

# 臨界現象の理論

1973年度物性若手夏の学校における全体講義の講義ノート

森肇

1998年11月3日(第一版)



# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>7</b>
1.1	相転移現象	8
1.2	Order parameter と臨界点	10
<b>第 2 章</b>	<b>臨界現象</b>	<b>11</b>
2.0	序	11
2.0.1	古典論の破綻	11
2.0.2	統一的理論の可能性	13
2.0.3	動的臨界現象	14
2.0.4	Short-range order 効果	17
2.1	Order parameters	17
2.2	熱力学的不安定性	20
2.3	Critical indices	21
2.4	臨界指数に対する不等式	21
2.5	新しい臨界状態方程式 ( 斉次性の仮定 )	25
2.6	Correlation scaling laws	26
2.7	その後の発展	31
<b>第 3 章</b>	<b>動的臨界現象</b>	<b>33</b>
3.1	不可逆過程の理論	33
3.1.1	ブラウン運動の現象論	33
3.1.2	L 型の運動方程式	36
3.1.3	マクロの線形集団運動	43
3.1.4	線形応答と線形輸送係数	44
3.1.5	N 型の運動方程式	53
3.2	輸送係数の繰りこみ理論と臨界異常	59
3.3	動的スケーリング則	67
3.4	輸送係数の臨界異常	70
<b>第 4 章</b>	<b>むすび</b>	<b>73</b>



## 表 目 次

2.1	臨界指数の比較 . . . . .	13
2.2	秩序変数と共役な場 . . . . .	17
2.3	臨界指数の値 . . . . .	22



## 第1章 序論

現在，統計物理学の二つの基本的課題として，相転移現象と非平衡状態の基礎理論の建設がある。相転移の研究は1873年の van der Waals の気相-液相転移の理論に始まり，非平衡状態の統計力学は1872年の Boltzmann の H 定理に始まる。この長い歴史の中で諸種の発展があったわけであるが，最近ふたたび新しい発展の時期を迎えようとしている。この講義では，このような背景をふまえて，臨界現象を中心として，相転移現象と不可逆過程の基礎的事柄について話を進めたい。

その前に，現在の理論的目標がどんな性格のものかについて一云触れておきたい。狭義の熱力学の性質は，自由エネルギー

$$F = -k_B T \log \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad (1.1)$$

が求まればすべて決まる。しかし，例えば臨界点の近くでは，液体の密度揺ぎや磁性体の磁化密度の揺ぎを決めなければならない。また，2次相転移の Landau 理論では，自由エネルギーが order parameter  $\eta$  にどのように依存するかを問題とするので，われわれはその関数形を知らねばならない。これらの問題を考えるには (1.1) を拡張しなければならない。液体の粒子密度や磁性体の磁化密度など，着目するマクロの力学変数を  $A$  としよう。着目する変数は1個とは限らないので， $A$  は力学変数の組  $\{A_k\}$  を表すとする。例えば，磁化密度のフーリエ成分の中で，波長があるマクロの長さ  $\lambda$  より長い成分をすべてとるとする。 $A \equiv \{A_k\}$  がある値  $a \equiv \{a_k\}$  をとる確率分布関数

$$w(a) \equiv \text{Tr}[e^{-\beta H} \prod_k \delta(A_k - a_k)] \quad (1.2)$$

を使って，拡張された自由エネルギー

$$F(a) = -k_B T \log \text{Tr} w(a) \quad (1.3)$$

を定義しよう。これが求まれば，上述の揺ぎの問題や Landau 理論の拡張がわかることとなる。最近の Wilson[1] の臨界揺動の繰り込み理論は，この  $w(a)$  を求める興味深い方法を示したものである。(1.3) の相互作用による部分を  $\{a_k\}$  について展開し，4次までとれば

$$F(a) = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \Omega_2(k_1, k_2) a_{k_1} a_{k_2} + \frac{1}{4} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \sum_{k_3} \sum_{k_4} \Omega_4(k_1, k_2, k_3, k_4) a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} a_{k_4} \quad (1.4)$$

とかける。いまかりに， $\{A_k\}$  として，Ising スピン系では磁化密度のすべてのフーリエ成分を，古典液体では粒子密度のすべてのフーリエ成分をとったとすれば，(1.2) において，ハミルトニアン  $H$  の相互作用エネルギーは  $\text{Tr}$  の外へ出てしまい， $\Omega_2(k_1, k_2)$  はスピンの交換相互作用または粒子の分子間相互作用と一致し， $\Omega_4$  は0となる。しかし， $\{A_k\}$  として，マクロな長さ  $\lambda$  より長波長の成分しか取っていないので (1.2) において， $\lambda$  より短波長の成分は平均(積分)されてしまい，その結果， $\Omega_2(k_1, k_2)$  は長波長成分間の有効相互作用となり，高次の相互作用  $\Omega_4$  も現れる。

このように短波長成分を消去してしまい，長波長成分だけを取り出すことは，実は，流体力学において良く知られた考え方である。流体力学では，長波長成分だけからなる空間的に粗視的な密度（粒子密度，運動量密度，エネルギー密度）を考え，流体方程式をたてる。短波長成分およびその他の自由度は

- a) 長波長成分間の相互作用の再規格化，
- b) 粘性項などの散逸効果，
- c) 長波長成分に対する揺動力

として捉える。短波長成分その他の，急速に変化するミクロの揺ぎを消去して，ゆっくり変化するマクロの過程を取り出すことは，不可逆過程をうる基本的観点に他ならない。 $A_k(t)$  に対する力学の運動方程式に，このような観点を導入することによって，

$$\frac{d}{dt}A_k(t) = \Phi_k(A(s), t \geq s > 0) + R_k(t) \quad (1.5)$$

の型の運動方程式を導き出すことが，不可逆過程の基本的な仕事である。ここに  $\Phi_k$  は，初期条件  $t$  との間の  $A(s)$  の汎関数であり，一般に  $A(t)$  の過去の記憶をふくむ。この項は，ある種の平均を施すことによって得られる。 $R_k$  は，第1項のようには表せない， $A$  と独立な自由度を含む項であり，揺動力と呼ばれる。 $\{A_k\}$  が適当な変数の組であれば，時間の粗視化を行うことによって，

$$\frac{d}{dt}A_k(t) \doteq \Psi_k(A(t)) + R_k(t) \quad (1.6)$$

のように Markoff になる。この第1項  $\Psi_k(a)$  は，実は，(1.3) の自由エネルギー  $F(a)$  と深い関係にある。動的臨界現象の目標は (1.6) の型の式を求め， $\Psi_k(a)$  と  $F(a)$  および諸種の線形応答との関係を明らかにすることであるといえる。その際の，基本的な観点は，急速に変化するミクロの揺ぎを消去して，ゆっくり変化する臨界揺動とマクロの過程を取り出すことである。

## 1.1 相転移現象

相転移はすべてのマクロの物質で起こり，物質のミクロの存在形態の突然の変化を伴う。気体の凝縮，液体の結晶化から液晶や磁性体における諸種の相転移，超流動転移，モット転移などに至るまで，相転移現象は驚く程多様である。その特徴を挙げれば

- A 対称性の変化
- B 縮退（二相共存）
- C 対称性回復の集団モード
- D 不安定性

などが起こることである。

図1の液体-固体転移や図2の反強磁性体の相転移では対称性の変化が伴う。気体-液体転移のように，対称性が変化しないときには，一般に臨界点が存在し，図1のようにその周りをまわ



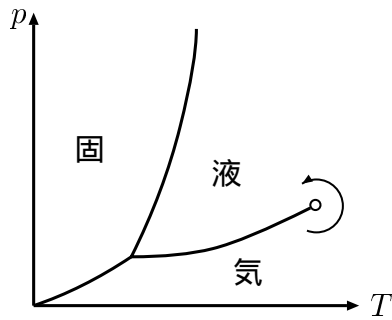


図1 3相

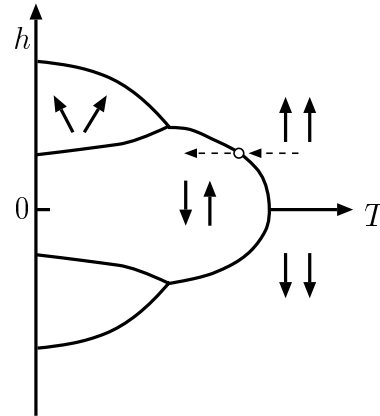


図2 反強磁性体

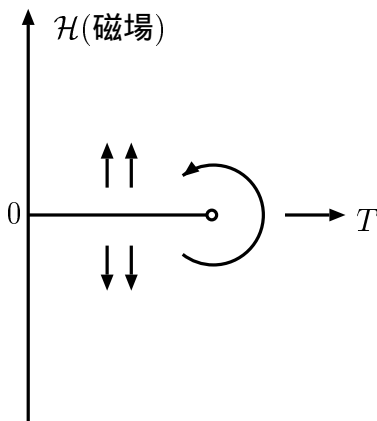


図3 強磁性体

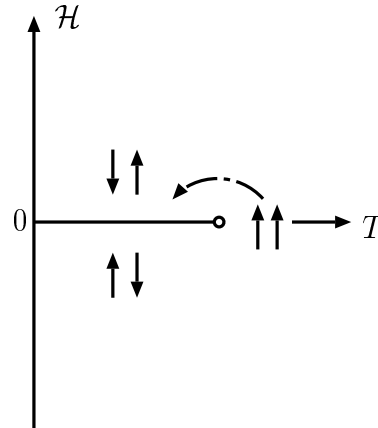


図4

れば、一つの相から他の相へ相転移なしに移れる。強磁性体の場合も、図3のように臨界点(キュリー点)が存在し、事情は同じである。

気体 液体転移や液体 固体転移でよく知られているように、転移線をよぎるとき二相が共存する強磁性体の場合も、キュリー温度  $T_c$  より低い温度で磁場を変えると  $H = 0$  で上向きスピン domain と下向きスピンの domain が共存する。図2の相図における常磁性 反強磁性の転移は2次の転移であり、転移線は臨界点の集まりである。いま一樣な磁場  $h$  を一定に保って、図2の点線のように温度を変える。上向きスピンの部分格子には上向きに、下向きスピンの部分格子には下向きに働く、空間的に振動した磁場を staggered field というが、このような磁場  $H$  を加えると、図4の一点鎖線のように、常磁性状態から反強磁性状態へ相転移なしに移れる。つまり、 $H$ - $T$  面で見れば、反強磁性体も強磁性体と類似の性格を持つ。

固体や反強磁性体では、液体や常磁性体がもっている対称性が破れている。強磁性状態も、二相共存による縮退を除いて得られるので、磁場0の常磁性状態がもっている対称性が破れている。このように対称性が破れると (broken symmetry) , それに特有な集団モードが現れてくることがあ

る。shear wave, spin wave, librational wave などはその例であり，対称性回復の集団モードと呼ばれる。なお，Ising スピン系，気体-液体転移，理想ボーズ気体などでは，このような集団モードは現れない。

## 1.2 Order parameter と臨界点

相転移の特徴を捉えるために order parameter (秩序度)  $\eta$  を導入する。

1. 臨界点が存在する場合， $\eta$  は転移線上の共存領域の縮退した状態を区別するパラメタである。
2. 臨界点が存在しない場合， $\eta$  は2つの相の対称性を区別するパラメタである。

order parameter  $\eta$  に共役な field  $\mathcal{H}$  をかけると，ordered phase では縮退がとり除かれ，disordered phase では ordered phase と同じ対称性がつくり出される。従って， $\mathcal{H} - T$  面では必ず臨界点が存在し，図3や図4と類似の相図が得られることとなる。諸種の相転移における  $\eta$  と  $\mathcal{H}$  の取り方は，2.1 節の表 2.2 を参照されたい。

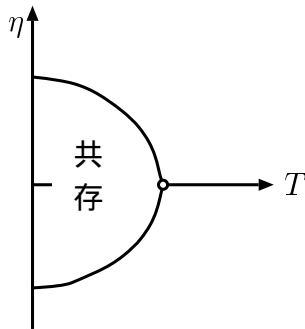


図 5

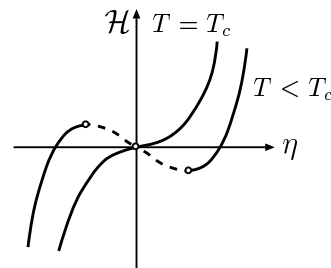


図 6

図5は，図3や図4に対応して， $\mathcal{H}$  の代わりに  $\eta$  を変数としたものであり，転移線が開いて共存領域が現れる。図6は等温の状態曲線であり， $T \leq T_c$  では

$$(\partial \mathcal{H} / \partial \eta)_T = 0 \quad (1.7)$$

なる点がある。これは熱力学的不安定点であり，その近傍では，order parameter  $\eta$  の揺ぎが異常に大きくなる。臨界点 ( $T = T_c, \mathcal{H} = 0$ ) では更に2階微分  $\partial^2 \mathcal{H} / \partial \eta^2$  も0となる。なお図6のような等温線は，気相-液相転移において van der Waals により最初に見い出されたものであり，van der Waals branch と呼ばれることがある。

このように order parameter  $\eta$  によって諸種の相転移を統一的に捉えることができ，臨界点は相転移の基本的な点であることがわかる。次に，この点の近傍でどんな現象が現れ，どんな理論が展開されようとしているのかを見ていきたい。

## 第2章 臨界現象

### 2.0 序

臨界点の存在は、§1 の 1.2 で論じたように、相転移の基本的な性質の一つである。臨界点は熱力学的不安定点あり、熱力学関数の特異点となる。(一次の相転移点は熱力学関数の特異点ではない。)この臨界点の近傍では諸種の異常現象が現れ、それらを "臨界現象" と称して、最近実験、理論の両面から活発に研究されている。その基本的問題は何かを考えてみよう。

#### 2.0.1 古典論の破綻

相転移の古典論として、良く知られているように、

- 1° 気体-液体転移に関する van der Waals の理論 (1873)
- 2° 強磁性に関する Weiss の理論 (1907)
- 3° 合金の秩序無秩序転移に関する Bragg-Williams の理論 (1934)

がある。合金の秩序無秩序転移は反強磁性転移に対応しており、order parameter に共役な外場  $H$  は化学ポテンシャルである。従って §1 の 1.2 で論じたように、2° と 3° とは本質的に同等な現象を議論しているといえる。また、1° では分子間の引力だけでなく分子が大きさ、つまり hard core の効果を、格子模型を導入し一つの格子点には一つの分子しかこれないとすることによって表現すれば、つまり格子気体を導入すれば、2° の理論は、相転移の側面に関する限り、1° の van der Waals の理論に含まれてしまうといえる。このように上記3つの理論は同じ性格をもつものであり、これらの理論が臨界点付近で共通にもつ、自由エネルギーの解析的性質を抽象したものとして Landau の現象論 (1937) がある。「Landau 理論の復習 → ノート」

古典論は、このように、相転移に関して統一的な観点と結果とを与える。臨界現象を特徴づけるものとして、まず、 $\alpha, \beta, \gamma$  という臨界指数 (critical index, exponent) を導入する。強磁性転移を例にとれば、臨界点  $T_c$  の近傍で零磁場比熱を

$$C_{H=0} \sim \varepsilon^{-\alpha}, (\varepsilon \equiv |T - T_c|/T_c), \quad (2.1)$$

自発磁化 (磁化密度の  $z$  成分  $M^0$  の平均値) を

$$\bar{M}^0 \sim \varepsilon^\beta, (T < T_c), \quad (2.2)$$

等温帯磁率を

$$\chi \sim \varepsilon^{-\gamma} \quad (2.3)$$

とする。 $\beta$  は下図に示した共存領域の、 $T_c$  近傍での形をきめる指数である。

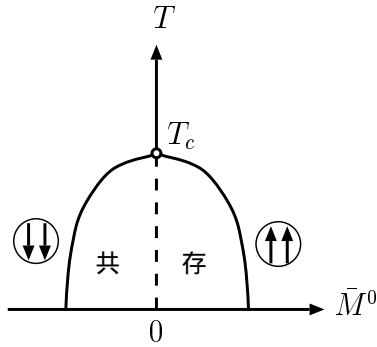


図 a) 強磁性転移

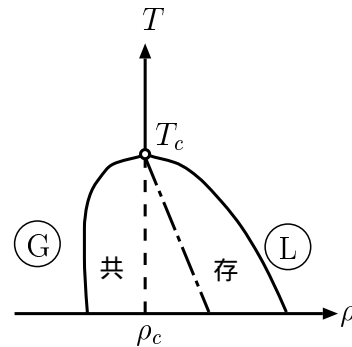


図 b) 気体-液体転移

b) 図の一点鎖線は共存領域の中心線を表し  $P - T$  相図における気体-液体転移線の傾きに対応して傾きをもつ。定磁場比熱および等温帯磁率はそれぞれエネルギーおよび order parameter の揺ぎに比例し、

$$C_H = \frac{1}{k_B T^2 V} \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle, \quad (2.4)$$

$$\chi = \frac{1}{k_B T V} \langle (M^0 - \langle M^0 \rangle)^2 \rangle, \quad (2.5)$$

エネルギー  $\mathcal{H}$ , order parameter  $M^0$  の揺ぎの強さを表す。気体-液体転移の場合には定積比熱, 粒子密度 ( $\rho - \rho_c$ ), 等温圧縮率をとればよい。これらの指数はまた臨界点近傍における ordering の様子を表すと考えてよい。つまり,  $\alpha$  は short range order の揺ぎの相関の成長を,  $\beta$  は  $T_c$  の下で long range order の消失を,  $\gamma$  は long order の揺ぎの相関の成長を表すといえる。

古典論は 模型によらず 次のように同一の値を与える。

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1. \quad (2.6)$$

( $\alpha=0$  は発散がなく, 定磁場比熱が不連続に変わることを意味する。) 特に重要なことはこれら臨界指数の値が,

[1] 次元によらない。

[2] Ising か Heisenberg スピンか, また, 格子模型か連続体模型かによらない。つまり相互作用の対称性によらない。

[3] 相互作用の force range および強さによらない。

ということである。しかし, 1次元では相転移しない模型が可能であり, [1] は古典論の欠陥であることが古くから知られていた。また, 最近, Ising スピンと等方的 Heisenberg スピン系とでは臨界指数の値が異なるだけでなく, 相転移の様相も異なることが明らかとなった。例を挙げれば 気体-液体転移に関する格子気体模型と連続体模型とはそれぞれ強磁性転移に関する Ising 模型と等方的

次元		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
3D	Ising	1/8	5/16	5/4	級数展開法
	Heisenberg	0+	1/3	4/3	実験その他
2D	Ising	0+	1/8	7/4	厳密解
	Heisenberg	LRO なし			
1D	Ising	$J_{i,j} \sim 1/R^{1+s}$ ( $1 > s > 0$ ) のときには相転移あり			
	Heisenberg	LRO なし			
0+は対数発散 $\ln \varepsilon$ を意味する。 LRO は long range order の略号。					

