数理解析研究所講究録
第 1658 巻 2009 年 173-178

How the fluctuation-dissipation relations are violated in nonequilibrium steady states?

清水明
東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系
〒 153-8902 東京都 目黒区 駒場 3-8-1
shmz@ASone.c.u-tokyo.ac.jp http://as2.c.u-tokyo.ac.jp

弓削達郎
東北大学国際高等研究教育機構
〒 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
yuge@m.tains.tohoku.ac.jp

Date: 2009/04/28

概 要

平衡状態の応答と揺らぎの間に成立する揺動散逸定理が、非平衡定常状態ではなぜ破れ、そのときに、どのような新しい普遍性が生じるのかを論じる。

1 揺動散逸関係

平衡状態に僅かな駆動力をかけたときに生ずるマクロ物理量の変化(応答)を、駆動力の 1 次の範囲で考える理論を、**線形応答理論**という[1]。

例えば電気伝導体であれば、(時間変動する)小さな電圧 $V(t)$ を書けたとき、時刻 t における電流 $I(t)$ は、

$$I(t)=\int_{-\infty}^{t} Y(t-t')V(t')dt' \tag{1}$$

のように書ける。積分に $t'>t$ の部分がないのは、因果律のためである。これは時間について非局所的ではあるが、ちょうどたたみこみ積分の形になっているので、フーリエ変換すると

$$I(\omega)=Y(\omega)V(\omega) \tag{2}$$

のような、周波数 ω について局所的な関係式になる。

一般に、(1) のような線形関係式を**線形応答関係式**と呼び、関数 $Y(t-t')$ を**線形応答関数**と呼ぶ。この線形応答関数については、**(Nakano-)Kubo formula** と呼ばれる次の公式が知られている:

$$Y(t)=\frac{1}{k_BT}\langle \tilde{I};\tilde{I}(t)\rangle_{\mathrm{eq}}. \tag{3}$$

[1] これは、統計力学に限定した用語法である。別の分野では、元の状態が平衡状態であろうとなかろうと、駆動力の 1 次の範囲で考える理論を線形応答理論と呼ぶ方が一般的である(その方が自然でもある)。

ここで、ティルドは相互作用描像を表し、右辺は、**カノニカル相関**と呼ばれる、平衡状態におけるある種の相関関数である。この公式は、弱く非平衡になったときのマクロ変数の変化を記述する線形応答関数が、平衡状態におけるマクロ変数の相関関数と等しいことを主張している。

この公式から、平衡状態における $I(t)$ の揺らぎのパワースペクトル $S_I^{\rm eq}(\omega)$ が、次のように求まる：

$$S_I^{\rm eq}(\omega) = 2k_BT \ {\rm Re}\,[Y(\omega)] \ \frac{\beta\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}. \tag{4}$$

この関係式は、**揺動散逸関係式 (fluctuation-dissipation relation (FDR))** と呼ばれている。たとえば準古典的な領域 $k_BT \gg \hbar\omega$ では、この式は

$$S_I^{\rm eq}(\omega) = 2k_BT \ {\rm Re}\,[Y(\omega)] \tag{5}$$

を与える。電気伝導の場合は、ジュール熱が ${\rm Re}\,[Y(\omega)]$ に比例して発生し散逸していくので、この式は、平衡状態における揺らぎが、弱く非平衡になったときの散逸の度合いと普遍的に関係していることを主張している。（それが FDR という名の由来である）

線形応答理論のほとんど全ての結果は、線形応答関係式と (Nakano-)Kubo formula から導くことができる。そうして導かれる様々な結果のうちで、とくに FDR と相反定理は、最も重要な結果だとされている。

2 非平衡状態の線形応答と FDR の破れ

以上の議論では、小さな駆動力をかける前の状態が平衡状態であった、というのが本質的な仮定であった。つまり、平衡状態が弱い駆動力にどのように応答するかを 1 次の範囲で論じたのが線形応答理論であった。

