots \right]$ は外場が無いときの平均値を表す．また，$B^{\mathrm{H}}(t) = e^{iHt} B(t) e^{-iHt}$ はハイゼンベルグ表示である．

ところで，外場を $\boldsymbol{F}(t)$ とするとその共役な物理量 $\boldsymbol{A}$ を用いて

$$H_{\mathrm{ext}}(t) = -\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{F}(t) \tag{10}$$

であるから，

$$\langle B(t)\rangle_{\mathrm{tot}} = \langle B(t)\rangle + \int_{-\infty}^{t} dt'\phi_{BA}(t-t')F(t') \tag{11}$$

$$\phi_{BA}(t) = i\left\langle \left[B^{\mathrm{H}}(t), A\right]\right\rangle \tag{12}$$

と書ける．$\phi_{BA}(t)$ は応答関数と呼ばれている．上式は時間表示であるが，振動数表示もよく用いられる．

$$\begin{aligned}\langle B(\omega)\rangle_{\mathrm{tot}} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}\langle B(t)\rangle_{\mathrm{tot}} \\ &= \langle B(\omega)\rangle + \chi_{BA}(\omega)F(\omega)\end{aligned} \tag{13}$$

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\theta(t)\phi_{BA}(t) \tag{14}$$

ここで，$\chi_{BA}(\omega)$ は (複素) 感受率と呼ばれる．また，$B(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}B(t)$ である．

2　松原グリーン関数

線形応答を求めるには外場が無いときの遅延相関関数を求めればよいことが分かった．しかし，普通，これを容易に求めることはできないので，種々の近似法や対称性に由来する関係式などを整備しておくのが必要となる．本節では摂動論を系統的に展開するのに便利な松原グリーン関数を導入する．なお，松原グリーン関数と遅延相関関数の関係は次節で明らかになる．

松原グリーン関数を以下で定義する．

$$G_{AB}(\tau) = -\left\langle \mathrm{T}_\tau A^{\mathrm{H}}(-i\tau)B\right\rangle \tag{15}$$

ここで T_τ は虚時間順序積を意味し，顕わには

$$G_{AB}(\tau) = -\theta(\tau)\left\langle A^{\mathrm{H}}(-i\tau)B\right\rangle - \eta\theta(-\tau)\left\langle BA^{\mathrm{H}}(-i\tau)\right\rangle \tag{16}$$

と書ける．ここで $\eta = \pm1$ は A に B 依存して決まる．例えば A,B が物理量やボーズ粒子の生成消滅演算子の場合には $\eta = 1$ であり，一方，フェルミ粒子の生成消滅演算子の場合には $\eta = -1$ が用いられる．

松原グリーン関数は $|\tau| < \beta$ の範囲で以下の周期性を満たす．

$$G_{AB}(\tau + \beta) = \eta G_{AB}(\tau) \tag{17}$$

これより，$|\tau| > \beta$ の範囲へは $|\tau| < \beta$ の関数形を周期的に拡張したものに置き換える．実際，$|\tau| > \beta$ の値が物理量と関係することはない．（反）周期 β の関数になったので，フーリエ級数展開が可能である．

$$G_{AB}(\tau) = T\sum_n e^{-i\omega_n \tau} G_{AB}(i\omega_n) \tag{18}$$

$$G_{AB}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_{AB}(\tau) \tag{19}$$

周期性を反映するには

$$\omega_n = \begin{cases} \nu_n = 2n\pi T, & \eta = 1 \\ \epsilon_n = (2n+1)\pi T, & \eta = -1 \end{cases} \tag{20}$$

とすればよい．ω_n はしばしば松原振動数と呼ばれる．

3　相関関数のスペクトル表示

ここでは遅延・先進相関関数と対応する温度関数の関係をスペクトル表示を通して導出する．まず，遅延・先進グリーン関数は

$$G^\alpha_{AB}(t) = -i\alpha\theta(\alpha\tau)\left\langle A^{\mathrm{H}}(t)B - \eta BA^{\mathrm{H}}(t)\right\rangle \tag{21}$$

と定義される．$\alpha = 1$ が遅延，$\alpha = -1$ が先進グリーン関数に対応する．そのスペクトル表示は

$$G^\alpha_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G^\alpha_{AB}(t) = -\sum_{nm} \frac{e^{-E_n/T} - \eta e^{-E_m/T}}{Z} \frac{\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle}{\omega + E_n - E_m + i\alpha 0} \tag{22}$$

と与えられる．ここで $|n\rangle$ はエネルギーが E_n の固有状態．ここから，$A = B^\dagger$ の場合には $G^+_{AB} = G^{-*}_{AB}$ の関係があることがわかる．