表 2.1 各次元における Ising 模型と Heisenberg 模型の臨界指数の比較

Heisenberg 模型とに対応すると考えられる。実際、気体-液体転移の実験値は等方的 Heisenberg 模型が良く成り立つと考えられる反強磁性体の実験値(表 2.1)と殆ど同じ値を与える。実験としては、気体-液体の場合がはるかにきれいなものである。液体はきれいに出来やすく、また異方性の問題が少ないからである。表 2.1 のように、古典論の特徴 [1], [2], [3] のいずれもが決定的に破綻した。重要なことは、臨界指数の値が (2.6) からずれたということではなく、古典論のもつ 統一性 が破れた、ということにある。

### 2.0.2 統一的理論の可能性

古典論に代わる、新しい統一的理論は現在いろいろの観点から探求されている。そのような理論の可能性を示唆する事実もいくつか見つかっている。(2.6) および表 2.1 の臨界指数の値は、いずれの場合も

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (2.7)$$

の関係を満たす。その他後で述べるように、臨界指数の間に、模型によらない諸種の関係式が見出された。このような簡単で普遍的な関係式が成り立つ基盤を明らかにするために scaling law という観点が提案され、現在それを中心または起点として諸種の研究が展開されている。

場所  $\mathbf{r}$  における磁化密度の  $z$  成分の揺ぎを  $\delta M^0(\mathbf{r}) \equiv M^0(\mathbf{r}) - \langle M^0 \rangle$  とすれば、波動ベクトル  $\mathbf{k}$  をもつ不均一な磁場に対する帯磁率は

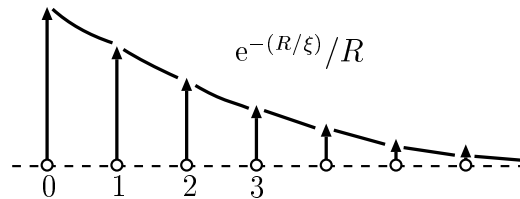
$$\chi_k = \frac{1}{k_B T} \int \langle \delta M^0(\mathbf{r}) \delta M^0(\mathbf{r}') \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \langle |M_{\mathbf{k}}^0|^2 \rangle, \quad (2.9)$$

とかける。ここに  $M_{\mathbf{k}}^0$  は  $\delta M^0(\mathbf{r})$  のフーリエ成分である。 $k \rightarrow 0$  の極限で、 $\chi_k$  は通常の一様な磁場に対する帯磁率  $\chi$  に一致する。その収斂の様子は、2.6 節で示すように、

$$\chi_k = \frac{1}{(1/\chi) + Bk^2} \quad (2.10)$$

で与えられる。これは次のように解釈できる。いま下図のように原点 0 のスピンを仮想的に固定すると、



その隣り 1 のスピンは交換相互作用のために上をむく傾向にあるが、熱運動のためにその平均値は少し小さな値をとる。その隣りのスピンの平均値は更に小さな値をとり、図のように、次第に減少するスピンの平均値が得られる。この曲線は原点から十分に離れた所では screened coulomb type  $e^{-(R/\xi)}/R$  で表せる。ここに  $\xi$  は相関距離である。これは、 $\delta M^0(\mathbf{r})$  の値を固定したときの  $\delta M^0(\mathbf{r}')$  の平均値  $\langle \delta M^0(\mathbf{r}') \delta M^0(\mathbf{r}) \rangle$  を与えるから

$$\langle \delta M^0(\mathbf{r}) \delta M^0(\mathbf{r}') \rangle = A e^{-(R/\xi)}/R \quad (2.11)$$

であることを意味する。ここに  $R=|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$  である。(2.11) のフーリエ変換は良く知られているように (2.10) 式の  $k$  依存性を与える。臨界点の近傍で、 $1/\chi$  が  $\varepsilon^\gamma$  に比例して零となることは、 $\langle |M_k^0|^2 \rangle$  が  $k^2$  に逆比例して異常に大きくなることを意味する。また相関距離  $\xi$  の温度依存性は

$$\xi \sim \sqrt{\chi} \sim \varepsilon^{-\nu}, (\nu \simeq \gamma/2) \quad (2.12)$$

で与えられ、 $\xi$  は臨界点に近づくにつれて異常に大きくなるのがわかる。

臨界点の特徴は、このように、その近傍で order parameter の長波長の揺ぎが異常に大きくなることにある。実際、強磁性体のキュリー点の近くで中性子線の磁氣的散乱が異常に大きくなったり、気体の臨界点の近くで、光の異常散乱(臨界蛋白光)がおこるのは、それぞれ、磁化密度および粒子密度の長波長の揺ぎが異常に大きくなることによる。臨界現象は、このように、長波長の揺ぎが異常に大きくなることに起因し、したがって、体系の詳細な構造には依存しない簡単な法則が成り立つ可能性がある。ここに種々の体系のいろいろな臨界現象を 統一的に取り扱える可能性がひそんでいるといえる。scaling law(および極く最近の Wilson の理論)は、臨界現象のこの特徴を具体的に捉えたものであり、本格的な理論をつくるための素地が用意されてきたと考えられる。なお、相転移が起こるかどうかがや  $T_c$  の値を決めるものは、基本的には connectivity であって体系の詳細な構造に依存する。相転移が起こるときには、臨界点近傍における諸種の発散を決めるものは臨界変数の長波長の揺ぎである、ということである。

### 2.0.3 動的臨界現象

大きな揺ぎが起こるためには、既に起こった揺ぎが decay し難いことが必要である。従って、大きな揺ぎが起こる臨界点の近傍では、非平衡状態の平衡への緩和が異常に遅くなる。この現象を critical slowing-down とよぶ。例として磁化密度の  $z$  成分の揺ぎを考えよう。そのフーリエ成分

$M_k^0$  の時間変化の式は、波長  $k$  が非常に小さいとき、

$$dM_k^0/dt = -\gamma_k M_k^0 + f_k(t) \quad (2.13)$$

とかける。ここに  $f_k(t)$  は揺動力であり、揺動散逸定理によって、減衰常数  $\gamma_k$  はその時間相関によって

$$\gamma_k = \frac{1}{\langle |M_k^0|^2 \rangle} \int_0^\infty \langle f_k(t) f_k^*(0) \rangle dt \quad (2.14)$$

と与えられる。分母の  $\langle |M_k^0|^2 \rangle$  は帯磁率  $\chi_k$  に他ならないので、臨界点に近づくにつれて減衰常数  $\gamma_k$  は異常に小さくなることになる。ただし揺動力の時間相関は帯磁率に比べると弱い異常性しかもたないとした。このように critical slowing-down は order parameter (一般に臨界変数) の臨界揺動の動的側面を表す。

### 2.0.3.1 輸送係数の臨界異常

実は揺動力の時間相関も、帯磁率ほど強くはないにしても、臨界異常を示す。それは、揺動力  $f_k(t)$  の中に、モード間相互作用によって例えば

$$-i \sum_p V_{kp} M_p^+ M_{k-p}^- \quad (2.15)$$

の様に波動ベクトルの異なるフーリエ成分からなる 非線形項 が含まれているからである。ここに  $M^\pm$  は磁化密度の横成分を表す。波数  $p$  が小さいとき、この非線形項の揺ぎも異常に大きくなるため、(2.14) の分子からも臨界発散が現れる可能性がある。そこで揺動力を

$$f_k(t) \simeq R_k(t) + q_k(t) + (\text{干渉項}) \quad (2.16)$$

の二つの部分に分けよう。ここに  $R_k(t)$  は短波長成分だけからなる完全に random な部分で、臨界揺動を含まない部分である。 $q_k(t)$  は  $M_p^\alpha$  の長波長成分だけからなる非線形型部分であり、輸送係数の臨界異常を与える部分である。第三項はそれら二つの部分の干渉項である。そのとき減衰常数は

$$\gamma_k \simeq \gamma_k^0 + \psi_k \quad (2.17)$$

と二つの部分に分かれる。ここに  $\gamma_k^0$  は  $R_k(t)$  の時間相関で決まる部分である。 $\psi_k$  は非線形型揺動力  $q_k(t)$  の時間相関によって決まる部分であり、

$$\psi_k = \frac{1}{\langle |M_k^0|^2 \rangle} \int_0^\infty \langle q_k(t) q_k^*(0) \rangle dt \quad (2.18)$$

と与えられる。なおこのように簡単に分離されたのは、中間波長成分の寄与を問題にしなかったからである。 $\gamma_k$  は中性子線散乱によって測定されるが、最近の精密な実験によって、 $\gamma_k$  の温度依存性は  $\langle |M_k^0|^2 \rangle$  の臨界発散だけを考慮したものより弱く、(2.18) の分子も異常増大を示し分母からくる異常を弱めることが明らかとなった。

モード間相互作用により揺動力の臨界発散が顕著に現れる例として、超音波吸収の臨界発散や反強磁性体の ESR の巾の異常増大がある。これらの現象の特徴は、注目しているモード、例えば音

波のモード  $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  が order parameter ではないことである。そのため (2.14) の分母は臨界異常を示さないが、揺動力  $f_{\mathbf{k}}(t)$  の中には、モード間相互作用によって order parameter の長波長成分が這入ってくる。そのため (2.18) の分子だけが臨界発散を示し、それが超音波吸収や ESR の中の異常増大をもたらすこととなる。気体-液体転移の臨界点における熱伝導度の異常増大や臨界溶液における粘性係数の異常増大も事情はいま述べたことと同じである。

このように、緩和常数や輸送係数をきめる揺動力の中に臨界揺動を示す変数の長波長成分が含まれ、それが臨界異常の修正または臨界異常そのものをもたらすわけである。したがって、ここでは [1] 臨界揺動を示す変数 (order parameter, エネルギー密度等) および粒子密度、運動量密度など保存則を満たすマクロな変数との間のモード間相互作用による非線形型項の揺ぎをとりいれること。[2] これらの変数はいずれも slowly-varying モードだから、例えば (2.18) の時間積分にあたり、それらのモードの life-time effects を正しくとりいれることが必要であるといえる。これはまた揺ぎの非線形動力学の問題に他ならないが、線形輸送係数を決める揺動力の時間相関を問題とする限り、明確な基礎の上に議論できるはずであり、今後の発展が期待される。

なお金属強磁性体反強磁性体でみられる電気抵抗の温度微分の異常増大や強誘電体、絶縁磁性体でみられる熱伝導度の dip も、高次の異常ではあるが、本質的には今述べたことと同様な問題である。

### 2.0.3.2 Dynamic scaling laws

動的臨界現象も、このように、臨界変数の長波長の揺ぎに起因する。そこで scaling law を動的現象に拡張する試みが Ferrell et al および Halperin & Hohenberg によって行われた。まず (2.10) 式が

$$\langle |M_{\mathbf{k}}^{\alpha}|^2 \rangle = \xi^{\gamma/\nu} f_{\alpha}(k\xi) \quad (2.19)$$

の形にけることに注意しよう。ここで  $\alpha$  は  $0, \pm$  であり、 $T_c$  の下では関数  $f_{\alpha}(x)$  は  $z$  成分と横成分とは異なる。しかし一般に

$$f_{\alpha}(x) \sim \begin{cases} const, & (x \ll 1) \\ x^{-\gamma/\nu}, & (x \gg 1) \end{cases} \quad (2.20)$$

なる性質をもつ。つまり (2.19) は  $k$  と  $1/\xi$  との斉次関数である。(2.19) を拡張して、時間相関関数の long-time tail が

$$\langle M_{\mathbf{k}}^{\alpha}(t) M_{\mathbf{k}}^{\alpha*} \rangle / \langle |M_{\mathbf{k}}^{\alpha}|^2 \rangle = F_{\alpha}(tz_{\mathbf{k}}, k\xi) \quad (2.21)$$

の形をもつと仮定しよう。ここに  $z_{\mathbf{k}}$  は特性複素振動数であり、 $k$  と  $1/\xi$  とのある斉次関数

$$z_{\mathbf{k}} = \xi^{-\theta} g_{\alpha}(k\xi) \quad (2.22)$$

であるとする。この仮定は波数  $k$  を  $1/\xi$  で、時間  $t$  を  $1/z_{\mathbf{k}}$  で scale すればもはや波数にも温度にも依らない一定の関数  $F_{\alpha}(x, y)$  がえられることを主張する。しかも特性振動数の次数  $\theta$  は臨界点の上下をとわず、またスピンの縦成分横成分をとわず一定の値をもつと主張する。臨界点の下ではスピン波が存在するが、その振動数および臨界点の下および上における縦成分の減衰常数はいずれも波数と温度の依存性が (2.22) の型をもちしかも  $\theta$  が同じということである。このような簡単な



	ferro mag. $J_{\parallel} >  J_{\perp} $	ferro mag. $J_{\perp} >  J_{\parallel} $	Antiferomag.	Gas-Liquid
$\eta$	$M^z$	$M^X$	$M' = M_A^z - M_B^z$	$\rho - \rho_c$
$\mathcal{H}$	H(uniform field)	$H^X$	$H'$ (staggered field)	p or $\mu$

	He	超伝導
	$\psi^+(\mathbf{r})$ (condensate の wave fu.)	$\psi_{\uparrow}^+(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}^+(\mathbf{r})$ (Cooper pair の wave fu.)
	?	?

	Excitonic phase	N 液晶	lattice distortion	液体 $\leftrightarrow$ 固体
	$\psi_a^+(\mathbf{r})\psi_b^+(\mathbf{r})$ (電子空孔対)	$P_2(\cos(\theta))$	soft phonon の creation op.	5 体分布函数
	?	?	?	?

表 2.2 秩序変数と共役な場

法則は通常の集団運動では見られない興味深いものである。なお強磁性体では  $\theta = 5/2$  , 反強磁性体では  $\theta = 3/2$  がえられる。これらの結果は中性子線乱の実験とよく一致し, scaling の仮定が正しいことを示している。この仮定の理論的研究も, 関数  $g_{\alpha}(x)$  および  $F_{\alpha}(x, y)$  を具体的にきめることも含めて, いろいろの観点から研究されている。この問題もまた長波長の揺ぎの非線形動力学的の問題に他ならない。

#### 2.0.4 Short-range order 効果

臨界変数の長波長の揺ぎによる臨界現象を眺めてきたが, しかし相転移の面白さは short range order にあるともいえる。相転移を起こすのは connectivity による協力性であり, それを的確に表現するものとして short range order が必要だからである。希薄強磁性体の臨界濃度の問題はその典型的な例である。とくに等方的 Heisenberg スピンの場合には, connectivity による協力性と長波長の集団モードによる揺ぎとの間の競い合いで臨界濃度が決まると考えられる。

長波長の揺ぎに対する short-range order の効果を正しく取り入れることは静的又動的臨界現象のミクロな理論をつくるときにも必要であるが, そのためには, 短波長および中間波長のモードを順次繰り込む方法を見出さねばならない。

### 2.1 Order parameters

種々の例における order parameter  $\eta$  とそれに共役な field  $\mathcal{H}$  を表 2.2 に示す。表 2.2 でわかるように order parameter に対する conjugate field は磁性体の場合などは物理的に明確だが, むしろまだはっきりしていない例の方が多い。又必ずしも order parameter を使わない理論もある。例えば二次元 Ising の Onsager の厳密解には order parameter の観点は使われていない。だから数学的に厳密であっても結果の理解はむずかしいともいえる。§1 の 1.2 で論じたように, order parameter とそれに共役な field を導入すれば, 種々の相転移の間に際立った similarity が成立つ。そこでこ

ここでは order parameter の観点を進める立場をとる。そのために次に order parameter の性格を規定していくことにしよう。

(A) 自由エネルギー  $G_1(T, X; \eta)$

Gibbs の自由エネルギーは intensive な量を独立変数とする。

$$dG = -SdT - \sum_i x_i dX_i - \eta d\mathcal{H} \quad (2.23)$$

ここで  $X_i$  は一般に外場, 圧力等を表すものとする。order parameter を積極的に取り出すために, これにルジャンドル変換をほどこした  $G_1$  という量を定義する。

$$G_1 \equiv G(T, X; \mathcal{H}) + \eta\mathcal{H} \quad (2.24)$$

$$dG = -SdT - \sum_i x_i dX_i + \eta d\mathcal{H} \quad (2.25)$$

相転移の特徴は縮退した状態 (二相共存) が現れるということである。統計力学的に言えば, 位相空間は ergodic でみなすすべてつながった領域であるが, それが相転移になれば互いに独立なマクロな領域にわかれてしまうのである。わかれてしまったこれらのマクロな領域の一つ一つを区別する, すなわち縮退を区別するのが order parameter というわけである。だから相転移の議論には order parameter の助けが必要であるといえる。そのために  $G_1$  を導入したのである。

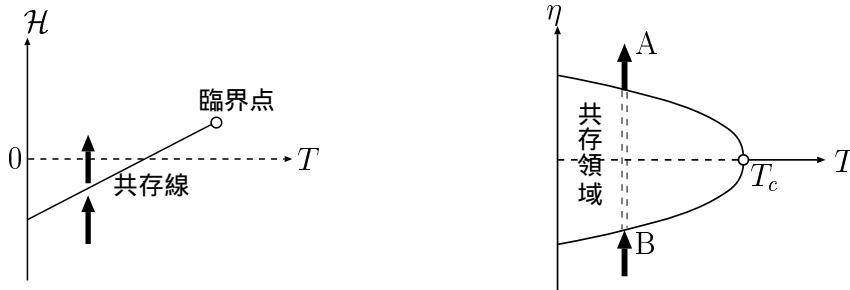
(B) Phase diagram

$\mathcal{H}$  をあたらしく座標軸にとれば臨界点の近くでは一般に下図のようである。

今, 二重線の矢印に沿って共存線を横切るものとする。そこでは first order transition が起こる。共存線の下側の量を two dash, 上側の量を dash をつけて表すものとするれば, 次の Clausius-Clapeyron の式を得る。共存線に沿って

$$\left(\frac{d\mathcal{H}}{dT}\right)_\sigma = -\frac{s' - s''}{\eta' - \eta''} = -\frac{\Delta s}{\Delta\eta} \quad (2.26)$$

臨界点では  $\Delta s$ ,  $\Delta\eta$  共に zero になる。



(C) 共存領域

$\eta$  をとれば共存領域がひらいてくる。簡単のために, 以下  $\mathcal{H} - T$  space での 共存線の勾配が zero の場合を考える。(適当な変換を行えばいつでもそうもっていける。)