それでは、非平衡状態の線形応答はどうなるか？もちろん、根本的な仮定が成り立たなくなるから線形応答理論の結果はダメになるわけだが、問題は、次のことである：

(a) どの結果がダメになって、どの結果が生き残るか？

(b) 生き残る結果は、なぜ非平衡状態でも OK なのか？

(c) ダメになる結果は、何故ダメになるのか？

(d) ダメになったとき、線形応答理論の結果とは別の、新たな普遍性が表れるのか？

我々は、これらの根源的な問いかけに応える試みを、Refs. [1, 2, 3] などで行いつつある。そして、非平衡状態の線形応答関数にも、さまざまな対称性や総和側が成り立つことが分かってきた。

紙面の都合上、それらの知見のうち、本稿では FDR の破れだけに絞って簡単に論じる。

3 Pump-probe experimentsと応答関数

着目系に強い静外場 F をかけて、非平衡定常状態 (nonequilibrium steady state, NESS) を作る。そこに弱い変動外場 $f(t)$ を（F と同時に）かけ、この NESS の応答を見る。そういう実験を、(この種の実験について長い歴史がある非線形光学に習って) pump-probe experiment と呼ぼう。F が NESS を作るための pump で、$f(t)$ がその NESS の性質 (応答) を探るための probe である。

マクロ物理量 A の応答 $\Delta A(t)$ とは、その期待値の、$f(t)$ による変化のことである：

$$\Delta A(t) \equiv \langle A \rangle_{F+f(t)} - \langle A \rangle_F. \tag{6}$$

時刻 t_0 以前には $f(t) \equiv 0$ であったとすると、因果律的考察から、$f(t)$ の1次の範囲では、

$$\Delta A(t) = \int_{t_0}^{t} \Phi_F(t-t') f(t') dt' \tag{7}$$

のように書ける。ここに現れた関数 $\Phi_F(t-t')$ を、NESS の応答関数と呼ぶ。

$\Phi_F(t-t')$ に対するミクロな表式を求めよう。そのための大前提として、対象となる NESS は安定であると仮定する。通常の電気伝導体や非線形光学材料はこの仮定を満たす。一方、ちょっと押すだけで可塑変形してしまうような「やわな」物質とか、融点近くのガラスでは、この仮定は満たされない。後者でもしばしば FDR の破れが論じられるが、その物理は以下で論ずるものとはまるで違う。

NESS は外部からエネルギーを供給されることで維持されるから、非平衡定常系は必然的に開放形になる。しかし、目を大きく転じてみれば、駆動力の源（電池など）や、発生した熱を受け取る熱浴（空気など）まで含む大きな系を考えれば、孤立系とみなせる（図1）。ただし、probe 場 $f(t)$ は、さらなる外場から印加される外場とする。

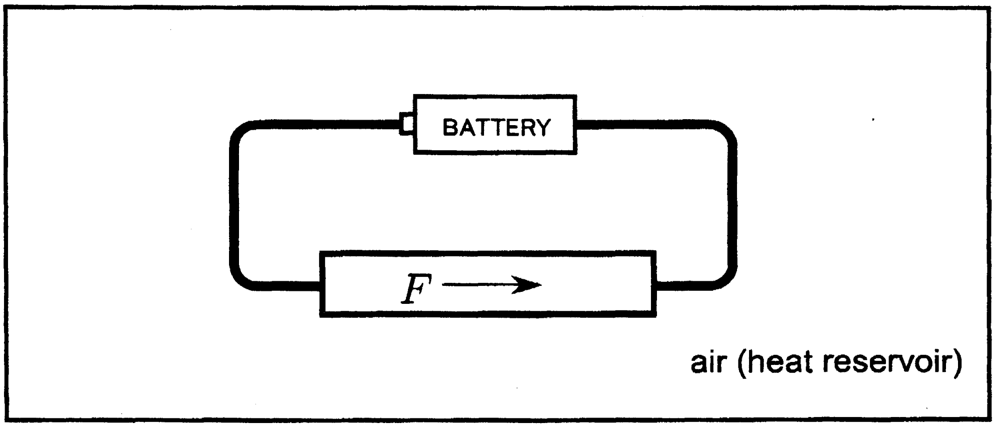

図 1: 電流が流れる抵抗体は開放形だが、駆動力の源（電池）や、発生した熱を受け取る熱浴（空気）まで含む大きな系を考えれば、孤立系とみなせる。

まず、$f(t) = 0$ のときを考えよう。この場合の、上記の孤立系の密度演算子を $\hat{\rho}_{\rm tot}(t)$ とすると、着目系の状態は、

$$\hat{\rho}_F \equiv {\rm Tr}_{\not\in \text{ target system}} [\hat{\rho}_{\rm tot}(t)] \tag{8}$$

