熱統計力学演習 II

9　線形応答

9.1　電気伝導度 I

電子（電荷 $-e$、質量 m）N 個から成る系があり、その体積を V、ハミルトニアンを H_0 とする。この系に、振動数 ω で時間変化する弱い電場 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t+\eta t}$ (η は正の微小量) を印加し、その際に誘起される電流密度 $\delta\mathbf{j}(t)$ を線形応答の範囲で調べることによって、電気伝導度に関する表式を求めたい。

全ハミルトニアンは、$H = H_0 + H'(t)$ であり、

$$H'(t) = e\sum_{i=1}^{N}\mathbf{r}_i(t)\cdot\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t+\eta t} = e\mathbf{r}(t)\cdot\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t+\eta t} \tag{9.1}$$

は電子と電場との相互作用を表す。ここで、$\mathbf{r}_i(t)$ は、時刻 t における i 番目の電子の位置ベクトルを表す演算子である。電場が十分弱ければ、$\delta\mathbf{j}(t)$ は、電場と同じように $\delta\mathbf{j}(t) = \delta\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t+\eta t}$ の形に書ける (線形応答)。このとき、電気伝導度 $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ は、次式で定義される。

$$\delta j_\mu(\omega) = \sigma_{\mu\nu}(\omega)E_\nu(\omega) \quad (\mu, \nu = x, y, z) \tag{9.2}$$

この計算を実行するのに、相互作用表示でのシュレーディンガー方程式を用いると都合が良い。この場合、系の波動関数 $\Psi(t)$ は、

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = H'(t)\Psi(t) \tag{9.3}$$

に従い、電流密度演算子 $j_\mu = -e\sum_{i=1}^{N}p_{i\mu}/mV$ （$p_{i\mu}$ は電子 i の運動量演算子の μ 成分）は、

$$j_\mu(t) = e^{iH_0t/\hbar}j_\mu e^{-iH_0t/\hbar} \tag{9.4}$$

の時間依存性をもつ。無摂動状態での波動関数を $\Psi_0 \equiv \Psi(-\infty)$ とすれば、$\delta j_\mu(t)$ は、

$$\delta j_\mu(t) = \langle\Psi(t)|j_\mu(t)|\Psi(t)\rangle - \langle\Psi_0|j_\mu(t)|\Psi_0\rangle \tag{9.5}$$

と表される。ここで、波動関数の形式的な厳密解は

$$\Psi(t) = \Psi_0 - \left[\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' H'(t)\right]\Psi(t') \tag{9.6a}$$

であるが、線形応答では、$H'(t)$ を一次の摂動として扱い、

$$\Psi(t) \approx \Psi_0 - \left[\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' H'(t)\right]\Psi_0 \tag{9.6b}$$

と近似すれば良い。以上の結果を利用して、次式を導け。

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{ie}{\hbar}\int_0^{\infty} dt \langle\Psi_0|[r_\nu(0), j_\mu(t)]|\Psi_0\rangle e^{i\omega t - \eta t}\ , \tag{9.7a}$$

$$[A, B] \equiv AB - BA \tag{9.7b}$$

9.2 電気伝導度 II

前問では、$t = -\infty$ で、系がある特定の無摂動状態 Ψ_0 にあると仮定した。一般には、無摂動状態としていろいろな状態があり得るので、H_0 のすべての固有状態 Ψ_m （エネルギー固有値 E_m）にわたる統計平均をとる必要がある。すなわち、温度 T の系においては、

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{ie}{\hbar}\int_0^{\infty} dt \langle[r_\nu(0), j_\mu(t)]\rangle e^{i\omega t - \eta t}\ , \tag{9.8a}$$

$$\langle\cdots\rangle \equiv \frac{\displaystyle\sum_m e^{-E_m/k_\mathrm{B}T}\langle\Psi_m|\cdots|\Psi_m\rangle}{\displaystyle\sum_m e^{-E_m/k_\mathrm{B}T}} \tag{9.8b}$$

である。

(a) 電流密度演算子と位置演算子との間に

$$\langle\Psi_m|j_\nu(0)|\Psi_n\rangle = ie\omega_{nm}\frac{1}{V}\langle\Psi_m|r_\nu(0)|\Psi_n\rangle\ ,\quad \omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tag{9.9}$$

の関係があることを示せ。

(b) 電気伝導度を電流密度の相関関数で表現した式

$$Re\ \sigma_{\mu\nu}(\omega) = V\frac{1 - e^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}}{2\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle j_\mu(t) j_\nu(0)\rangle e^{i\omega t} \tag{9.10}$$

を導け。これは、電気伝導に対する久保公式と呼ばれる。