A,B での  $\eta$  の差が  $\Delta\eta$  である。もちろん  $T_c$  の近くで  $\Delta\eta \rightarrow 0$  となる。このとき次のように  $\beta$  を定義する。

$$\Delta\eta \sim (T_c - T)^\beta, (\beta > 0) \quad (2.27)$$

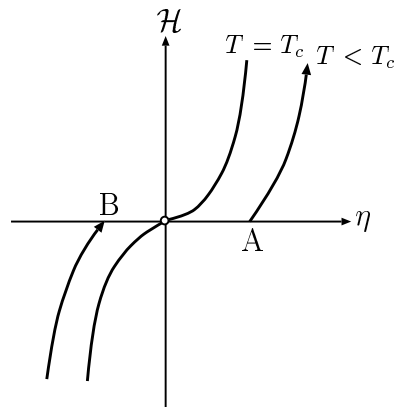
(D) Isotherm (等温線)

$\eta$  を独立変数とした磁場は

$$\left( \frac{\partial G_1}{\partial \eta} \right)_{T,X} = \mathcal{H} \quad (2.28)$$

これを  $\eta$  について解けば

$$\eta = \eta_{\mathcal{H}}(T, X) \quad (2.29)$$



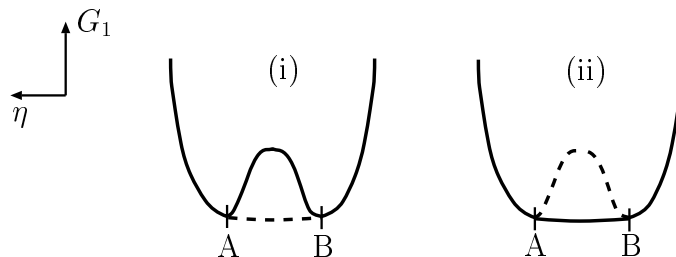
ここで特に  $T = T_c$  curve の原点付近の曲率は、重要な意味を持つ。そこで次のような critical index  $\delta$  を定義する。

$$\mathcal{H} \sim \text{sgn}\{\eta\} \cdot |\eta|^\delta, (T = T_c) \quad (2.30)$$

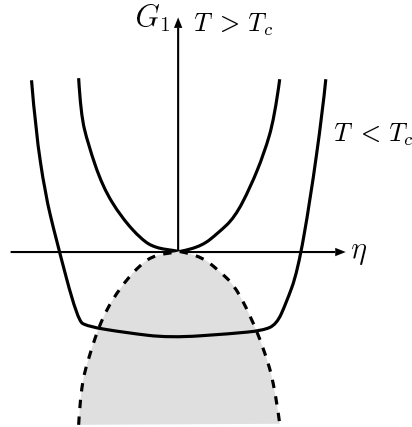
(E)  $G_1$  versus  $\eta$

共存線上で、 $\mathcal{H}$  が 0 である場合を考える。

$G_1$  を  $\eta$  の関数として描く。その場合 (i) homogeneity condition を課すか、(ii) 二相共存を許すかで、 $G_1$  曲線は違ったものになる。



(i) の場合二つの local minima A, B が現れ、(ii) の場合共存線 AB が現れる。(ii) の場合をいろいろの温度で描けば、下図がえられる。



ここで斜線部は共存領域であり，その境界を示す点線の原点付近の曲率は，臨界指数  $\beta$  で表されているわけである。

なお，気体-液体転移などの場合のように共存線上の  $\mathcal{H}_\sigma(T, X)$  が zero でない場合には， $G_1$  の代わりに，

$$\tilde{G}_1 \equiv G_1(\eta) - \eta\mathcal{H}_\sigma \quad (2.31)$$

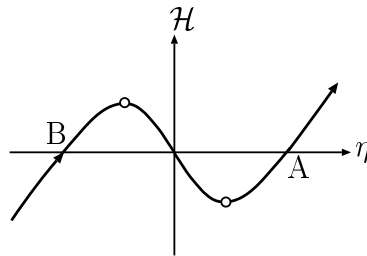
を考えれば，上と同様な図がえられる。

## 2.2 熱力学的不安定性

臨界点は熱力学的不安定点であり，そこでは次の関係式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \eta}\right)_{T, X} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \eta^2}\right)_{T, X} = 0 \quad (2.32)$$

homogeneity condition を課すことにして，van der Waals loop を描くと，一階微分 zero の条件からは下図のように二つの解ができる。

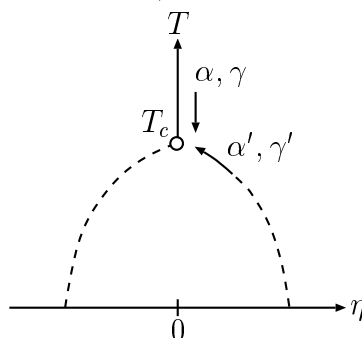


二階微分 zero という条件は，上の二つの極値が一致することを要求する。したがって  $\delta > 2$  でなければならない。以上の議論は，homogeneity condition を課すならば，いつでも成り立つのもであって，決して古典論に特有のものでもないし，近似理論に特有のものでもないことに注意すべきである。なお有限系では domain の表面エネルギーの分だけ，homogeneous state の自由エネルギーが低く，このような条件なしに metastable state が現れうることになる。

critical index を定義しておく。

$$\chi^{-1} \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \eta} \right)_{T, X} \sim \varepsilon^\gamma (T > T_c), \quad \varepsilon^{\gamma'} (T < T_c) \quad (2.33)$$

$$C_{\mathcal{H}=0} \equiv - \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{H}, X} \sim \varepsilon^{-\alpha} (T > T_c), \quad \varepsilon^{-\alpha'} (T < T_c) \quad (2.34)$$



転移点の下から近づく場合には dash をつけて区別する。

ここで実は大きな仮定が入っている。それは zero 磁場の帯磁率が定義できるということであるが、その保証はあるかという問題である。確かにその保証がない場合がある。たとえば等方的な強磁性体の spin 波領域では一様な帯磁率は定義できない。磁場がないとき、波動ベクトル  $\mathbf{k}$  の Fourier component を持った sinusoidal な磁場に対する帯磁率は  $1/k$  に比例する。(もちろん  $\chi_{\mathbf{k}}^{\perp} \propto \frac{1}{k^2}$ )。

このときには小さな波数の所で帯磁率は発散する。 $T_c$  の近くでは Green 関数の方法で計算してみると、平行の磁場では  $1/k$  の発散を示している。このように ordered state では、必ずしも  $\gamma'$  を定義できない可能性がある。classical の場合でも、Berlin-Kac の spherical model の場合には結果は同じで、磁場に直すと一般に  $1/\sqrt{H}$  の発散がある。この問題は実は symmetry-restoring collective mode の寄与と関係している問題で、等方的な Heisenberg model とか、 $X' - Y$  model のときに現れるわけである。

## 2.3 Critical indices

理論および級数展開法による値を表 2.3 にまとめておこう。ここで注意することとして、2-d Ising では  $\alpha$  と  $\alpha'$ ,  $\gamma$  と  $\gamma'$  が同じであるが、3-d Ising ではそうでないということがある。なお 3-d Heisenberg でも級数展開による推測があるけれど、Ising の場合とは違って、長波長のゆらぎの寄与が重要だから級数展開の結果はあまり信頼できない。

## 2.4 臨界指数に対する不等式

臨界指数の間には一般に次の不等式が成り立つことを証明できる。これは熱力学の範囲のことなので、臨界指数が存在するということさえ認めれば、ごく一般的に証明できるし、又 model にも依らない。

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (2.35)$$

	$T < T_c$				$T = T_c$		$T > T_c$		
	$\alpha'$	$\beta$	$\gamma'$	$\nu'$	$\delta$	$\eta$	$\alpha$	$\gamma$	$\nu$
古典論	0 不連続	1/2	1	1/2	3	0	0 不連続	1	1/2
3-d Ising (RPA)							1/2	1	
3-d Heisenberg (RPA)							0	2	
2-d Ising	0+	1/8	7/4	1	15	1/4	0+	7/4	1
3-d Ising (級数展開)	1/16	5/16	21/16		26/5	1/18	1/8	5/4	9/14
3-d Heisenberg (級数展開)									
$S = 1/2$						0.08	0+	1.36	0.74
$S = \infty$						0.075	0+	1.33	0.70

表 2.3 理論及び級数展開法による臨界指数の値。但し 0+ は対数発散を表す。

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2 \quad (2.36)$$

critical index の表 2.3 にあってみるとわかるように，この式で等号が成り立っている可能性が強い。

(1) 仮定

$$C_\eta \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\eta = -T \left( \frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right)_\eta \geq 0, \quad (2.37)$$

$$\chi^{-1} \equiv \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \eta} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G_1}{\partial \eta^2} \right)_T \geq 0 \quad (2.38)$$

例えば磁性体のときには，反磁性項を無視して，すなわちハミルトニアンにおいて磁場について 2 次の項を無視した範囲で，いつでも帯磁率の逆数が正であるということを，統計力学的に導くことができる。というわけだが，一般にはこれは仮定である。

(2) 証明

簡単のため  $\left( \frac{d\mathcal{H}}{dT} \right)_\sigma = \mathcal{H}_\sigma = 0$  とする。  $T < T_c$  を考える。

共存線上では (すなわち  $|\eta| \leq \eta_0$  では) 状態が縮退しているから

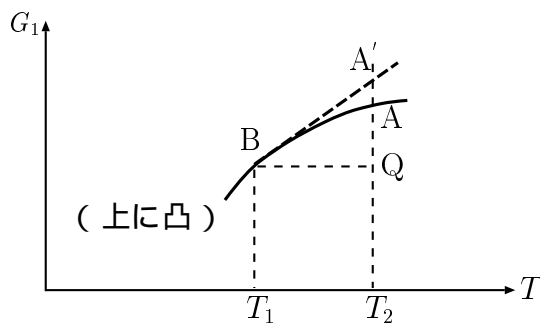
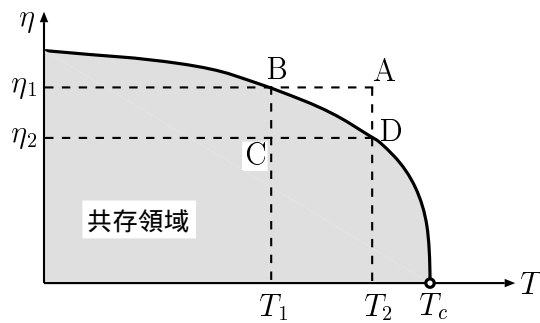
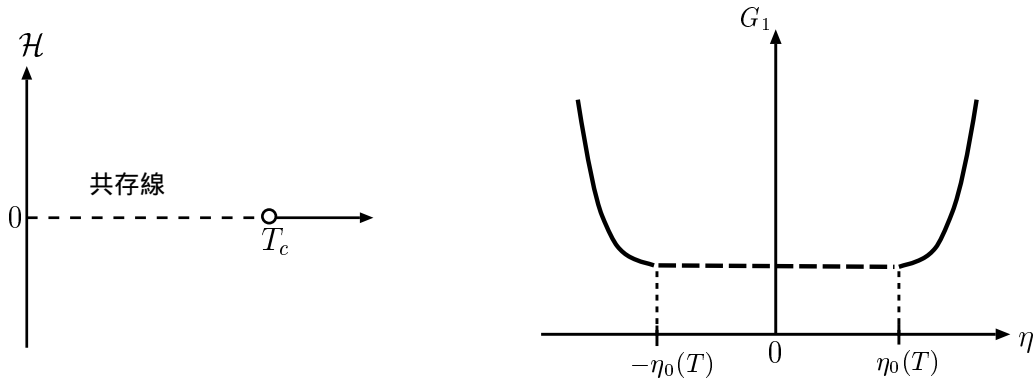
$$G_1(T, \eta) = G_1(T, 0) \equiv G_1^0(T) \quad (2.39)$$

共存線の近傍 ( $|\eta| \gtrsim \eta_0(T)$ ) では展開して

$$G_1(T, \eta) = G_1^0(T) + \frac{1}{2} \chi^{-1} [\eta - \eta_0(T)]^2 + \dots \quad (2.40)$$

ここに  $\chi$  は零磁場帯磁率であり，又  $\mathcal{H}_\sigma = 0$  を使った。

さて図のような  $T_1, T_2, \eta_1, \eta_2$  を導入する。



上の図で  $AQ \leq A'Q$  だから、ただちに

$$G_1(T_2, \eta_1) \leq G_1(T_2, \eta_1) - (T_2 - T_1)S(T_1, \eta_1)$$

同様にして

$$G_1(T_2, \eta_2) \leq G_1(T_2, \eta_2) - (T_1 - T_2)S(T_2, \eta_2)$$

但し、 $(\partial G_1 / \partial T)_\eta = -S$  を用いた。共存領域では  $G_1(T, \eta)$  は order parameter  $\eta$  に依らず温度のみの関数となるから (例えば図の  $B$  点と  $C$  点では  $G_1$  の値は同じ)  $G_1(T_1, \eta_1)$  と  $G_1(T_1, \eta_2)$  とは等しい。この事に注意して、上の二つの不等式を辺々加えると、次の不等式を得る。

$$G_1(T_2, \eta_1) - G_1(T_2, \eta_2) \leq (T_2 - T_1)[S(T_2, \eta_2) - S(T_1, \eta_1)]$$

状態の縮退を考慮すると

$$G_1(T_2, \eta_1) - G_1^0(T_2) \leq (T_2 - T_1)[S^0(T_2) - S^0(T_1)] \quad (2.41)$$

これが基本となる不等式である。

$G_1(T_2, \eta_1)$  について  $|\eta| \gtrsim \eta_0(T)$  での展開式 (2.40) を代入し,  $(T_2 - T_1)^2$  で辺々割り算すると

$$\frac{1}{2}\chi^{-1} \left( \frac{\eta_1 - \eta_0(T_2)}{T_2 - T_1} \right)^2 \leq \frac{S^0(T_2) - S^0(T_1)}{T_2 - T_1}$$

ここで  $T_2 \rightarrow T_1$  の極限をとり,  $T_1$  を改めて  $T$  とすることにすれば,

$$\frac{1}{2}\chi^{-1} \left( \frac{d\eta_0}{dT} \right)^2 \leq \frac{1}{T} C_{\mathcal{H}=0}, \quad (\mathcal{H} = 0) \quad (2.42)$$

両辺の対数をとって, 辺々  $-\ln \varepsilon (> 0 \text{ for } \varepsilon \ll 1)$  で割ってやると,

$$-\frac{\ln \chi^{-1}}{\ln \varepsilon} - 2 \frac{\ln \left( \frac{d\eta_0}{dT} \right)}{\ln \varepsilon} \leq -\frac{\ln C_{\mathcal{H}=0}}{\ln \varepsilon}$$

先に定義した critical index を用いると

$$-\gamma' - 2(\beta - 1) \leq \alpha'$$

すなわち (2.35) の不等式を得る。

今度は (2.41) において  $T_1$  をとめておいて  $(T_1 = T), T_2 \rightarrow T_c$  とすると,

$$G_1(T_c, \eta_0) - G_{1c} \leq (T_c - T)[S_c - S^0(T)] \quad (2.43)$$

左辺は

$$\begin{aligned} G_1(T_c, \eta_0) - G_{1c} &= \int_0^{\eta_0} \left( \frac{\partial G_1}{\partial \eta} \right)_{T_c} d\eta \\ &= \int_0^{\eta_0} \mathcal{H}_{T_c} d\eta \\ &\propto \eta_0^{\delta+1} \propto (T_c - T)^{\beta(\delta+1)} \end{aligned} \quad (2.44)$$

但し  $\eta_0$  が小さい ( $T$  が  $T_c$  に近い) 場合について考えている。他方右辺は

$$\begin{aligned} S_c - S^0(T) &= \int_T^{T_c} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}=0} dT \\ &= \int_T^{T_c} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T} dT \propto (T_c - T)^{-\alpha'+1} \end{aligned} \quad (2.45)$$

したがって不等式 (2.43) の両辺の対数をとって, 辺々  $-\ln \varepsilon$  で割り算するならば

$$-\beta(\delta + 1) \leq -(\alpha' + 2)$$

すなわち (2.36) の不等式をうる。

もっと micro な視点から明らかにすることは, 特に dynamic な現象を考えるとときに必要で, そのときには pair correlation を考えなければならない。しかし, critical index について現在のところ確実に言えるのはこれら不等式だけである。そこには  $T_c$  の下に特有の量だけが入っている。但し,  $\delta$  という量は  $T = T_c$  での状態曲線から決まる。転移点の上での  $\alpha, \gamma$  については何も言っていない訳だが, これをいうには仮説が必要になる。その考え方については次節で紹介する。



## 2.5 新しい臨界状態方程式 ( 斉次性の仮定 )

臨界点の近傍を考える。まず Landau theory にならって自由エネルギー  $G_1(T, \eta)$  を order parameter で展開し, それを order parameter で微分すると

$$\mathcal{H} = b\eta [(T - T_c) + c\eta^2] + O(\eta^5) \quad (2.46)$$

$\mathcal{H} = 0$  のときだけ相転移が起こるので, かぎかっこの中を zero とおけば

$$\eta \propto \epsilon^\beta, \quad \beta = 1/2,$$

が求まる。これは古典論の結果である。(2.46) の右辺の [ ] は  $\epsilon \equiv |T - T_c|/T_c$  と  $\eta^{1/\beta}$  との一次の斉次関数である。これを拡張して, 一般に  $\mathcal{H}/\eta$  は  $\epsilon$  と  $\eta^{1/\beta}$  との, 次数  $\gamma$  の斉次関数であると仮定する。

$$\mathcal{H} = \eta\Psi(\epsilon, \eta^{1/\beta}), \quad (\text{次数 } \gamma) \quad (2.47)$$

この  $\gamma$  がすでに導入した  $\gamma$  と同じものであることはあとでわかる。斉次関数であることから

$$\mathcal{H} \sim \begin{cases} \eta\epsilon^\gamma & \text{as } \eta \rightarrow 0 \\ \eta^{1+\gamma/\beta} & \text{as } \epsilon \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.48)$$

$\epsilon^\gamma$  をくくり出すと

$$\mathcal{H} = \eta\epsilon^\gamma f(\eta/\epsilon^\beta) \quad (2.49)$$

$\eta$  を斉次関数の中に編入して

$$\mathcal{H} = \epsilon^{\gamma+\beta} \phi(\eta/\epsilon^\beta) \quad (2.50)$$

これが求める状態方程式である。こうした仮定によれば, 独立なパラメタは  $\beta, \gamma$  という二つである。斉次性の仮定に加えて,  $\mathcal{H} \neq 0$  のとき相転移が起こらないことに対応し, 関数  $\phi(x)$  は共存線上を除けば臨界点  $T_c$  のまわりで解析的であると仮定しよう。

$\mathcal{H} = 0$  での order parameter の値 ( 自発磁化等 ) は  $\phi(\eta/\epsilon^\beta) = 0$  から求められる。これから

$$\eta_{\mathcal{H}=0} \sim \epsilon^\beta \quad (T < T_c) \quad (2.51)$$

でなければならないことがわかる。等温帯磁率は,  $\mathcal{H}$  を  $\eta$  で微分すれば求まる。つまり

$$\chi_T^{-1} = \epsilon^\gamma \phi'(\eta/\epsilon^\beta) \sim \epsilon^\gamma \quad (2.52)$$