という reduced density operator で記述される。非平衡定常状態が実現されるということは、この $\hat{\rho}_F$ が、マクロに長い時間の間、マクロ変数の値が変わらないような状態になる、ということだ。平衡状態との重要な違いは、現在の物理学では、$\hat{\rho}_F$ の一般的な表式が分かっていないことだ。これに対して、平衡状態（$F=0$）であれば、$\hat{\rho}_{F=0}$ $(=\hat{\rho}_{\rm eq})$ は Gibbs 状態にとればよいと分かっているから、詳細な解析が可能になったのだった。

次に、変動外場 $f(t)$ が $t=t_0$ から印加された場合を考える。着目系との相互作用は、

$$-\hat{B}f(t) \tag{9}$$

だとする。ここで、$\hat{B}$ は着目系のマクロ変数である。この場合の、図 1 の系の密度演算子を $\hat{\rho}^f_{\rm tot}(t)$ とすると、それは次の von Neumann eq. に従う：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^f_{\rm tot}(t) = \left[\hat{H}_{\rm tot} - \hat{B}f(t),\ \hat{\rho}^f_{\rm tot}(t)\right]. \tag{10}$$

初期条件は、

$$\hat{\rho}^f_{\rm tot}(t_0) = \hat{\rho}_{\rm tot}(t_0) \tag{11}$$

である。

我々は、安定な NESS を考えているのだから、微小な $f(t)$ に対する線形応答は、$f(t)$ に関する 1 次摂動で記述できるはずである（これは、線形安定性とほとんど同義である！）。このことに着目して 1 次摂動で計算すると、次の結果を得る：

$$\Phi_F(\tau) = \frac{1}{i\hbar}{\rm Tr}\left(\hat{\rho}_{\rm tot}(t')\left[\hat{B},\ \check{A}(\tau)\right]\right). \tag{12}$$

ただし、

$$\check{A}(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\rm tot}t}\hat{A}\,e^{\frac{-i}{\hbar}\hat{H}_{\rm tot}t}. \tag{13}$$

ここまでは、単純にミクロ物理学により計算しているだけだが、ここで統計力学的英知を用いる。即ち、ミクロ物理学の計算結果である Eq. (12) の右辺は τ と t' の関数であるように見えるが、マクロ物理学で定義された量である左辺の $\Phi_F(\tau)$ は、τ の関数であって t' には依らない。統計力学は、ミクロ物理学とマクロ物理学の整合性を要求する。従って、Eq. (12) の右辺の t' への依存性は、マクロには無視できるほど小さいはずである。そこで、t' には適当な時刻（たとえば t_0）を選び、その時刻における $\hat{\rho}_{\rm tot}(t')$ を単に $\hat{\rho}_{\rm tot}$ と記すと、

$$\Phi_F(\tau) = \frac{1}{i\hbar}{\rm Tr}\left(\hat{\rho}_{\rm tot}\left[\hat{B},\ \check{A}(\tau)\right]\right) \tag{14}$$

という公式を得る。これが NESS の応答関数の基本公式であり、我々はこれを response-correlation relation (RCR) と呼ぶことにする。

4 FDRの破れ

NESS の線形応答関係式 (7) と、response-correlation relation (14) から、NESS の線形応答関数にも、さまざまな対称性や総和側が成り立つことが分かってきた [1, 2, 3]。しかし本稿では、紙面の都合上、FDR の破れだけに絞って簡単に論じる。

まず、平衡状態 ($F=0$) では、RCR は

$$\Phi_{\rm eq}(\tau) = \frac{1}{i\hbar}{\rm Tr}\left(\hat{\rho}_{\rm eq}\left[\hat{B},\ \check{A}(\tau)\right]\right) \tag{15}$$

となるが、$\hat{\rho}_{\rm eq} = e^{-\beta\hat{H}}/Z$ であることを利用すると

$$\Phi_{\rm eq}(\tau) = \frac{1}{k_BT}\langle\dot{\hat{B}};\check{A}(\tau)\rangle_{\rm eq} \tag{16}$$