一方，松原グリーン関数のスペクトル表示は

$$G_{AB}(i\omega_l) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_l \tau} G_{AB}(\tau) = -\sum_{nm} \frac{e^{-E_n/T} - \eta e^{-E_m/T}}{Z} \frac{\langle n|A|m\rangle\langle m|B|n\rangle}{i\omega_l + E_n - E_m} \tag{23}$$

となるので両者を比較すると

$$G_{AB}^{\alpha}(\omega) = G_{AB}(i\omega_l \to \omega + i\alpha 0) \tag{24}$$

の解析接続により，松原グリーン関数から遅延・先進グリーン関数が求められる．

ここで，散逸を議論する際に必要になる対称相関関数

$$S_{AB}(t) = \langle A(t)B + BA(t) \rangle \tag{25}$$

についても述べておく．そのスペクトル表示は

$$\begin{aligned} S_{AB}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t} \langle A(t)B + BA(t) \rangle \\ &= \frac{2\pi}{Z} \sum_{nm} \left(e^{-E_n/T} + e^{-E_m/T} \right) A_{nm} B_{mn} \delta(\omega + E_n - E_m) \\ &= 2\pi \frac{1 + e^{-\omega/T}}{Z} \sum_{nm} e^{-E_n/T} A_{nm} B_{mn} \delta(\omega + E_n - E_m) \end{aligned} \tag{26}$$

である．$\eta = 1$ の遅延相関関数のスペクトル表示と比較すると

$$S_{AB}(\omega) = 2 \coth\left(\frac{\omega}{2T}\right) \mathrm{Im}\, G_{AB}(\omega + i0) \tag{27}$$

であり，$\omega \to 0$ の極限では

$$S_{AB}(\omega) \sim \frac{2T}{\omega} \mathrm{Im}\, G_{AB}(+i0) \tag{28}$$

と与えられる．

4 和の公式

ω_n に関する和は松原和などと呼ばれる．これについての公式を以下に示す．

$$T \sum_n \frac{1}{i\omega_n - \alpha} \frac{1}{i\omega_n - \beta} = -\eta \frac{f_\eta(\alpha) - f_\eta(\beta)}{\alpha - \beta} \tag{29}$$

$$\begin{aligned} T \sum_n G(i\omega_n) G(i\omega_n + \omega + i0) = \eta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi i} f_\eta(\epsilon) \Big\{ & G^-(\epsilon - \omega) \left[G^+(\epsilon) - G^-(\epsilon) \right] \\ & + \left[G^+(\epsilon) - G^-(\epsilon) \right] G^+(\epsilon + \omega) \Big\} \end{aligned} \tag{30}$$

ここで $f_\eta(x) = (e^{x/T} - \eta)^{-1}$ はボーズ $(\eta = 1)$ およびフェルミ $(\eta = -1)$ 分布関数.

5　電気伝導率

以上の公式を用いて電気伝導率の表式を求める．系に一様な電場 $\boldsymbol{E}e^{-0|t|}$ を印可する．これは時間依存するベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(t) = -\boldsymbol{E}te^{-0|t|}$ により実現される．このとき，電場のハミルトニアンは

$$H_{\mathrm{ext}}(t) = -V\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{A}(t) \tag{31}$$

と書ける．ここで $\boldsymbol{j}$ は $\boldsymbol{A} = 0$ での電流密度であり，V は系の体積．電場のフーリエ変換は

$$\boldsymbol{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dte^{i\omega t}\left[-\partial_t\boldsymbol{A}(t)\right] = i\omega\boldsymbol{A}(\omega) \tag{32}$$

であるから，$\boldsymbol{A} \neq 0$ での電流密度 $\boldsymbol{j}(t)$ のフーリエ成分

$$\boldsymbol{j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t}\boldsymbol{j}(t) \tag{33}$$

の応答は

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{j}(\omega)\rangle_{\mathrm{tot}} &= \langle\boldsymbol{j}(\omega)\rangle + K(\omega)\boldsymbol{A}(\omega)\\ &= \sigma(\omega)\boldsymbol{E}(\omega)\end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(\omega) &= \frac{1}{i\omega}\left[\frac{\langle j_i(\omega)\rangle}{A_j(\omega)} + K_{ij}(\omega)\right]\\ &= \frac{1}{i\omega}\left[\frac{\langle j_i(\omega)\rangle}{A_i(\omega)}\delta_{ij} + K_{ij}(0)\right] - i\frac{K_{ij}(\omega) - K_{ij}(0)}{\omega}\end{aligned} \tag{35}$$

$\sigma_{ij}(\omega \to 0)$ が求めたい (直流) 伝導率である．これが有限値になるには

$$\lim_{\omega\to 0}\frac{\langle j_i(\omega)\rangle}{A_i(\omega)}\delta_{ij} + K_{ij}(0) = 0 \tag{36}$$

でなければならない．また，

$$K_{ij}(\omega) = iV\int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\theta(t)\left\langle j_i^{\mathrm{H}}(t), j_j\right\rangle \tag{37}$$