$T = T_c$  での臨界指数  $\delta(\mathcal{H} \sim \eta^\delta)$  は, (2.50) において  $\epsilon \rightarrow 0$  の極限を考えればただちに

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad (2.53)$$

定磁場比熱を計算するには Gibbs の free energy を求めればよいのだが, (2.6) を積分して (2.50) を入れれば

$$\begin{aligned} G_1(T, \eta) &= G_1^0(T) + \int_0^\eta \mathcal{H}(T, \eta) d\eta, \\ &= G_1^0(T) + \epsilon^{\gamma+2\beta} \Phi(\eta/\epsilon^\beta) \end{aligned} \quad (2.54)$$

従って零磁場比熱は, (2.2) を使って,

$$C_{\mathcal{H}=0} = -T \left( \frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{H}=0} \sim \epsilon^{\gamma+2\beta-2},$$

$$\therefore \alpha = 2 - 2\beta - \gamma. \quad (2.55)$$

なお (2.52) および (2.55) は  $T_c$  の上下に依らない。

以上の結果をまとめると

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2, \quad (2.56)$$

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) = 2 \quad (2.57)$$

$$\alpha = \alpha', \quad \gamma = \gamma' \quad (2.58)$$

これらは斉次性の仮定と解析性の仮定の下に導かれたものであるが, 厳密解のある二次元 Ising では完全に満たされている。なお (2.58) は三次元 Ising では満たされない可能性がある (2.3 節の表 2.3 を参照)。

(2.50) 式は,  $\mathcal{H}$  を  $\epsilon^{\beta+\gamma}$  で scale し,  $\eta$  を  $\epsilon^\beta$  で scale すれば,  $\mathcal{H} - \eta$  の等温線が温度に依存しない一つの曲線  $y = \phi(x)$  上に map されることを意味する。そのため状態方程式 (2.50) およびそれから導かれる関係式を thermodynamic scaling laws という。

## 2.6 Correlation scaling laws

臨界点近傍の特徴を order parameter の揺ぎの相関というもっとミクロな観点から考えてみよう。強磁性体を例として考えるが, 他の体系 (気体 - 液体の臨界点, 反強磁性体など) への変形も可能である。等温帯磁率および定磁場比熱は

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \int \langle \delta M^0(\mathbf{r}) \delta M^0(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}', \quad (2.59)$$

$$C_H = \frac{1}{k_B T^2} \int \langle \delta E(\mathbf{r}) \delta E(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' \quad (2.60)$$

とかける。ここに積分は体系全体にわたって行なう。被積分関数は二つの点 ( $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ ) における磁化密度またはエネルギー密度の揺ぎの相関である。高温 ( $T \gg T_c$ ) では異なる点の間には相関はないが, 臨界点  $T_c$  に近づくとき,  $\chi$  や  $C_H$  が異常に大きくなることは, これら揺ぎの相関が long range となり, 巨視物に隔った部分の間にも相関が現われることを意味する。この長距離相関のため, (2.59) および (2.60) において, 被積分関数が 0 でない積分領域が順次拡がり, 遂に臨界点では積分が発散するのである。(絶対零度で発達するのはスピン自身の相関であり, 臨界点で成長するのは "揺ぎ" の相関であって, この二つは別物であることに注意。)

この事情をもう少し詳しくみるため, 平衡点の周りの揺ぎを現象論的に考察しよう。自由エネルギーを磁化密度の揺ぎ  $\delta M^0(\mathbf{r})$  およびその勾配  $\nabla \delta M^0(\mathbf{r})$  で展開すれば

$$G_1(T, \mathbf{M}) = G_1(T, \overline{\mathbf{M}}) + \frac{1}{\sqrt{V}} \int \left\{ \frac{1}{2\chi} [\delta M^0(\mathbf{r})]^2 + \frac{B}{2} [\nabla \delta M^0(\mathbf{r})]^2 \right\} d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

ここで  $B$  はスピン間の交換相互作用で定まる常数で、この項は磁化密度の不均一に伴うエネルギーの増加を表す。波動ベクトル  $\mathbf{k}$  をもつフーリエ成分

$$M_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \delta M^0(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.62)$$

を使えば

$$\Delta G_1 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\chi} + Bk^2 \right) M_{\mathbf{k}}^0 M_{\mathbf{k}}^{0*} \quad (2.63)$$

磁化密度の揺ぎに対する確率分布は、ボルツマンの定理に従えば、この自由エネルギーを使って  $\exp[-\beta\Delta G_1]$  で与えられる。これはガウス分布だから直ちに

$$\langle M_{\mathbf{k}}^0 M_{\mathbf{k}}^{0*} \rangle = \frac{k_B T}{(1/\chi) + Bk^2} \quad (2.64)$$

これを座標空間に戻すと、良く知られた screened coulomb type の相関

$$\langle \delta M^0(\mathbf{r}) \delta M^0(\mathbf{r}') \rangle = \frac{k_B T \exp[-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{4\pi B |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.65)$$

$$\kappa = 1/\sqrt{B\chi} \quad (2.66)$$

がえられる。2.0.2 節でふれたように (2.64) は臨界点  $T_c$  の近傍で磁化密度の長波長の揺ぎが異常に大きくなることを意味する。この長波長の揺ぎが臨界点近傍の諸種の発散をきめるわけだが、これは correlation length

$$\xi \equiv 1/\kappa = \sqrt{B\chi} \quad (2.67)$$

で規定されるマクロな長距離相関の出現と等価である。相関距離  $\xi$  の臨界指数を

$$\xi \sim \epsilon^{-\nu} (T > T_c), \quad \epsilon^{-\nu'} (T < T_c) \quad (2.68)$$

とする。

臨界点の極く近傍では、実は、展開 (2.61) が成立しない可能性があり、Ornstein-Zernike form (2.65) からのはずれが予想される。そのはずれを、 $R \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  として

$$\langle \delta M^0(\mathbf{r}) \delta M^0(\mathbf{r}') \rangle = R^{-1-\eta} g(R/\xi), \quad (\eta > 0) \quad (2.69)$$

のように、パラメタ  $\eta$  で表わすことにしよう。これを (2.59) に代入すれば、(2.66) および (2.67) に代って

$$\chi \sim \xi^{2-\eta} \quad (2.70)$$

したがって、(2.68) から

$$(2-\eta)\nu = \gamma, \quad (2-\eta)\nu' = \gamma' \quad (2.71)$$

の関係がえられる。これに対応して、(2.64) は

$$\langle M_{\mathbf{k}}^0 M_{\mathbf{k}}^{0*} \rangle = \xi^{2-\eta} f_0(k\xi) \quad (2.72)$$

と修正されることになる。(2.0 節の (2.41), (2.42) を参照)。

エネルギー密度の揺ぎ (2.60) についても同様の考察ができる。エネルギーと磁化は互いに独立な、相加的な保存量である。(2.59) と (2.60) はそれぞれ long range order および short range order の揺ぎの相関を表わす。その他、もっと大きな cluster を含む諸種の臨界変数がある。しかしそれら臨界指数の長距離関数はすべて一つの特性距離  $\xi(\epsilon)$  で規定できると仮定しよう。例えば

$$\langle E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^* \rangle = \xi^{(\alpha/\nu)} f_E(k\xi) \quad (2.73)$$

この考えをさらに進めたものとして Kadanoff の理論を紹介しよう。thermodynamic scaling の仮説 (2.50) および (2.54) は、温度と磁場を独立変数にとれば

$$\eta = \epsilon^\beta \Psi(\mathcal{H}/\epsilon^\Delta), \quad (\Delta \equiv \beta + \gamma) \quad (2.74)$$

$$G(\epsilon, \mathcal{H}) = G^0(T) + \epsilon^{\beta+\Delta} \Psi(\mathcal{H}/\epsilon^\Delta) \quad (2.75)$$

とかけると、これらも導き出されるのである。

Ising 模型を考え、その結晶格子 (格子間隔 1 の単純立方格子とする) を一辺の長さ  $L$  のマクロな立方体 block に分割する。ただし  $L$  は特性相関距離  $\xi$  より十分に小さいとする。すなわち

$$1 \ll L \ll \xi \quad (2.76)$$

系の性質は各 site のスピン間の相互作用によってきまるが、臨界異常はマクロなスケールの長距離相関によってきまるから、これらのマクロな block 間の相関によってきまると考えてよい。従って臨界異常をきめるには、各 site のスピンを要素として考える代りに、これらのマクロな block のスピン要素として考えることができる筈である。つまり、臨界異常に関する限りでは、site を要素とする元の体系はマクロな block を要素とする新しい体系へ map できる筈である。block (体積  $L^d$ ) を要素とするときには、 $L$  を長さの単位とすることにし、その単位で定義されたスピン密度、エネルギー密度を  $\sigma_L, E_L$ , それらに共役な磁場、温度を  $h_L, \epsilon_L$  と  $L$  をつけて表わすことにしよう。site を要素とするときには、 $L$  を削ってたんに  $\sigma, E, h, \epsilon$  とかくことにする。さて、site または block を要素とする二つの立場から特性相関距離  $\xi(\epsilon, h)$  および Gibbs の自由エネルギー密度の singular part  $G^S(\epsilon, h)$  を見るとき、これら二つの立場の同等性は

$$\xi(\epsilon, h) = L\xi(\epsilon_L, h_L), \quad (2.77)$$

$$G^S(\epsilon, h) = L^{-d}G^S(\epsilon_L, h_L) \quad (2.78)$$

を与える。ここに  $d$  は系の次元数を表わす。なお右辺に  $L, L^{-d}$  が掛けてあるのは、右辺の  $\xi, G^S$  は  $L$  を長さの単位として定義されているからである。

いま site または block を要素とする二つの立場の間の変換が

$$h_L = L^x h, \quad \epsilon_L = L^y \epsilon \quad (2.79)$$

によって与えられるとしよう。ここで  $x, y$  は体系の詳細な性質に依存するかも知れない数である。この (2.79) を (2.77), (2.78) の右辺に入れれば

$$\begin{aligned} \xi(\epsilon, h) &= L\xi(L^y \epsilon, L^x h), \\ G^S(\epsilon, h) &= L^{-d}G^S(L^y \epsilon, L^x h) \end{aligned}$$

ところで,  $L$  は (2.76) の不等式の範囲内では任意だから,  $\xi$  および  $G^S$  の関数形は右辺で  $L$  が互に打ち消しあうような関数形でなければならない。このことから

$$\xi(\epsilon, h) = \epsilon^{-1/y} \varphi(h/\epsilon^{x/y}), \quad (2.80)$$

$$G^S(\epsilon, h) = \epsilon^{d/y} \Psi(h/\epsilon^{x/y}) = \xi^{-d} \Psi(h/\epsilon^\Delta) \quad (2.81)$$

がえられる。(2.81) は (2.75) の第二項に相当するから

$$\Delta = x/y, \quad \beta = -\Delta + d/y = (d-x)/y \quad (2.82)$$

の関係がえられる。(2.74) は (2.75) を磁場で微分すればえられるから, thermodynamic scaling laws が導き出されたことになる。

Kadanoff の block picture の特徴は諸種の相関関数の関数形をも決めうることにある。(2.78) および (2.79) から

$$\sigma_h = L^{-d} \sigma_L h_L = L^{-d+x} \sigma_L h,$$

$$E\epsilon = L^{-d} E_L \epsilon_L = L^{-d+y} E_L \epsilon$$

したがって, スピン密度およびエネルギー密度の変換規則として

$$\sigma = L^{x-d} \sigma_L, \quad \sigma = \xi^{x-d} \quad \hat{\sigma} = \xi^{-\beta/\nu_\sigma}, \quad (2.83)$$

$$E = L^{y-d} E_L \quad (2.84)$$

がえられる。また (2.80) を (2.68) と比べることにより

$$\nu = \nu' = 1/y \quad (2.85)$$

がえられる。

スピン密度の相関関数

$$G(R, \epsilon, h) = \langle [\sigma(\mathbf{r}) - \langle \sigma \rangle] [\sigma(\mathbf{r}') - \langle \sigma \rangle] \rangle \quad (2.86)$$

を考えよう。 $R \gg L$  のときには,  $\sigma(\mathbf{r})$  の代りに  $\sigma_L(\mathbf{r})$  を使ってもよい。block picture への変換

$$R \rightarrow R_L = R/L,$$

$$\epsilon \rightarrow \epsilon_L, \quad h \rightarrow h_L$$

に対して,  $G$  の関数形が不変であることから

$$G(R, \epsilon, h) = L^{2(x-d)} G(R/L, \epsilon L^y, h L^x)$$

右辺で  $L$  が互に打ち消しあわねばならないことから

$$G(R, \epsilon, h) = R^{2(x-d)} g(R\epsilon^{1/y}, h\epsilon^{-\Delta})$$

(2.82) および (2.74) から

$$2(x-d) = -2\beta y = \gamma y - d$$

さらに (2.85) および (2.71) を使って変形することにより

$$G(R, \epsilon, h) = R^{-(d-2+\eta)} g(R/\xi, h/\epsilon^\Delta) \quad (2.87)$$

がえられる。これは (2.72) を  $d$  次元で座標空間に直したものに等しい。同様にしてエネルギー密度の相関関数は

$$\langle [E(\mathbf{r}) - \langle E \rangle] [E(\mathbf{r}') - \langle E \rangle] \rangle = R^{-(d-\alpha/\nu)} g_E(R/\xi, h/\epsilon^\Delta) \quad (2.88)$$

とかける。

$n$  個のスピンの相関関数は、どのスピン密度対の距離も  $L$  より十分に大きいときには同様にして求まる。スピン密度対は  $n(n-1)/2$  個あるが、それら対の距離の組を  $\{R_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\}$  と表わせば

$$G^{(n)}(\{R_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\}, \epsilon, h) = \xi^{n(x-d)} g(\{R_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}/\xi\}, h/\epsilon^\Delta) \quad (2.89)$$

がえられる。これらは動的臨界現象の研究において重要な役割を行なう。

諸種の臨界指数をスピン密度の相関関数に特有な臨界指数  $\nu$  および  $\eta$  で表わせば

$$\beta/\nu = (d-2+\eta)/2, \quad x = d - \beta y = (d+2-\eta)/2 \quad (2.90)$$

$$\gamma/\nu = 2 - \eta, \quad (2.91)$$

$$\alpha/\nu = (2/\nu) - d, \quad (2.92)$$

$$\delta = (d+2-\eta)/(d-2+\eta) \quad (2.93)$$

がえられる。 $\nu$  および  $\eta$  の値については、2.3 節の表 2.3 を参照されたい。なお  $d=3$ ,  $\eta=0$  のときには、 $\delta=5$  となる。(2.85), (2.90) ~ (2.93) を correlation scaling relations という。これらを導くのに用いた仮定は thermodynamic scaling laws を導くのに用いた仮定よりも強い仮定と考えられている。なおある弱い仮定の下に

$$\gamma/\nu \leq 2 - \eta \quad (\text{Fisher 1969})$$

$$2 - \eta \leq \frac{d(\delta-1)}{\delta+1} \quad (\text{Buckingham-Gunton 1969})$$

$$2 - \eta \leq \frac{d\gamma'}{2\beta+\gamma'} \quad (\text{Buckingham-Gunton 1969})$$

なる不等式がえられることを附記しておく。

最近の scaling laws の解説として

大林康二, 固体物理 5(1970) No.12, 678.

鈴木増雄, 物性 12(1971) No.9, 529.

を参照されたい。

## 2.7 その後の発展

ごく最近 K. G. Wilson (Phys. Rev. **B4** (1971) 3174, 3184; Phys. Rev. Letters **28** (1972) 240, 548) は新しい観点を導入して Kadanoff の block picture を発展させた。block 間の有効相互作用を具体的に求めて変換法則 (2.77), (2.78) を定め, ここでは未知数のままとした  $y$  および  $\eta$  を決定する方法を見出した。現在古典的スピンの磁場零の場合に限られてはいるが, 諸種の新しい展開が予想される。





## 第3章 動的臨界現象

### 3.1 不可逆過程の理論

不可逆過程の理論には、(1) Boltzmann 方程式に始まり Bogolubov や Kirkwood 等によってつくられた分布関数の方法、(2) Pauli 方程式に始まり、van Hove や Prigogine 学派によってつくられたマスター方程式の方法、(3) Onsager に始まり Green や Zwanzig により展開されたブラウン運動論的方法、(4) 線形応答に関する久保理論と第1種および第2種揺動散逸定理、松原グリーン関数とを柱とする応答関数の方法などがある。Langevin のブラウン運動論の、ある基本的な概念を拡張することによって、これらの方法を統一的にしかもある場合にはより有用な形に定式化できることが最近明らかとなった。この講義ではその全容を必要とはしないが、いくつかの結果を利用するので、その基本的な考え方と筋道をお話することにしたい。

#### 3.1.1 ブラウン運動の現象論

温度  $T$  で熱平衡にある金属の電流の揺ぎを例にとる。 $x$  軸方向の電子の速度成分を  $\dot{x}_i$  とすれば、その方向の電流成分は

$$J = -e \sum_i \dot{x}_i \quad (3.1)$$

電流およびその二乗の平衡平均値は

$$\langle J \rangle = 0, \quad (3.2)$$

$$\langle J^2 \rangle = ne^2 \langle \dot{x}_i^2 \rangle = (ne^2/m)k_B T \quad (3.3)$$

ここで  $m, n$  は電子の質量および密度であり、 $k_B$  はボルツマン定数である。(3.3)の結果は電子系が縮退していても成立つ。電子はイオンの格子振動や不純物イオンによって散乱されるが、それら散乱の効果はフェルミ球の中心に対する摩擦抵抗として表現できるとしよう。その摩擦係数を  $m\Gamma$  とすれば、電流  $J(t)$  の運動をきめる Langevin 方程式は

$$dJ(t)/dt = -\Gamma J(t) + f(t) \quad (3.4)$$

ここで  $f(t)$  は電流の不規則な揺ぎを惹きおこす揺動力であって、熱雑音の揺ぐ起電力  $V(t)$  とは  $f(t) = (ne^2/m)V(t)$  の関係にある。この揺動力  $f(t)$  の起源も、第一項の摩擦抵抗と同様に、電子がイオンによって散乱されることによる。事実、その間には一般に

$$\Gamma = \frac{1}{\langle J^2 \rangle} \int_0^\infty \langle f(t)f(0) \rangle dt \quad (3.5)$$