と、カノニカル相関 $\langle\cdots;\cdots\rangle_{\rm eq}$ で表すことができる。これが、いわゆる久保公式である。これから、Eqs. (4), (5) のような FDR が導けるのであった。

平衡状態では、Eq. (15) と Eq. (16) は等価である。ところが非平衡状態では、Eq. (15) によく似た Eq. (14) を、Eq. (16) に相当する

$$\text{(wrong)}\quad \Phi_F(t) = \frac{1}{k_BT}\langle\dot{\hat{B}};\check{A}(t)\rangle_F \tag{17}$$

のように表すことはできず、そのため、Eqs. (4), (5) に相当する

$$\text{(wrong)}\quad S_I^F(\omega) = 2k_BT\ {\rm Re}\left[Y(\omega)\right]\ \frac{\beta\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}, \tag{18}$$

$$\text{(wrong)}\quad S_I^F(\omega) = 2k_BT\ {\rm Re}\left[Y(\omega)\right] \tag{19}$$

も一般には成り立たない。こうして、通常の意味での FDR は、一般には破れる[2]。

5 FDR の破れに潜む普遍性

2 節で列挙した根本的問題 (a)-(d) に対して、ここまでに述べたことは、ごく一部の解答を与えているだけである。より詳細な解答は Refs. [1, 2, 3] に記したが、ここでは、(d) についての解答を述べる [1]。

前節で非平衡状態では一般に FDR が成り立たないことを見たが、個々の系で FDR はどのように破れるのであろうか？また、破れ方に普遍性は存在するのだろう？このことを調べるために、Eq. (19) の破れの度合いを表す指標として過剰ゆらぎ $S_{\rm exs}$ という量を導入する：

$$S_{\rm exs}(\omega) = S_I^F(\omega) - 2k_BT\ {\rm Re}\left[Y(\omega)\right]. \tag{20}$$

具体的な系として、マクロに一様な古典電気伝導体のモデルを考える。我々は、このモデルを数値シミュレーションにより解析した。その結果、過剰ゆらぎ $S_{\rm exs}$ の低振動数成分 ($\omega \ll \tau$, τ は電子の平均自由時間) は平均電流 $\langle I\rangle_F$ の関数としてプロットすると

$$S_{\rm exs} \simeq \begin{cases} 0 & (|\langle I\rangle_F| \ll I_0) \\ W(|\langle I\rangle_F| - I_0) & (|\langle I\rangle_F| \gg I_0) \end{cases} \tag{21}$$

[2] しかし、RCR は平衡状態では FDR を導く関係式であるから、RCR を広義の FDR（それを講演では、primitive FDR と呼んだ）とみなす立場もありうる。そのような広義の FDR であれば、それは NESS でも成り立つのである。ただし、NESS で RCR の右辺を実験的に測定するのは非常に難しいので、そのような広義の FDR は、画に描いた餅のような存在ではある。

という二つの漸近形の間をクロスオーバーするという振舞が、このモデルの広い範囲で成り立つことを数値的に見出した。ここで、W や I_0 は系（モデルのパラメータ）ごとに決まる定数である（W は Fano 因子と呼ばれる）。Eq. (21) の後者の振舞はショットノイズ（平均電流の絶対値に比例するゆらぎ）になっている。すなわち、FDR はショットノイズが出現することによって破れると言える。標記的に書けば、

$$\text{FDR violation} \simeq \text{Appearance of shot noise} \tag{22}$$

となる。

このEq. (22) の性質はマクロに一様な古典伝導体だけではなく、メゾコピック伝導体やPN接合等のジャンクションのある伝導体、さらには発光素子など、非常に広い範囲の系でも見られている。これらの系はすべて粒子流（もしくは運動量流）を伴う非平衡定常系であり、このことから、Eq. (22) は粒子流（運動量流）のある非平衡定常状態における、FDR の破れに関する普遍的性質であると考えられる。

また、NESS がこのような普遍的性質を持つと言うことは、NESS の density operator $\hat{\rho}_F$ が、まだ未知ではあるが何らかの普遍的性質を持つと言うことを強く示唆している。

参考文献

[1] T. Yuge and A. Shimizu, arXiv:0808.0993.

[2] 清水明、弓削達郎、２００９年春の物理学会口頭発表、30aTJ-8.

[3] A. Shimizu and T. Yuge, in preparation.