となっている．これは対応する温度関数

$$Q_{ij}(\tau) = V\left\langle \mathrm{T}_\tau j_i^{\mathrm{H}}(-i\tau)j_j\right\rangle \tag{38}$$

を用いて，$K(\omega) = Q(\omega + i0)$ と求めるのが便利である．

上式は線形応答による電気伝導率の一般的な表式である．これは電子間相互作用がある場合にも適用できる．一方，一体問題の場合には Bastin らによる簡略化された公式[*2]が知られている．以下でこれを導く．$j_i = -(e/V)\sum_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger v_i^{\alpha\beta} c_\beta$ と表す．この行列要素の具体形は模型に依存する．ウィックの定理[*3]を用いて簡単化すると，温度関数は

$$Q_{ij}(\tau) = -\frac{e^2}{V}\mathrm{tr}\left[v_i G(\tau) v_j G(-\tau)\right] \tag{39}$$

$$\begin{aligned} Q_{ij}(i\nu_n) &= \int_0^{T^{-1}} d\tau e^{i\nu_n\tau} Q_{ij}(\tau) \\ &= -\frac{e^2}{V} T \sum_m \mathrm{tr}\left[v_i G(i\epsilon_m + i\nu_n) v_j G(i\epsilon_m)\right] \end{aligned} \tag{40}$$

と与えられる．ここで一体の松原グリーン関数

$$G_{\alpha\beta}(\tau) = -\left\langle \mathrm{T}_\tau c_\alpha^{\mathrm{H}}(-i\tau) c_\beta \right\rangle \tag{41}$$

$$G_{\alpha\beta}(i\epsilon_n) = \int_0^{T^{-1}} d\tau e^{i\epsilon_n\tau} G_{\alpha\beta}(\tau) \tag{42}$$

を導入した．なお，上式を導く際に時間反転対称性 $\sum_\alpha v_i^{\alpha\alpha} = 0$ を用いている．$i\nu_n \to \omega + i0$ と解析接続すると

$$\begin{aligned} K_{ij}(\omega) &= Q_{ij}(\omega + i0) \\ &= \frac{e^2}{V}\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon[-f(\epsilon)]\mathrm{tr}\left[v_i G^+(\epsilon+\omega) v_j A(\epsilon) + v_i A(\epsilon) v_j G^-(\epsilon-\omega)\right] \end{aligned} \tag{43}$$

が得られる．$A(\epsilon) = -\mathrm{Im}\, G^+(\epsilon)/\pi$ はスペクトル関数 (行列)．直流縦伝導率 $\sigma_i = \sigma_{ii}(0)$ は

$$\begin{aligned} \sigma_i &= -i\lim_{\omega\to 0}\frac{\partial K_{ii}(\omega)}{\partial\omega} \\ &= \frac{2\pi e^2}{V}\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon)\mathrm{tr}\left[v_i A(\epsilon) v_i \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial\epsilon}\right] \end{aligned} \tag{44}$$

さらに，部分積分すれば

$$\sigma_i = \frac{\pi e^2}{V}\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial\epsilon}\right]\mathrm{tr}\left[v_i A(\epsilon) v_i A(\epsilon)\right] \tag{45}$$

[*2] A. Bastin, C. Lewiner, O. Betbeder-matibet, and P. Nozieres, J. Phys. Chem. Sol. **32**, 1811 (1971).

[*3] このノートのどこかで解説されるかも？

であり，$T=0$ では

$$\sigma_i = \frac{\pi e^2}{V}\mathrm{tr}\left[v_i A(\epsilon_\mathrm{F}) v_i A(\epsilon_\mathrm{F})\right] \tag{46}$$

となる．これが Bastin 公式である．

ドルーデ伝導率

ここで最も簡単な例として，自由電子系 $H = p^2/2m$ を考える．ただし，不純物ポテンシャルにより緩和時間 $\tau < \infty$ が生じると仮定する．すなわち，電子のグリーン関数を現象論的に

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k + i\tau^{-1}} \tag{47}$$

とおく．Bastin 公式に代入すると三次元系では

$$\sigma = \frac{\pi e^2}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} v_x^2 \frac{\tau}{\pi}\delta(\epsilon_\mathrm{F} - \epsilon_k) = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{48}$$

を得る．これはドルーデによって導かれた伝導率である．計算の途中でローレンツ関数の二乗が現れるが，τ が大きいとして片方をデルタ関数に置き換えている．また $v_x^2 \to v_\mathrm{F}^2/3$ としている．単位体積当りの状態密度は

$$\rho = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} \delta(\epsilon_\mathrm{F} - \epsilon_k) = \frac{3n}{2mv_\mathrm{F}^2} \tag{49}$$

である．n は粒子密度．