の関係が成り立つことが証明できる。統計力学的立場からの証明は 3.1.3 節でおこなう。

ブラウン運動の現象論では，異なる時刻での揺動力は互いに無相関であるとし [9][10]，

$$\langle f(t)f(t') \rangle = 2D_J \delta(t-t') \quad (3.6)$$

を仮定する。ここで  $\delta(t-t')$  はディラックの  $\delta$  関数である。  $D_J$  は次のようにしてきまる。(3.4) を積分することにより

$$J(t) = \xi(t-t')J(t_0) + \int_{t_0}^t \xi(t-s)f(s)ds, \quad (3.7)$$

$$\xi(t) \equiv \exp[-\Gamma t] \quad (3.8)$$

$t_0 \rightarrow -\infty$  ととることにより

$$J(t) = \int_0^\infty \xi(s)f(t-s)ds \quad (3.9)$$

したがって

$$\begin{aligned} \langle J^2(t) \rangle &= \int_0^\infty ds_1 \int_0^\infty ds_2 \xi(s_1+s_2) \langle f(t-s_1)f(t-s_2) \rangle, \\ &= D_J \int_0^\infty dx \int_{-x}^x dy \xi(x)\delta(y), \\ &\quad [s_1 = (x-y)/2, s_2 = (x+y)/2] \\ &= D_J/\Gamma, \\ \therefore \langle D_J \rangle &= \Gamma \langle J^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

これを (3.6) にいれて時間について積分すれば (3.5) が成り立つことがわかる。ただし，(3.6) は  $f(t)$  の相関時間  $\tau_c$  より長い time scale における式であるが，(3.5) では  $\tau_c$  程度の時間が本質的である。

(3.7) 式の第一項は  $f(t)$  の平衡値への緩和過程を表わす。この緩和過程を取り出すには，揺動力  $f(t)$  の値が電流の過去の値と無相関，

$$\langle f(t)J(t_0) \rangle = 0, \quad (t > t_0) \quad (3.11)$$

と仮定すればよい。そのとき  $t_0 = 0$  ととって

$$\langle J(t)J(0) \rangle = \xi(t) \langle J^2 \rangle \quad (3.12)$$

が得られる。いま初期値  $J(t_0)$  が平衡値から巨視的な大きさだけずれていたとしよう。そのときの  $J(t)$  平均値は (3.7) の第一項によって与えられ，図の破線のように指数関数的に減衰する。(3.7) の第二項は，実際の電流の時間変化が揺動力  $f(t)$  のために，この緩和過程の周りで不規則に揺ぐことを表わす。この揺ぎのために，初期値  $J(t_0)$  を知ってその後の電流がどんな値をとってゆくかを一義的に予測することは不可能となる。いろんな経路が可能である。それらの中で最も確率の高い経路が (3.7) の第一項で与えられる緩和過程なのである。条件 (3.11) はこの most-probable path を取り出す条件に他ならない。

線形不可逆過程はこの most-probable path を使って一般的に定式化されうる。いま電場  $E(t)$  をかけるとしよう。そのとき誘起される電流は電場に関する線形近似で

$$\bar{J}(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-s)E(s)ds \quad (3.13)$$

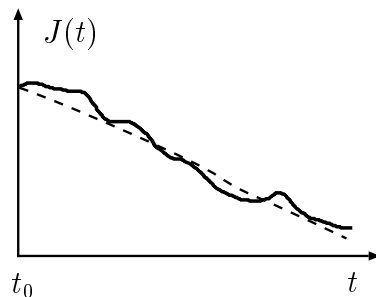


図 1

とかける。ここに

$$\phi(t) \equiv \frac{ne^2}{m} \xi(t) = \frac{1}{k_B T} \langle J(t) J(0) \rangle \quad (3.14)$$

である。この式は、線形近似では非平衡平均についても

$$\bar{f}(t) = 0 \quad (3.15)$$

であり、電流の非平衡平均値  $\bar{J}(t)$  の時間変化が (3.7) 式で  $f(t)$  を  $(ne^2/m)E(t)$  で置換えた式によって与えられることに注意し、 $t_0 \rightarrow -\infty$  とすれば得られる。関数  $\phi(t-t')$  は、時刻  $t'$  で単位の強さのパルス電場  $E(s) = \delta(s-t')$  をかけたときに誘起される電流の、時刻  $t (> t')$  での値を表わし、特に応答関数 (response function) と呼ばれる。線形応答は久保 (1957) によって、統計力学の立場から厳密に定式化された [11]。角振動数  $\omega$  の振動磁場  $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$  に対しては、(3.13) から

$$\bar{J}(t) = \sigma(\omega) E(t), \quad (3.16)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle J(t) J(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.17)$$

が得られる。電気伝導度  $\sigma(\omega)$  に対するこの表式は、電気伝導度のミクロの機構によらず一般的に成立つ重要な式で、久保 - 中野の公式 (1956) と呼ばれている。

(3.5) 式はもう一つの有用な式を与えるが、この減衰常数と電気伝導度との関係は、(3.14) と (3.8) を使って

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{i\omega + \Gamma} \quad (3.18)$$

と求まる。この式は揺動力  $f(t)$  の相関時間  $\tau_c$  より遥かに長い time scale または低周波領域  $\omega \ll 1/\tau_c$  において有効な式である。しかし、この制限は  $\Gamma$  を、(3.5) を拡張した式

$$\Gamma(i\omega) = \frac{1}{J^2} \int_0^\infty \langle f(t) f(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.19)$$

で置換えることによって取除くことができる。この拡張はミクロの領域にふみこむことであり、統計力学的観点からのみ議論することができ、その証明は、揺動力  $f(t)$  の統計力学的表式と共に、3.1.3 節で与える。

(3.17) と (3.19) とは, 一般に揺動散逸定理と呼ばれる原理の2つの基本的な表現を与える。(3.17) はブラウン粒子の拡散係数  $D$  とその移動度  $\mu$  との間の Einstein の関係  $D = \mu k_B T$  の拡張であり, 第1種揺動散逸定理と呼ばれる。(3.19) は熱雑音に関する Nyquist の定理と等価であり, 第2種揺動散逸定理 [10] と呼ばれる。熱伝導度, 局所電場に対する電気伝導度などの輸送係数は, 後者の第2種の方で表現されるものである。この節では, この2つの表現が Langevin 方程式 (3.4) によって統一的に捉えられていることを見たわけである。

### 3.1.2 L 型の運動方程式

力学量の運動方程式を Langevin 方程式を拡張した形に変形し, 不可逆過程を論ずる際の基礎的方程式を導く。

注目する力学量は一個とは限らないので, 一般的に力学量の組  $\{A_\mu\}$ , ( $\mu = 1 \cdots n$ ) を考える。ただし  $n$  は系の自由度の数より遥かに小さいとする。古典力学では, 系の力学的状態はその位相空間の1点  $x \equiv (q, p)$  で表わせる。 $x$  の  $t$  時間後の値を  $x_t$  とかけば, 力学量  $A_\mu$  の時刻  $t$  における値は

$$A_\mu(t) = A_\mu(x_t) = A_\mu(q, p; t) \quad (3.20)$$

のように, 初期位相  $(q, p)$  と時間  $t$  の関数である。その時間変化はポアソンの運動方程式

$$\frac{d}{dt} A_\mu(t) = \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right] A_\mu(t) \quad (3.21)$$

によって与えられる。ここに  $H$  は系のハミルトニアンであり, 時間に依らないとする。量子力学では, この運動方程式はハイゼンベルグの運動方程式

$$dA_\mu(t)/dt = (i/\hbar)[H, A_\mu(t)] \quad (3.22)$$

によって置換わる。(3.21) の右辺は  $A_\mu(t)$  に働く微分演算子であり, (3.22) の右辺は  $A_\mu(t)$  に働く交換演算子である。いずれの場合も時間に依らない線形演算子である。そこでこれらの線形演算子をまとめて  $iL$  と表わし, 運動方程式を

$$dA_\mu(t)/dt = iL A_\mu(t) \quad (3.23)$$

とかくことにしよう。 $L$  はリュヴィル演算子と呼ばれている。(3.23) を形式的に積分して

$$A_\mu(t) = \exp[tiL] A_\mu(0) \quad (3.24)$$

とかける。以下では物理的描像をえがくときには  $A_\mu(t)$  を古典的力学量と考えた方が解りやすいが, 得られる諸関係は量子力学量に対してもそのまま成立つ。

(3.24) 式は,  $A_\mu(t)$  が初期値  $A_\mu(0)$  から出発して辿る一つの時間変化の経路を与える。系の力学的状態は  $\{A_\mu\}$  の組だけでは一義的に決まらないので, その経路は, 初期値  $A_\mu(0)$  として同じ値をもつ, いろいろな経路の中の一つである。この時間変化を (3.7) 式に対応して,  $\{A_\mu(t)\}$  の初期値が  $\{A_\mu(0)\}$  という条件の下で実現の確率が最も高い経路と, それからの揺ぎの部分  $A'_\mu(t)$  とに分けよう;

$$A_\mu(t) = \sum_{\nu} \Xi_{\mu\nu}(t) A_\nu(0) + A'_\mu(t) \quad (3.25)$$

明らかに

$$\Xi_{\mu\nu}(0) = \delta_{\mu,\nu}, \quad A'_\mu(0) = 0 \quad (3.26)$$

でなければならない。ブラウン運動論と同じ言葉を使って、この第一項を systematic part、第二項を fluctuating part と呼ぶことにしよう。この2つの部分は次の様にして定めることができる。

(3.25) の第一項 systematic part は  $\{A_\mu(0)\}$  の線形結合である。そこでこれを、 $\{A_\mu(0)\}$  が張る  $n$  次元空間へ  $A_\mu(t)$  を射影したものとして捉えよう。そのため、系の力学量を要素とする関数空間を導入し、 $A_\mu(t)$  を、図のように、この空間の一つのベクトルで表わす。いま二つの量  $F, G$  の

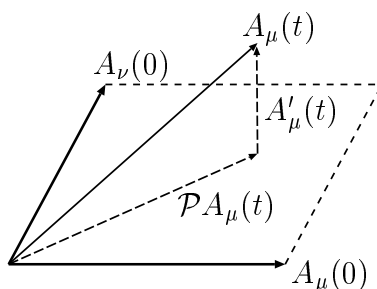


図 2

内積を  $(F, G)$  と表わし、その性質として

$$(F, G)^* = (G, F), \quad (F, F) \geq 0, \quad (3.27)$$

$$\left(\sum_i c_i F_i, G\right) = \sum_i c_i (F_i, G) \quad (3.28)$$

を仮定しよう。ここで  $c_i$  は任意のパラメタである。簡単のため  $\{A_\mu(0)\}$  は直交規格系をつくると仮定する；

$$(A_\mu(0), A_\nu(0)) = \delta_{\mu,\nu} \quad (3.29)$$

$\{A_\mu(0)\}$  が張る  $n$  次元の部分空間を  $A$  空間とよぶ。図の  $\mathcal{P}A_\mu(t)$  は、この部分空間への、 $A_\mu(t)$  の射影を表わす。従って、射影演算子  $\mathcal{P}$  は

$$\mathcal{P}G(t) = \sum_\nu (G(t), A_\nu(0)) A_\nu(0) \quad (3.30)$$

によって与えられることがわかる。 $\mathcal{P}$  は線形演算子であり、 $\mathcal{P}' \equiv 1 - \mathcal{P}$  とおけば

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}\mathcal{P}' = \mathcal{P}'\mathcal{P} = 0 \quad (3.31)$$

が成立つことがわかる。また、

$$(\mathcal{P}F, G) = (F, \mathcal{P}G) \quad (3.32)$$

が得られる。(3.25) の第一項を、図のように、 $A_\mu(t)$  の射影部分  $\mathcal{P}A_\mu(t)$  で表わす。すなわち

$$\Xi_{\mu\nu}(t) = (A_\mu(t), A_\nu(0)) \quad (3.33)$$

ととる。これは、

$$(A'_\mu(t), A_\nu(0)) = 0 \quad (3.34)$$

ととることに等価である。内積の具体的定義にはふれなかったが、この (3.33) および (3.34) は、(3.25) の2つの部分が表わす物理的意味に従って内積を定めるための条件を与える。それはこの節の終りで論ずることにして、(3.27) と (3.28) の性質だけを仮定して次に進むことにしよう。

(3.25) の第一項は  $\mathcal{P}A_\mu(t)$  に他ならないので

$$A'_\mu(t) = \mathcal{P}'A_\mu(t), \quad [\mathcal{P}' \equiv (1 - \mathcal{P})] \quad (3.35)$$

とかける。(3.23) の両辺に左から  $\mathcal{P}'$  をかけ、右辺の  $A_\mu(t)$  に (3.25) を入れれば

$$\frac{d}{dt}A'_\mu(t) = \mathcal{P}'iLA'_\mu(t) + \sum_\nu \Xi_{\mu\nu}(t)\mathcal{P}'iLA_\nu(0)$$

がえられる。この式は容易に積分できて

$$A'_\mu(t) = \sum_\nu \int_0^t \Xi_{\mu\nu}(s)F_\nu(t-s)ds, \quad (3.36)$$

$$F_\mu(t) \equiv \exp[t\mathcal{P}'iL]\mathcal{P}'iLA_\mu(0) \quad (3.37)$$

がえられる。この (3.36) は、積分変数  $s$  を  $t-s$  へかえればわかるように、(3.7) 式の第二項と同じ構造をもつ。したがって、(3.25) 式は stochastic な式 (3.7) の拡張になっていて、(3.37) の  $F_\mu(t)$  は揺動力の統計力学的表現を与えることになる。揺動力  $F_\mu(t)$  に対するこの式は、力学量の時間変化 (3.24) とは異なった性格をもっている。すなわち、力学量の時間変化は演算子  $iL$  によって推進されたが、揺動力の時間変化は演算子  $\mathcal{P}'iL$  によって推進される。しかもここに含まれた射影演算子  $\mathcal{P}'$  は、非力学的な確率的要素を含んでいる。このように、揺動力の時間発展は、力学法則とは異なった法則によって与えられることに注意すべきである。これが力学法則から確率法則への移行を可能ならしめる基本的要素であると考えられるからである。

次に (3.33) の時間微分を考える。いま行列

$$i\Omega_{\mu\nu} \equiv (iLA_\mu(0), A_\nu(0)) \quad (3.38)$$

を導入すれば、(3.23) と (3.25) を援用して

$$\frac{d}{dt}\Xi_{\mu\nu}(t) = \sum_\rho \Xi_{\mu\rho}(t)i\Omega_{\rho\nu} + (iLA'_\mu(t), A_\nu(0))$$

この第二項に (3.36) を入れれば、 $\Xi_{\mu\nu}(t)$  および  $\Omega_{\mu\nu}$  のつくる行列をそれぞれ  $\Xi(t)$  および  $\Omega$  と記し、行列記号を使って

$$\frac{d}{dt}\Xi(t) = \Xi(t) \cdot i\Omega - \int_0^t \Xi(s) \cdot \Phi(t-s)ds \quad (3.39)$$

がえられる。ここで行列

$$\Phi_{\mu\nu}(t) \equiv -(iLF_\mu(t), A_\nu(0)) \quad (3.40)$$

を導入した。いまラプラス変換

$$\Xi(z) \equiv \int_0^\infty \Xi(t)e^{-zt}dt \quad (3.41)$$

を導入すれば,

$$\int_0^\infty \left[ \frac{d}{dt} \Xi(t) \right] e^{-zt} dt = -1 + z\Xi(z),$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \int_0^t ds \Xi(s) \cdot \Phi(t-s) e^{-zt} &= \int_0^\infty ds \int_s^\infty dt \Xi(s) \cdot \Phi(t-s) e^{-zt}, \\ &= \Xi(z) \cdot \Phi(z) \end{aligned}$$

を使って, (3.39) は

$$\Xi(z) = \frac{1}{z - i\Omega + \Phi(z)} \quad (3.42)$$

とかける。(3.25) のラプラス変換は,  $\{A_\mu(t)\}$  からつくった一列行列を  $A(t)$  とかけば,

$$A(z) = \Xi(z) \cdot [A(0) + F(z)] \quad (3.43)$$

とかける。(3.42) を入れて分母を払えば

$$[z - i\Omega + \Phi(z)] \cdot A(z) = A(0) + F(z)$$

がえられる。これは

$$\frac{d}{dt} A(t) - i\Omega \cdot A(t) + \int_0^t \Phi(s) \cdot A(t-s) ds = F(t) \quad (3.44)$$

のラプラス変換に他ならないことが容易にわかる。これを行列成分でかけば

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_\mu(t) &= \sum_\nu i\Omega_{\mu\nu} A_\nu(t) \\ &- \sum_\nu \int_0^t \Phi_{\mu\nu}(s) A_\nu(t-s) ds + F_\mu(t) \end{aligned} \quad (3.45)$$

係数  $\Omega_{\mu\nu}$ ,  $\Phi_{\mu\nu}(t)$  および揺動力  $F_\mu(t)$  は (3.38), (3.40) および (3.37) で与えられる。この式は Langevin 方程式 (3.4) の拡張であり, 森 (1965) によって与えられた [12]。この式は次の特徴をもつ:

- 1° 厳密な式である。
- 2° 任意の力学量の組に対して成立つ。
- 3° (記憶効果) (3.45) の右辺第二項は, (3.4) の摩擦抵抗の拡張であり,  $A_\mu(t)$  の過去の値に依存する。この過去の記憶を伝える関数  $\Phi_{\mu\nu}(t)$  を記憶関数 (memory function) と呼ぶ。
- 4° (線形性)  $F_\mu(t)$  を除いてえられる systematic part は  $\{A_\mu(t)\}$  について線形である。非線形項は  $F_\mu(t)$  に繰り込まれてしまったのであり, したがって揺動力  $F_\mu(t)$  は非線形項と,  $\{A_\mu(t)\}$  と独立な自由度を含む項とからなる。(3.45) を L 型の運動方程式とよぶ。
- 5° (非散逸的項) (3.45) の右辺第一項の  $i\Omega_{\mu\nu}$  は集団運動の振動数や Boltzmann 方程式, マスター方程式の streaming term を与える。

(3.27), (3.28) で導入した内積は, (3.33) の  $\Xi_{\mu\nu}(t)$  が (3.25) の2つの部分の物理的意味を保証するように定めなければならない。(3.11) を一般化して, fluctuating part  $A'_\mu(t)$  は  $\{A_\mu(0)\}$  と無相関,

$$\langle A'_\mu(t) A'_\nu(0) \rangle = 0$$

と規定するのが適当であろう。このことは, (3.34) と比較すれば, 内積を相関関数によって

$$(F, G) = \langle FG^* \rangle \quad (3.46)$$

と定義することを意味する。量子力学では, 異なる力学量は可換とは限らない。そのため相関関数の定義が必ずしも明らかではないが, 線形応答論で現われる正準相関を使って

$$(F, G) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} G^* \rangle \quad (3.47)$$

と定義するのが適当であろう。ここに  $\beta \equiv 1/k_B T$  である。(3.47) の第一項は, ハミルトニアン  $H$  の固有関数, 固有値を  $|l\rangle, E_l$  とすれば

$$\frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \sum_l \sum_m \rho(E_l) e^{\lambda(E_l - E_m)} \langle l|F|m\rangle \langle m|G^*|l\rangle$$

とかける。ここに  $\rho(H) \equiv e^{-\beta H} / \sum_l e^{-\beta E_l}$  である。これを使えば, (3.47) は内積の条件 (3.27), (3.28) を満足していることがわかる。加うるに

$$(LF, G) = (F, LG) \quad (3.48)$$

が成立つ。これは, 古典力学 (3.21) の場合には部分積分により, 量子力学 (3.23) の場合には

$$\begin{aligned} \langle e^{\lambda H} [H, F] e^{-\lambda H} G^* \rangle &= \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} [G^*, H] \rangle \\ &= \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} [H, G^*] \rangle \end{aligned}$$

を使って容易に証明できる。(3.48) は定常性

$$(A_\mu(t + t_0), A_\nu(t_0)) = (A_\mu(t), A_\nu(0)), \quad (3.49)$$

$$(F_\mu(t + t_0), F_\nu(t_0)) = (F_\mu(t), F_\nu(0)) \quad (3.50)$$

を保証する重要な条件である。(3.50) をうるには (3.32) を援用した。(3.48) を使えば, (3.40) は

$$\Phi_{\mu\nu}(t) = (F_\mu(t), F_\nu(0)) \quad (3.51)$$

とかける。但し  $F_\mu(t)$  が  $A$  空間に直交し,

$$(F_\mu(t), A_\nu(0)) = 0 \quad (3.52)$$

が成立つことを使った。(3.51) は, 運動方程式 (3.45) の記憶関数  $\Phi_{\mu\nu}(t)$  が, 揺動力  $F_\mu(t)$  の時間相関関数によって与えられることを示す。この簡単な関係が, 運動方程式 (3.45) の一つの特徴であるといえる。以下の節で, この方程式を, いくつかの問題に適用する。



【附記】相関関数 (3.46), (3.47) の一つの物理的意味を附記する。 $\{A_\mu(t)\}$  の most-probable path は, 適当な初期分布  $\rho_0$  を使えば

$$\bar{A}_\mu(t) \equiv \text{Tr}[A_\mu(t)\rho_0] = \langle A_\mu(t)Y \rangle \quad (3.53)$$

によって与えられるとしよう。ただし, ここに

$$\rho_0 = Y\rho, \quad \rho \equiv e^{-\beta H} / \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad (3.54)$$

とおいた。孤立した系の部分系に注目しているとし, その部分系のハミルトニアンを  $H$ , マクロな状態変数の組を  $\{A_k\}$  (但し  $\langle A_k \rangle = 0$ ) としよう (次節参照)。いま初期分布  $\rho_0$  を副条件

$$\text{Tr}[A_k^*(0)\rho_0] = \text{一定}, \quad \text{Tr}[H\rho_0] = \text{一定}$$

の下で, Gibbs の H 関数

$$H = \text{Tr}[\rho_0 \ln \rho_0]$$

を最小にすることによってきめれば

$$\rho_0 = Z^{-1} \exp[-\beta\{H - \sum_k \alpha_k A_k^*(0)\}] \quad (3.55)$$

ここに  $Z$  は規格化常数である。展開公式

$$e^{-\beta(A+B)} = [1 - \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} + O(B^2)] e^{-\beta A}$$

(証)

$$f(\beta) \equiv e^{-\beta(A+B)} e^{\beta A},$$

$$\begin{aligned} df(\lambda)/d\lambda &= -e^{-\lambda(A+B)} B e^{\lambda A}, \\ &= -f(\lambda) e^{-\lambda A} B e^{\lambda A}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(\beta) &= 1 - \int_0^\beta d\lambda f(\lambda) e^{-\lambda A} B e^{\lambda A}, \\ &= 1 - \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} + \dots \end{aligned}$$

を使えば,  $\alpha_k$  について線形の近似で

$$Y = 1 + \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda H} \sum_k \{A_k^*(0) - \langle A_k^* \rangle\} e^{\lambda H} \alpha_k \quad (3.56)$$

が得られる。(3.53) において,  $A_\mu(t)$  として  $A_k(t)$  をとり, (3.56) を入れれば,  $\langle A_k \rangle = 0$  だから

$$\begin{aligned} \bar{A}_\mu(t) &= \beta \sum_\nu (A_\mu(t), A_\nu(0)) \alpha_\nu, \\ &= \sum_\nu (A_\mu(t), A_\nu(0)) \bar{A}_\nu(0) \end{aligned} \quad (3.57)$$

が得られる。この (3.57) と (3.25) の第一項とを比較すれば、射影係数  $\Xi_{\mu\nu}(t)$  が、相関関数 (3.47) を使って、(3.33) 式のように定まることになる。このように、相関関数 (3.47) は most-probable path を表わす。

非線形の場合には (3.56) を拡張して

$$Y = 1 + \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda H} \psi e^{\lambda H}, \quad (3.58)$$

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n S_n(\{A_k(0)\}) \quad (3.59)$$

とおけばよいだろう。ただしここに  $S_n(\{A_k(0)\})$  は、 $\{A_k(0)\}$  の任意の関数に対する完全直交系で、 $S_0 = 1$  とする。古典論では  $\{A_k(0)\}$  の中で作った、多次元の Hermite 多項式を使えばよい。非線形の場合に (3.55) を展開しなくて使う議論があるが、それは適当でない。(3.55) は、副条件として  $A_k(0)$  の平均値だけを指定することによって得られたものであるが、非線形の場合には、一般に  $\{A_k(0)\}$  の任意の平均値、すなわち、すべてのモーメントを指定しなければならないからである。古典論で考えよう。 $\{A_k(0)\}$  が初期値として  $a \equiv \{a_k\}$  をもつとしよう。そのとき、 $\rho_0$  として

$$Y = g_a(0)/w(a), \quad [w(a) \equiv \langle g_a(0) \rangle] \quad (3.60)$$

をとるのが適当である。ただしここで

$$g_a(t) = \prod_k \delta(A_k(x_t) - a_k) \quad (3.61)$$

とした。 $g_a(0)$  を直交系  $S_n(\{A_k(x)\})$  で展開し、 $Y = 1 + \psi$ 、 $\langle \psi \rangle = 0$  の形に並べれば、(3.59) が得られる。したがって、(3.53) の  $A_\mu(t)$  として直交系  $S_n(\{A_k(t)\})$  をとれば、再び (3.57) が得られる。このような非線形の場合には、3.1.5 節で示すように、 $A_\mu(t)$  として  $g_a(t)$  自身をとった方が便利である。そのとき、(3.53) は

$$\bar{g}_b(t) = (g_b(t), g_a(0))/w(a), \quad (3.62)$$

$$\rightarrow w_b \quad \text{as} \quad t \rightarrow \infty \quad (3.63)$$

を与える。この (3.62) は、 $\{A_k(t)\}$  が  $t=0$  で値  $\{a_k\}$  をもつとき、それが時刻  $t$  で値  $\{b_k\}$  をもつ確率つまり遷移確率  $T(a|b; t)$  を表わす。量子論の場合には、マクロの状態変数  $\{A_k\}$  は互に可換であるとして、その固有ベクトル展開

$$A_{k_1} \cdots A_{k_n} = \int da \sum_{\alpha} a_{k_1} \cdots a_{k_n} |a, \alpha\rangle \langle a, \alpha| \quad (3.64)$$

を仮定する。ここに  $\alpha$  は縮退状態を区別する量子数である。そのとき、(3.61) に代って

$$g_a(t) = \exp[tiL] \sum_{\alpha} |a, \alpha\rangle \langle a, \alpha| \quad (3.65)$$

をとれば、再び (3.62) が得られる。(3.47) の  $\lambda$  積分は量子効果を表わし、マクロな変数に対しては重要ではないが、(3.45) 式は輸送係数の連分数展開にも使え、 $\lambda$  積分が重要となる場合もある。

## 3.1.3 マクロの線形集団運動

まず, stochastic な Langevin 方程式 (3.4) は, 運動方程式 (3.45) からどんな近似の下で導けるかを考えよう。電流 (3.1) のようなマクロの力学変数の組を  $\{A_k\}$  (但し  $\langle A_k \rangle = 0$ ) とし,  $\{A_\mu\}$  として採る。そのとき (3.45) から

$$\frac{d}{dt}A_k(t) = \sum_l i\omega_{kl}A_l - \sum_l \int_0^t \varphi_{kl}(s)A_l(t-s)ds + f_k(t) \quad (3.66)$$

ここで, 揺動力  $f_k(t)$  は

$$(f_k(t), A_l(0)) = 0, \quad (3.67)$$

$$(f_k(t), f_l(t')) = \varphi_{kl}(t-t')(A_l, A_l) \quad (3.68)$$

の関係を満たす。ただし  $\{A_k\}$  は直交化されてはいるが, 必ずしも規格化されていないとした。振動数および揺動力は

$$i\omega_{k,l} = (\dot{A}_k, A_l)/(A_l, A_l), \quad (3.69)$$

$$f_k(t) = \exp[tP'iL]P'iLA_k(0) \quad (3.70)$$

と与えられる。さていま, 揺動力  $f_k(t)$  の時間相関関数  $\varphi_{kl}(t)$  の相関時間  $\tau_c$  の時間内には, マクロの力学変数  $A_k(t)$  はほとんど変化しないと仮定しよう。そのとき,  $t > \tau_c$  では

$$\frac{d}{dt}A_k(t) \doteq \sum_l [i\omega_{kl} - \Gamma_{kl}]A_l(t) + f_k(t) \quad (3.71)$$

とかける [12]。ただしここで

$$\Gamma_{kl} \equiv \int_0^\infty \varphi_{kl}(s)ds = \frac{1}{(A_l, A_l)} \int_0^\infty (f_k(s), f_l(0))ds \quad (3.72)$$

である。行列  $[i\omega_{kl} - \Gamma_{kl}]$  の固有値において, その実部および虚数部のとる最大値を  $1/\tau_r$  としよう。そのとき, 上述の仮定は

$$\tau_r \gg \tau_c \quad (3.73)$$

を意味する。つまり, マクロの time scale  $\tau_r$  がミクロの time scale  $\tau_c$  より際立って大きいという仮定に他ならない。したがって, マクロの time scale では

$$\varphi_{kl}(t) \doteq 2\Gamma_{kl}\delta(t) \quad (3.74)$$

とおける。

一様な電流 (3.1) の揺ぎでは  $A_k = J$  である。そのとき,  $J^* = J$  だから

$$i\omega_{kk} \propto \langle \dot{J}J \rangle = -\langle J\dot{J} \rangle = 0 \quad (3.75)$$

が得られ, (3.71) は Langevin 方程式 (3.4) を与える。また, (3.5) および (3.6) は (3.72) および (3.74) によって justify される。なお,

$$\tau_c = \frac{1}{\langle f^2 \rangle} \int_0^\infty \langle f(t)f(0) \rangle dt \quad (3.76)$$

と評価できるので、条件 (3.73) は

$$\sqrt{\langle J^2 \rangle} \gg \tau_c \sqrt{\langle f^2 \rangle} \quad (3.77)$$

とかける。 $\tau_c$  は、電流のイオンによる散乱の、平均衝突時間の程度とみなしてよい。

このように、stochastic な運動方程式が成立つ条件は、(3.73) が成立ち、しかも観測の time scale が  $\tau_r$  の程度かそれより大きいということである。そのためには、系の運動のモードとして、急速に変化する振幅の小さい過程と、ゆっくり変化するマクロな過程とがあって、揺動力  $f_k(t)$  はその早い過程だけで決定されることが必要である。 $f_k(t)$  がこのような条件を満たしうるのは、 $f_k(t)$  の時間発展を推進する演算子が、 $iL$  でなくて  $(1 - \mathcal{P})iL$  であることによる。 $A_k(t)$  の運動を、(3.25) によってマクロな過程である systematic part  $\Xi_{kl}(t)$  とそれからの揺ぎ  $A'_k(t)$  とに分けた。このマクロな過程を  $A_k(t)$  の運動から取り去れば、その残りは振幅の小さい早い過程だけになるはずである。前節 3.1.2 では、射影演算子  $\mathcal{P}$  を使って、この引き算を組織的に行ったわけである。かくて、マクロな過程を取り去って得られるミクロな時間的変動が、演算子  $(1 - \mathcal{P})iL$  によって取り出されることになり、揺動力の時間相関関数  $(f_k(t), f_l(0))$  は早い過程だけで決定されることになったわけである。ただし、ここで

- i)  $\{A_k\}$  はマクロの状態変数の完全な組であること。
- ii)  $f_k(t)$  に含まれた  $\{A_k\}$  の非線形項の寄与が無視できないとき、 $\tau_r$  はその time tail の特性時間より長いこと。

が必要である。(3.71) 式の Markoff 性は、 $\{A_k\}$  の組から一つ変数を落したり、また一つ独立な変数を加えたりすると破れるので、状態変数の完全な組をとっておかねばならない。なお、 $f_k(t)$  から非線形項を抜き去ることもできるが、これは 3.1.5 節で定式化する。

観測の time scale が  $\tau_c$  と同程度となれば、(3.66) の右辺第二項の記憶効果が現れる。周波数  $\omega$  で振動するプロセスを取り出すには、(3.66) で  $A_k(t) \propto \exp(-i\omega t)$  とおき、

$$\frac{d}{dt} A_k(t) = \sum_l [i\omega_{kl} - \Gamma_{kl}(i\omega)] A_l(t) + f_k(t), \quad (3.78)$$

$$\Gamma_{kl}(i\omega) = \frac{1}{(A_l, A_l)} \int_0^\infty (f_k(t), f_l(0)) e^{-i\omega t} dt \quad (3.79)$$

とすればよい。ここで  $t > \tau_c$  として、右辺第二項の積分の上限を  $\infty$  とした。このようにして、(3.71) および (3.72) の、Non-Markoff な領域への拡張が得られる。(3.19) 式はこの (3.79) の特別な場合にあたる。

次節でスピン系や流体を例として示すように、線形流体方程式は (3.71) および (3.78) から直ちに導かれ、これらの式は一般に線形集団運動の運動方程式を与える。集団振動数は行列  $\omega_{kl}$  の固有値として与えられ、緩和係数は行列  $\Gamma_{kl}(i\omega)$  によって与えられる。そのとき線形輸送係数は揺動力  $f_k(t)$  の時間相関関数で与えられることになるので、この揺動力を仮に輸送揺動力と呼ぶことにしよう。これは、3.1.5 節で現れるもう一つの揺動力  $R_k(t)$  と区別するためである。

### 3.1.4 線形応答と線形輸送係数

電場や磁場をかけて体系の線形応答をみたり、光や中性子線を当てて散乱の様子を観測することによって、体系の諸種の性質（構造、揺ぎ、線形輸送係数等）を知ることができる。その一般論は

久保, 富田, van Hove 等によって与えられた。それら線形応答の理論は良く知られているので, ここではその結果を使って, 線形輸送係数が線形応答からどのようにして決められるかを考察する。

### 3.1.4.1 スピン動力学

角振動数  $\omega$ , 波動ベクトル  $\mathbf{q}$  の外部磁場

$$H_\mu(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} H_{\mu\mathbf{q}} \exp[i\omega t - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.80)$$

によって誘起される磁気モーメントは, その密度  $M^\mu(\mathbf{r})$  のフーリエ成分の平衡値からのずれを

$$M_{\mathbf{q}}^\mu \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} \int [M^\mu(\mathbf{r}) - \langle M^\mu(\mathbf{r}) \rangle] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.81)$$

とすれば,

$$\bar{M}_{\mathbf{q}}^\mu(t) = \sum_\nu \chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) H_{\nu\mathbf{q}} e^{i\omega t} \quad (3.82)$$

と書ける [11]。ただし, ここに

$$\chi_{\mu\nu}(q, \omega) \equiv \int_0^\infty \langle \frac{i}{\hbar} [M_{\mathbf{q}}^\mu(t), M_{\mathbf{q}}^{\nu*}(0)] \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.83)$$

である。これは久保による恒等式 [11]

$$\frac{i}{\hbar} \langle [A, B] \rangle = -\beta \langle \dot{A}, B^* \rangle \quad (3.84)$$

を使えば

$$\chi_{\mu\nu}(q, \omega) = \beta \langle M_{\mathbf{q}}^\mu, M_{\mathbf{q}}^\nu \rangle - i\omega\beta \int_0^\infty \langle M_{\mathbf{q}}^\mu(t), M_{\mathbf{q}}^\nu(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.85)$$

と書ける。ただし括弧式は正準相関 (3.47) を表わすとする。 $\omega = 0$  とすれば第一項だけが残り, 不均一な磁場に対する静的帯磁率を与える。(3.85) の虚数部を

$$\chi_{\mu\nu}''(q, \omega) \equiv \omega\beta \text{Re} \int_0^\infty \langle M_{\mathbf{q}}^\mu(t), M_{\mathbf{q}}^\nu(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.86)$$

とすれば, 振動磁場  $H_x \cos \omega t$  に対する, 磁気共鳴吸収のエネルギーは, 単位体積時間あたり  $Q = \omega \chi_{XX}'' H_X^2 / 2$  で与えられる。このように, 一般的な複素帯磁率  $\chi_{\mu\nu}(q, \omega)$  は磁化密度  $M_{\mathbf{q}}^\mu(t)$  の時間相関関数によって表わせる。

中性子線の磁氣的散乱の微分断面積も磁化密度の時間相関関数によって表わせる。運動量損失, エネルギー損失を  $\hbar q, \hbar\omega$  とすれば, Van Hove によって示されたように微分断面積の diffuse part を決める因子は

$$S_{\mu\nu}(q, \omega) \equiv \int_{-\infty}^\infty \langle M_{\mathbf{q}}^{\nu*}(0) M_{\mathbf{q}}^\mu(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.87)$$

である。対称積を  $\{A, B\} \equiv (AB + BA)/2$  とすれば

$$\langle AB \rangle = \langle \{A, B\} \rangle + \frac{\hbar\beta}{2i} \langle A, \dot{B}^* \rangle, \quad (3.88)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \{A(0), B(0)\} e^{-i\omega t} = \beta E_{\beta}(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dt (A(0), B^*(t)) e^{-i\omega t} \quad (3.89)$$

が成り立つ [11]。ここに調和振動子の平均エネルギー

$$E_{\beta}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \quad (3.90)$$

を定義した。(3.88) は (3.84) から, (3.89) は両辺の相関関数を  $\mathcal{H}$  の固有関数で書き下すことにより容易にもとまる。(3.88) と (3.89) を使えば, (3.87) は

$$S_{\mu\nu}(q, \omega) = \beta \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + E_{\beta}(\omega) \right] \int_{-\infty}^{\infty} (M_{\mathbf{q}}^{\mu}(t), M_{\mathbf{q}}^{\nu}(0)) e^{-i\omega t} dt \quad (3.91)$$

と書ける [14]。ここで対称性

$$(A, B) = (B^*, A^*) \quad (3.92)$$

$$\begin{aligned} \text{(証)} \quad (A, B) &\propto \int_0^{\beta} d\lambda \sum_l \sum_m e^{-\beta E_l} e^{\lambda(E_l - E_m)} \langle l|A|m\rangle \langle m|B^*|l\rangle \\ &= \sum_l \sum_m \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_l}}{E_l - E_m} \langle l|A|m\rangle \langle m|B^*|l\rangle \\ &\propto (B^*, A^*) \end{aligned}$$

を使った。

このように, 時間相関関数 (の行列)

$$\Xi_{\mathbf{q}}(t) \equiv (M_{\mathbf{q}}(t), M_{\mathbf{q}}(0)) \cdot (M_{\mathbf{q}}, M_{\mathbf{q}})^{-1} \quad (3.93)$$

で表わすのは, これが  $M_{\mathbf{q}}(t)$  の時間変化の systematic part を表わし, L 型の運動方程式 (3.66) または (3.78) によって与えられるからである。次にこの時間相関関数の時間変化を議論しよう。

いま  $N$  個の局在スピンの, 体積  $V$  の周期的格子をつくり, ハミルトニアンとして

$$= - \sum_{i \neq j} J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) [S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ + v S_i^0 S_j^0] \quad (3.94)$$

をもつとしよう。ここに

$$S_i^0 \equiv S_i^z, \quad S_i^{\pm} \equiv (S_i^x \pm i S_i^y) / \sqrt{2}, \quad (3.95)$$

$$[S_i^0, S_j^{\pm}] = \pm S_i^{\pm} \delta_{i,j}, \quad [S_i^+, S_j^-] = \pm S_i^0 \delta_{i,j} \quad (3.96)$$

である。 $v$  は異方性パラメタであり,  $v = 1$  のとき等方的模型,  $v = 0$  のとき XY 模型となる。 $v > 1$  のとき自発磁化は  $z$  軸方向に正で, Ising-Heisenberg 模型,  $|v| < 1$  のとき自発磁化は  $xy$  面内に生じ, planar 模型となる。 $J_{ij} > 0$  で且つ  $1 > v > 0$  のとき液体ヘリウムに対する松原 松田模型となる。スピン密度

$$S^{\alpha}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{j=1}^N S_j^{\alpha} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \quad (3.97)$$

の時間変化は，格子振動を無視すれば

$$\dot{S}^0(\mathbf{r}) = (2/i\hbar)[h^+(\mathbf{r})S^-(\mathbf{r}) - h^-(\mathbf{r})S^+(\mathbf{r})], \quad (3.98)$$

$$\dot{S}^\pm(\mathbf{r}) = \pm i\omega_0 S^\pm \pm (2/i\hbar)[vh^0(\mathbf{r})S^\pm(\mathbf{r}) - h^\pm(\mathbf{r})S^0(\mathbf{r})] \quad (3.99)$$

と与えられる。ここで簡単のため

$$h^\alpha(\mathbf{r}) \equiv \int J(\mathbf{r} - \mathbf{r}')S^\alpha(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (3.100)$$

とおいた。また一様な磁場  $H$  が  $z$  方向にかかっているとし， $\omega_0 \equiv g\mu_B H/\hbar$  とした。なお磁化密度は  $M^\alpha(\mathbf{r}) = -g\mu_B S^\alpha(\mathbf{r})$  で与えられる。

スピン密度 (3.97) は系の基本的状態変数で，系のすべての力学量がこの密度の関数として与えられる。しかしマクロの観測では，長波長の成分だけからなる，空間的に粗視的な密度だけに着目し，短波長成分との相互作用は長波長成分間の相互作用の renormalization と長波長成分に対する fluctuating force として捉える。特に，磁気共鳴吸収や，中性子線散乱など線形応答の観測では，(3.86) と (3.91) で示したように，フーリエ成分

$$S_{\mathbf{q}}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N [S_j^\alpha - \langle S_j^\alpha \rangle] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.101)$$

の特定の成分に着目し，他のすべての成分との相互作用は，このモードの振動数の renormalization とこのモードに対する fluctuating force として捉える。この観点は (3.66) または (3.71) において， $A_k(t)$  として  $S_{\mathbf{q}}^\alpha(t)$  をとることによって定式化できる。

強磁性的相互作用 ( $J_{ij} > 0, v > 0$ ) の場合には，ゆっくり変化する遅い過程は波数  $q$  の小さな長波長モードに限られ，これらのモードに (3.71) を適用することができる。ハミルトニアン (3.94) は， $z$  軸の周りで軸対称をもつ。この軸対称性は，planar 模型 ( $|v| < 1$ ) の秩序状態を除けば，マクロの極限でも維持されている。そのとき行列 (3.93) は対角行列となり，対角要素は， $\alpha = 0, \pm$  として

$$\Xi_{\mathbf{q}}^\alpha(t) = (S_{\mathbf{q}}^\alpha(t), S_{\mathbf{q}}^\alpha(0)) / (S_{\mathbf{q}}^\alpha, S_{\mathbf{q}}^\alpha) \quad (3.102)$$

で与えられる。この時間変化を決める式は

$$dS_{\mathbf{q}}^\alpha(t)/dt \doteq (i\omega_{\mathbf{q}}^\alpha - \Gamma_{\mathbf{q}}^\alpha)S_{\mathbf{q}}^\alpha(t) + f_{\mathbf{q}}^\alpha(t) \quad (3.103)$$

ここで

$$i\omega_{\mathbf{q}}^\alpha \equiv (\dot{S}_{\mathbf{q}}^\alpha, S_{\mathbf{q}}^\alpha) / (S_{\mathbf{q}}^\alpha, S_{\mathbf{q}}^\alpha), \quad (3.104)$$

$$\Gamma_{\mathbf{q}}^\alpha \equiv \frac{1}{(S_{\mathbf{q}}^\alpha, S_{\mathbf{q}}^\alpha)} \int_0^\infty (f_{\mathbf{q}}^\alpha(t), f_{\mathbf{q}}^\alpha(0)) e^{-i\omega_{\mathbf{q}}^\alpha t} dt \quad (3.105)$$

であり，揺動力は

$$(f_{\mathbf{q}}^\alpha(t), S_{\mathbf{q}}^\alpha(0)) = 0, \quad (3.106)$$

$$f_{\mathbf{q}}^\alpha(t) \equiv \exp[t(1 - \mathcal{P})iL](1 - \mathcal{P})\dot{S}_{\mathbf{q}}^\alpha(0) \quad (3.107)$$

で与えられる。射影演算子  $\mathcal{P}$  は

$$\mathcal{P}G(t) = \sum_{\mathbf{q}}' \sum_{\alpha} [(G(t), S_{\mathbf{q}}^{\alpha}(0)) / (S_{\mathbf{q}}^{\alpha}, S_{\mathbf{q}}^{\alpha})] S_{\mathbf{q}}^{\alpha}(0) \quad (3.108)$$

を表わす。ここに  $\sum_{\mathbf{q}}'$  は波数  $q$  の小さな成分だけにわたる和を意味する。(3.103), (3.106) から

$$\Xi_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) \doteq \exp[(i\omega_{\mathbf{q}}^{\alpha} - \Gamma_{\mathbf{q}}^{\alpha})t] \quad (3.109)$$

が得られる。

振動数 (3.104) および減衰常数 (3.105) を一般の温度で計算するのは容易ではない。 $\dot{S}_{\mathbf{q}}^{\alpha}$  は (3.98), (3.99) をフーリエ分解して

$$\dot{S}_{\mathbf{q}}^0 = \frac{2}{in\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} J(\mathbf{p}, \mathbf{q} - \mathbf{p}) S_{\mathbf{q}}^+ S_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}^-, \quad (3.110)$$

$$\dot{S}_{\mathbf{q}}^{\pm} = \pm i[\omega_0 + 2\sigma J_v(0, \mathbf{q})] S_{\mathbf{q}}^{\pm} \pm \frac{2}{in\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} J_v(\mathbf{p}, \mathbf{q} - \mathbf{p}) S_{\mathbf{p}}^0 S_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}^{\pm} \quad (3.111)$$

となる。ここに  $n \equiv N/V, \sigma \equiv |\langle S_i^0 \rangle|$ ,

$$J_v(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \equiv vJ(\mathbf{p}) - J(\mathbf{p}'), \quad (3.112)$$

$$J(\mathbf{p}) \equiv \sum_j J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} = J(-\mathbf{p}) \quad (3.113)$$

とし,  $J(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \equiv [J_v(\mathbf{p}, \mathbf{p}')]_{v=1}$  とおいた。また  $h = 1$  と単位を選んだ。(3.111) の第一項は,  $S_{\mathbf{q}}^{\alpha}$  が平衡値からのずれを表わしており,  $-\langle S_{\mathbf{p}}^0 \rangle = \delta_{\mathbf{p},0} \sigma N / \sqrt{V}$  であることから得られる。(3.113) では格子が反転対称をもつとした。一般に

$$\omega_{\mathbf{q}}^0 = 0, \quad \omega_{\mathbf{q}}^{\pm} = \pm(\omega_0 + \omega_{\mathbf{q}}) \quad (3.114)$$

であることがわかるが, いま, (3.111) を (3.104) に入れ, 第二項の揺ぎの部分を見捨れば

$$\omega_{\mathbf{q}} \simeq 2\sigma(v-1)J(0) + 2\sigma J(0, \mathbf{q}) \quad (3.115)$$

となる。これはスピン波の振動数スペクトルを与え, 全温度領域で成立つ近似式である。第一項は一軸性異方性によるスピン波の gap を与える。これは RPA の近似に相当するが, 低温のスピン波領域では, スピンの揺ぎをとりいれ, energy renormalization を行なうことができる。その結果は,  $v = 1$  のとき [14]

$$\omega_{\mathbf{q}} \simeq 2\left(1 - \frac{\varepsilon}{2S}\right) S J(0, \mathbf{q}), \quad (3.116)$$

$$\varepsilon \equiv 2\pi b^2 n^{-1} \zeta(5/2) (k_B T / 4\pi D)^{5/2} \quad (3.117)$$

ここで,  $S$  はスピンの大きさ,  $b$  は最近接スピン間距離,  $D \equiv b^2 S J(0) / 3$  であり, 交換相互作用は最近接スピン間だけに働くとした。なお,  $bq \ll 1$  のとき  $J(0, \mathbf{q}) = [J(0)/6](bq)^2$ 。

$z$  成分では, 振動数が 0 であるので, 減衰常数が重要となる。波数  $q$  が小さいとき

$$\Gamma_{\mathbf{q}}^0 = \Lambda q^2, \quad (q \ll b^{-1}, \xi^{-1}) \quad (3.118)$$



ここに  $\xi$  はスピンの揺ぎの相関距離である。これを (3.103) に入れ、座標空間に戻せば、スピン拡散の流体力学的方程式

$$\partial S^0(\mathbf{r}, t)/\partial t \doteq \Lambda \nabla^2 S^0(\mathbf{r}, t) + f^0(\mathbf{r}, t) \quad (3.119)$$

が得られる。いま一つの上向きスピンに着目するとき、交換相互作用の横成分によって、それが下向きに変わると同時に隣りのある下向きスピンが上向きに変わる。このようにして一つの上向きスピンの格子点から格子点へ移り、その拡散係数が  $\Lambda$  で与えられるのである。高温の極限では、揺動力  $f_{\mathbf{q}}^0(t)$  の時間相関関数をガウス型の減衰

$$(f_{\mathbf{q}}^0(t), f_{\mathbf{q}}^0(0)) = \langle |f_{\mathbf{q}}^0|^2 \rangle \exp(-t^2 g_{\mathbf{q}}^2) \quad (3.120)$$

で近似すれば、 $v = 1$  のとき

$$\Lambda \simeq [\pi S(S+1)/54z]^{1/2} z J b^2, \quad (T \gg T_c) \quad (3.121)$$

と求まる [14]。ここに  $z$  は最近接スピンの個数で  $J$  は交換相互作用の大きさである。低温のスピン波領域では、 $\hbar\omega_0 \ll Dq^2 \ll k_B T$  のとき

$$\Lambda \simeq (2S/3\pi) z J b^2, \quad (T \ll T_c) \quad (3.122)$$

と求まる [14]。臨界点  $T_c$  に近づくとき  $\Lambda$  は強く温度に依存し、 $T_c$  で異常に小さくなる。その温度依存性は (3.251) で議論する。

波動ベクトル  $\mathbf{q}$  の静的帯磁率を

$$\chi_{\mathbf{q}}^{\alpha} \equiv \beta(M_{\mathbf{q}}^{\alpha}, M_{\mathbf{q}}^{\alpha}), \quad (\alpha = 0, \pm) \quad (3.123)$$

とすれば、(3.86) の対角要素は (3.109) を入れて

$$\chi''_{\alpha\alpha}(q, \omega) \doteq \chi_{\mathbf{q}}^{\alpha} \frac{\omega \Gamma_{\mathbf{q}}^{\alpha}}{(\omega - \omega_{\mathbf{q}}^{\alpha})^2 + (\Gamma_{\mathbf{q}}^{\alpha})^2} \quad (3.124)$$

(3.91) の対角要素は

$$S_{\alpha\alpha}(q, \omega) = \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + E_{\beta}(\omega) \right] \frac{2}{\omega} \chi''_{\alpha\alpha}(q, \omega) \quad (3.125)$$

と書けるので、線形応答の基本的量は動的帯磁率 (3.124) であるといえる。ESR の共鳴振動数は  $\omega_{q=0}^{\pm}$  で、巾は  $\Delta H = \Gamma_{q=0}^{\pm}/g\mu_B$  で与えられることがわかる。中性子線散乱の中央部  $\omega \simeq 0$  は、 $q \ll b^{-1}, \xi^{-1}$  のとき

$$\chi''_{00}(q, \omega) \simeq \frac{\chi_{\mathbf{q}}^0 \omega \Lambda q^2}{\omega^2 + (\Lambda q^2)^2} \quad (3.126)$$

$$\simeq \begin{cases} \omega \chi_{\mathbf{q}}^0 / \Lambda q^2, & (\omega \ll \Lambda q^2) \\ \chi_{\mathbf{q}}^0 \Lambda q^2 / \omega, & (\omega \gg \Lambda q^2) \end{cases} \quad (3.127)$$

で与えられることになる。このように、線形応答の基本量である複素帯磁率  $\chi_{\mu\nu}(q, \omega)$  が線形集団運動 (3.103) によって完全に表わされ、その振動数、減衰常数は線形応答の観測から直接決められることになる。

## 3.1.4.2 液体による光・中性子線の散乱

光や中性子線の散乱を観測することによって、液体の線形輸送係数（熱伝導度，粘性係数等）を決定することができる。線形輸送係数を定式化するのに，流体力学方程式を導く方法と，線形応答を決める系の集団運動の減衰常数を導く方法とがある。ここではこの2つの方法を同時に展開しよう。

中性子線の核散乱の coherent な部分は，運動量損失，エネルギー損失を  $h_{\mathbf{q}}$ ， $h\omega$  とすれば，van Hove によって示されたように

$$S(q, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle n_{\mathbf{q}}^*(0) n_{\mathbf{q}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.128)$$

によって決定される [13]。ここに

$$n_{\mathbf{q}}(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} \int n(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \quad (3.129)$$

は粒子密度のフーリエ成分を表わし， $q \neq 0$  として  $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle = 0$  とした。 $\mathbf{r}_j(t)$  は  $j$  番目の粒子の，時刻  $t$  における座標である。(3.91), (3.125) と全く同様にして，この構造因子は，

$$S(q, \omega) = \beta \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + E_{\beta}(\omega) \right] \times 2\text{Re} \int_0^{\infty} \langle n_{\mathbf{q}}(t), n_{\mathbf{q}}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.130)$$

とかける。液体による光の散乱も  $S(q, \omega)$  で表わすことができる。

粒子密度の揺ぎの時空相関  $\langle n_{\mathbf{q}}(t), n_{\mathbf{q}}(0) \rangle$  は，波数  $q$  が小さいとき，液体の長波長の集団運動によってきまる。古典液体の集団運動は，良く知られているように，音波と熱伝導である。音波は圧力  $P$  の断熱的揺ぎによって，熱伝導はエントロピー  $S$  の等圧的揺ぎによって表わされ，揺ぎの公式 [15]

$$\langle \delta S \delta P \rangle = 0, \quad (3.131)$$

$$\langle (\delta S)^2 \rangle / V = k_B C_p, \quad \langle (\delta P)^2 \rangle V = k_B T / \chi_S \quad (3.132)$$

によれば，この2種の揺ぎは統計的に独立である。ここに  $C_p$  は単位体積あたりの定圧比熱， $\chi_S$  は断熱圧縮率である。圧力の揺ぎによる散乱は Brillouin 散乱，エントロピーの揺ぎによる散乱は Rayleigh 散乱を与える。

この2種の揺ぎを統計力学的観点から捉えるには，次のようにすればよい。圧力とエントロピーの代わりに，分子論的に定義できる変数として，粒子密度  $n(\mathbf{r}, t)$  とエネルギー密度  $H(\mathbf{r}, t)$  とをとる。保存量として，これらの他に，運動量密度があるので，液体のゆっくり変化する遅い過程を表わす状態変数として，更に  $\dot{n}(\mathbf{r}, t)$  を加えねばならない。これらのフーリエ成分  $n_{\mathbf{q}}(t), H_{\mathbf{q}}(t), \dot{n}_{\mathbf{q}}(t)$  を，(3.66) のマクロの力学変数の組  $\{A_k\}$  として採用する。 $n_{\mathbf{q}}$  と  $H_{\mathbf{q}}$  とが直交していないので，ある1次変換  $U$  によって，直交系

$$\begin{pmatrix} Q_{\mathbf{q}}^+ \\ Q_{\mathbf{q}}^- \\ Q_{\mathbf{q}}^0 \end{pmatrix} = U \cdot \begin{pmatrix} n_{\mathbf{q}} \\ H_{\mathbf{q}} \\ \dot{n}_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\mathbf{q}} + i(q/mc)P_{\mathbf{q}} \\ \dot{n}_{\mathbf{q}} - i(q/mc)P_{\mathbf{q}} \\ H_{\mathbf{q}} - hn_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \quad (3.133)$$

へ移る [16]。ここで,  $c \equiv \sqrt{1/mn\chi_S}$  は音速,  $h$  は 1 粒子当りのエンタルピーであり,

$$P_{\mathbf{q}} \equiv \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_E n_{\mathbf{q}} + \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_n H_{\mathbf{q}} \quad (3.134)$$

は圧力の揺ぎを表わす。分子間力の range を  $r_0$  とすれば,  $q \ll r_0^{-1}, \xi^{-1}$  のとき

$$(Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}, Q_{\mathbf{q}}^{\beta}) = (\dot{Q}_{\mathbf{q}}^{\alpha}, \dot{Q}_{\mathbf{q}}^{\beta}) = 0, \quad (\alpha \neq \beta) \quad (3.135)$$

$$(Q_{\mathbf{q}}^{\pm}, Q_{\mathbf{q}}^{\pm}) = (2nk_B T/m)q^2, \quad (3.136)$$

$$(Q_{\mathbf{q}}^0, Q_{\mathbf{q}}^0) = k_B T^2 C_p \quad (3.137)$$

ここに  $(\dot{n}_{\mathbf{q}}, \dot{n}_{\mathbf{q}}) = (n/m\beta)q^2$ ,  $(\dot{n}_{\mathbf{q}}, \dot{H}_{\mathbf{q}}) = (nh/m\beta)q^2$  に注意。また

$$i\omega_{\mathbf{q}}^{\alpha} \equiv \frac{(\dot{Q}_{\mathbf{q}}^{\alpha}, Q_{\mathbf{q}}^{\alpha})}{(Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}, Q_{\mathbf{q}}^{\alpha})} = i\alpha c q \quad (3.138)$$

が得られる。(3.135) の第 2 式は振動数行列 (3.69) が対角であり, 対角要素が (3.138) によって与えられることを意味する。従って,  $Q_{\mathbf{q}}^{\pm}$  は音波の基準座標であり,  $Q_{\mathbf{q}}^0$  は熱伝導の基準座標であることがわかる。 $Q_{\mathbf{q}}^0$  がエントロピーの揺ぎを表わすことは, 熱力学の関係式

$$\begin{aligned} T dS &= dE + P dV, \quad (-dV/V = dn/n), \\ dE &= d(\varepsilon V) = V[d\varepsilon - (\varepsilon/n)dn], \\ T \frac{dS}{V} &= d\varepsilon - \frac{\varepsilon + p}{n} dn \end{aligned}$$

から理解できよう ( $h = (\varepsilon + p)/n$  に注意)。なお, (3.133) の変換  $U$  は,  $n_{\mathbf{q}}, H_{\mathbf{q}}, \dot{n}_{\mathbf{q}}$  を状態変数にとったときに現われる振動数行列  $(\dot{A}, A) \cdot (A, A)^{-1}$  を対角にする変換として求まる。また, (3.133)–(3.138) は波数  $q$  が小さくない場合へ拡張できるが, 少し複雑となるので省略する。

粒子密度の揺ぎは, (3.133) から

$$n_{\mathbf{q}} = -\frac{i}{2cq} [Q_{\mathbf{q}}^+ - Q_{\mathbf{q}}^-] - \frac{n\alpha_p}{C_p} Q_{\mathbf{q}}^0 \quad (3.139)$$

とかけ, 3つの基準モードの寄与からなる。ただしここで,  $\alpha_p$  は定圧熱膨張係数である。基準モード  $Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  の運動は, (3.102)–(3.109) のスピン密度  $S_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  の運動と全く同様であり, 運動方程式は, これらの式で  $S_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  を  $Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  で置き換えれば得られる。例えば (3.103) に対応して

$$dQ_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)/dt \doteq (i\alpha c q - \Gamma_{\mathbf{q}}^{\alpha})Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) + f_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) \quad (3.140)$$

揺動力  $f_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  は

$$f_{\mathbf{q}}^{\pm} = \dot{Q}_{\mathbf{q}}^{\pm} - i\omega_{\mathbf{q}}^{\pm} Q_{\mathbf{q}}^{\pm}, \quad (3.141)$$

$$= -\frac{1}{m} \mathbf{q} \mathbf{q} : J_{v\mathbf{q}} - \frac{1}{mc} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_n q \mathbf{q} \cdot \mathbf{J}_{T\mathbf{q}}, \quad (3.142)$$

$$f_{\mathbf{q}}^0 = \dot{Q}_{\mathbf{q}}^0 = i\mathbf{q} \cdot \mathbf{J}_{T\mathbf{q}} \quad (3.143)$$

と書ける。ここに，3つの保存則

$$\dot{n}_{\mathbf{q}} = i\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{q}}, \quad \ddot{n}_{\mathbf{q}} = -\frac{1}{m}\mathbf{q}\mathbf{q} : \Pi_{\mathbf{q}}, \quad \dot{H}_{\mathbf{q}} = i\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_{H\mathbf{q}} \quad (3.144)$$

で定義される流れの量を使って

$$J_{v\mathbf{q}} \equiv \Pi_{\mathbf{q}} - \mathbf{1} P_{\mathbf{q}}, \quad (3.145)$$

$$\mathbf{J}_{T\mathbf{q}} \equiv \mathbf{j}_{H\mathbf{q}} - \hbar \mathbf{j}_{\mathbf{q}} \quad (3.146)$$

を導入した。減衰常数は，(3.142) と (3.143) から系の空間対称性，時間反転対称性を使って， $q \ll r_0^{-1}, \xi^{-1}$  のとき

$$\Gamma_{\mathbf{q}}^{\pm} = q^2 D, \quad \Gamma_{\mathbf{q}}^0 = q^2 \Lambda, \quad (3.147)$$

$$D \equiv \frac{1}{2mn}(\varphi + \frac{4}{3}\eta) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p}\right)\kappa, \quad (3.148)$$

$$\Lambda \equiv \kappa/C_p \quad (3.149)$$

と書ける [16]。ここに  $\varphi$  は bulk viscosity， $\eta$  は shear viscosity， $\kappa$  は熱伝導度であり，これら線形輸送係数の表式として

$$\varphi + \frac{4}{3}\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} (J_{v\mathbf{q}}^{XX}(t), J_{v\mathbf{q}}^{XX}(0)) dt, \quad (3.150)$$

$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} (J_{v\mathbf{q}}^{XY}(t), J_{v\mathbf{q}}^{XY}(0)) dt, \quad (3.151)$$

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2} \int_0^{\infty} (J_{T\mathbf{q}}^X(t), J_{T\mathbf{q}}^X(0)) dt \quad (3.152)$$

が得られる。これら時間相関の時間変化は，揺動力 (3.107) と同じ modified propagator によるものであり，時間積分を計算後に  $q \rightarrow 0$  ととるものとする。

基準モードの時間相関は

$$\Xi_{\mathbf{q}}^{\pm}(t) \doteq e^{(\pm icq - Dq^2)t}, \quad \Xi_{\mathbf{q}}^0(t) \doteq e^{-\Lambda q^2 t} \quad (3.153)$$

となり，粒子密度 (3.139) の時間相関はこれらの重ね合わせとなる。このようにして，構造因子 (3.130) は， $q \ll r_0^{-1}, \xi^{-1}$  のとき

$$S(q, \omega) \doteq \beta \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + E_{\beta}(\omega) \right] \left[ \frac{C_p - C_v}{C_p} \frac{2\Lambda q^2}{\omega^2 + (\Lambda q^2)^2} + \frac{C_v}{C_p} \left\{ \frac{Dq^2}{(\omega - cq)^2 + (Dq^2)^2} + \frac{Dq^2}{(\omega + cq)^2 + (Dq^2)^2} \right\} \right] \quad (3.154)$$

とかけることになる。第1項は Rayleigh 散乱を，第2項は Brillouin 散乱を与えるが，その強度比は

$$I_R/2I_B = (C_p - C_v)/C_v \quad (3.155)$$

である。臨界点に近づくととき，熱伝導度  $\kappa$  の臨界指数を  $\phi$ ，また  $\varepsilon \equiv |T - T_C|/T_C$  とすれば

$$C_p/C_v \sim \varepsilon^{-(\gamma-\alpha)}, \quad (\gamma \simeq 4/3, \alpha \simeq 0), \quad (3.156)$$

$$\Lambda \sim \varepsilon^{(\gamma-\phi)}, D \sim \varepsilon^{-(\phi-\alpha)}, \quad (\phi \simeq 2/3) \tag{3.157}$$

だから, Rayleigh 線は鋭く且つ明るくなり, Brillouin 2重線は巾が広がりながら暗くなってゆく。実は熱伝導度  $\kappa$  の臨界指数  $2/3$  はレーザー光の Rayleigh 散乱によって実験的に観測されたものである。その理論的説明は 3.4 節で議論する。

なお (3.147) を (3.140) に入れば, 音波および熱伝導に対する, 線形流体方程式が得られる。

### 3.1.5 N型の運動方程式

前2節 3.1.3, 3.1.4 では, マクロ状態変数系  $\{A_k\}$  の運動の線形過程を考察し, それが線形応答によって直接観測されるものであること, また, 線形応答の解析によって線形輸送係数の明確な定式化が得られることを示した。次に2つの問題

- a) 線形輸送係数  $\Gamma_q^\alpha$  の計算方法
- b) 非線形流体方程式の定式化

を明らかにしなければならない。a) の計算方法の簡単な例を (3.121) および (3.122) で示したが, これらを一般化したものとしての連分数展開の方法がある [17]。ここでは, b) を取扱う方法を述べ, それが a) の問題にも使えることを示す。この方法は Boltzmann 方程式や液体に対するその拡張のような, nonlinear kinetic equations を見出すのにも有用な方法を提供する。

体系を特徴づける長さとして, force range  $r_0$  とスピン密度または粒子密度の空間的揺ぎの相関距離  $\xi$  とがある。

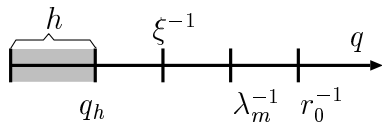


図 3

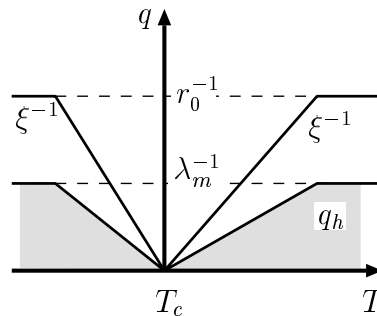


図 4 スピン系

いま図 3 の波数空間のように

$$\begin{aligned} \lambda_m &\gg r_0; \\ q_h &\ll r_0^{-1}, \xi^{-1} \quad (q_h \leq \lambda_m^{-1}) \end{aligned} \tag{3.158}$$

によって, 2つの長さ  $\lambda_m$  と  $1/q_h$  とを導入しよう。  $q_h$  は流体力学的方程式の成立つ波数領域の上限であり,  $\lambda_m^{-1}$  はマクロな Markoff 的記述ができる波数領域の上限である。稀薄な気体の場合には,  $\lambda_m$  は分子の平均自由行程より小さいがそれと同程度の長さであり  $\lambda_m^{-1}$  より小さなこの周波数

領域の Markoff 的記述を与えるものとして Boltzmann 方程式がある。  $q_h$  は局所平衡が仮定できる程の空間的拡がりの差しわたし  $L_h$  の逆数で与えられ、従って、流体力学的記述がより粗視的な記述である。粒子系では、このように、一般的に運動量空間における緩和と座標空間における一称化との2種の緩和過程があり、一般に前者の過程が早くて  $q_h \ll \lambda_m^{-1}$  と考えてよい。スピン系 (3.94) では、例えば  $v = 1$  のとき、座標空間における緩和過程だけがあり、相関距離  $\xi$  が  $r_0$  と同程度のとき  $q_h \simeq \lambda_m^{-1}$  である。臨界点  $T_c$  の近くでは、 $\xi$  が異常に長くなるためスピン系の場合でも一般に  $q_h \ll \lambda_m^{-1}$  となる。図4はこの事情を schematic に画いたもので、影をつけた領域が流体力学的波数領域を表わす。  $T_c$  の近傍では  $q_h$  は異常に小さくなるわけである。しかしこのようなスピン系の場合に、 $\lambda \ll \xi$  のような  $\lambda^{-1}$  と同程度の波数を持つ成分に対して果たして Markoff 的記述が成り立つかどうかは、実はあまり明らかではないといえる。

線形方程式の場合には、(3.103) および (3.140) のように、1つの波動ベクトル  $q$  で閉じたが、非線形の場合には、非線形項

$$\sum_{q_1}' \cdots \sum_{q_n}' V_{q; q_1 \cdots q_n} Q_{q_1}^{\alpha_1} \cdots Q_{q_n}^{\alpha_n}, \left( \sum_i q_i = q \right)$$

のために、異なる波動ベクトルの成分と couple する。いま  $\lambda > \lambda_m$  として、波数が  $\lambda^{-1}$  より小さな成分間の coupling だけを許すことにし、上式の  $\sum_q'$  はこれらの成分だけにわたる和を表すしよう。これは、波数が  $\lambda^{-1}$  より大きな成分を消去し、それら短波長成分の効果は長波長成分間の相互作用の renormalization と長波長成分に対する fluctuating force として捉えることを意味する。この節では、この消去の方法を定式化しよう。なお、波数が  $\lambda^{-1}$  より小さな成分だけからなる粗視的な密度は、粗視的な  $\delta$  関数として

$$\Delta(r) \equiv (1/V) \sum_q' \exp[-iq \cdot r] \quad (3.159)$$

を導入すれば

$$A^\alpha(r) \equiv \int \Delta(r-r') Q^\alpha(r') dr' \quad (3.160)$$

とかける。

$\{Q_q^\alpha\} (q \leq \lambda^{-1})$  または  $\{A^\alpha(r)\}$  などマクロ変数の組を  $\{A_k\}$  としよう。ここに  $A_k^*$  が  $A_{-k}$  として含まれているとする。(3.66) では systematic part として、 $\{A_k(t)\}$  の1次の項だけを取り出した。ここではすべての次数の巾を取り出そう。 $\{A_k(t)\}$  のすべての次数の巾の集まりは、 $A(t) \equiv \{A_k(t)\}$  がある値の組  $a \equiv \{a_k\}$  を取る分巾関数

$$g_a(t) = \delta(A(t) - a) \equiv \prod_k \delta(A_k(t) - a_k) \quad (3.161)$$

に等価である。何故なら、 $n$  次の巾はこの分布の  $n$  次のモーメントに等しく、

$$A_{k_1}(t) \cdots A_{k_n}(t) = \int a_{k_1} \cdots a_{k_n} g_a(t) da, \quad (3.162)$$

すべてのモーメントの集まりは分布それ自身と等価であるからである。なお、(3.161) は 3.1.2 節附記の (3.61) に他ならない。量子論の場合には、マクロの状態変数  $\{A_k(t)\}$  は互いに可換であるとし、(3.65) のようにその固有ベクトル  $|a, \alpha; t\rangle$  を使って

$$g_a(t) = \sum_\alpha |a, \alpha; t\rangle \langle a, \alpha; t| \quad (3.163)$$

ととればよい。ただし  $|a, \alpha; t\rangle$  の時間発展は  $\exp [tiH/h]$  によって推進されねばならないことに注意すべきである。(3.161) および (3.163) の時間発展は (3.24) と同じく

$$g_a(t) = \exp [tiL] g_a(0) \quad (3.164)$$

とかける。物理的像を画くには古典論が容易であるし、その量子論的解釈は記号を少し複雑にするだけのことであるから、以下古典論で考えることにしよう。

$\{A_k(t)\}$  のすべての次数の巾を取り出し、短波長成分はすべて消去することは、従って 3.1.2 節の  $A_\mu(t)$  として分布  $g_a(t)/\sqrt{w(a)}$  を取ることを意味する。ここに、 $w(a)$  は規格化因子

$$w(a) \equiv \langle g_a \rangle = \int \delta(A(x) - a) \rho(x) dx \quad (3.165)$$

であり、 $A(x) = a$  の位相体積密度 (規格化された) すなわち平衡分布関数を表わす。そのとき射影演算子 (3.30) は

$$\mathcal{P}G(t) = \langle G(t); A(0) \rangle \quad (3.166)$$

となる。ただし (3.166) の右辺は、

$$\langle G(t); a \rangle \equiv \langle G(t) \delta(A(0) - a) \rangle / \langle \delta(A - a) \rangle \quad (3.167)$$

において ensemble 平均を計算した後で、パラメタ  $a$  を  $A(0)$  で置換えることを意味する。位相  $x$  の  $t$  時間後の値を  $x_t$  とすれば (3.166) は

$$\mathcal{P}G(x_t) = \int dx' \rho(x') G(x'_t) \delta(A(x') - A(x)) / w(A(x)) \quad (3.168)$$

とかける。これは Zwanzig (1961) によって導入された射影演算子に他ならない [18]。この射影演算子の物理的意味は簡単である。マクロ状態変数  $A(x')$  の値は  $A(x)$  に固定して、短波長成分やその他のすべての自由度について積分 (平均) してしまうことを意味する。このようにマクロの自由度以外を消去したとき、マクロの自由度に対する有効ハミルトニアン (renormalized hamiltonian) は拡張された自由エネルギー

$$F(a) = -k_B T \ln w(a) \quad (3.169)$$

によって与えられるが、(3.166) はこの様なマクロの自由度を  $G(t)$  から取り出す演算子に他ならない。運動方程式 (3.45) から直ちに

$$\frac{\partial}{\partial t} g_a(t) + \sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [v_k(a) g_a(t)] = D [g_a(t)] + F_a(t) \quad (3.170)$$

が得られる [19]。ここに

$$v_k(a) \equiv \langle iL A_k(0); a \rangle \quad (3.171)$$

$$D [g_a(t)] \equiv \int db \int_0^t ds \langle iL F_a(s); b \rangle g_b(t-s) \quad (3.172)$$

である。揺動力  $F_a(t)$  は (3.37) から

$$F_a(t) \equiv U(t)(1 - \mathcal{P})iL\delta(A(0) - a), \quad (3.173)$$

$$= - \sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [U(t)R_k(0)\delta(A(0) - a)] \quad (3.174)$$

ここに

$$U(t) \equiv \exp[t(1 - \mathcal{P})iL], \quad (3.175)$$

$$R_k(t) \equiv U(t)(1 - \mathcal{P})iLA_k(0) \quad (3.176)$$

である。(3.170)の左辺第2項は(3.45)の右辺第1項から得られる。すなわち,

$$\begin{aligned} iLg_a(0) &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [\dot{A}_k(0)\delta(A(0) - a)], \\ \therefore \sum_\nu i\Omega_{\mu\nu} A_\nu(t) &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} \int db \langle \dot{A}_k(0)\delta(A(0) - a)\delta(A(0) - b) \rangle g_b(t)/w(b), \\ &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [\langle \dot{A}_k(0)\delta(A(0) - a) \rangle g_a(t)/w(a)], \\ &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [v_k(a)g_a(t)] \end{aligned}$$

(3.170)の右辺第1項は(3.45)の右辺第2項に(3.40)を入れたものである。(3.170)の両辺に $a_k$ をかけ、 $a$ について積分すれば、(3.162)を使って

$$\boxed{\frac{d}{dt} A_k(t) = v_k(A(t)) + C_k(A(t)) + R_k(t)} \quad (3.177)$$

が得られる。ここに

$$C_k(A(t)) \equiv \int_0^t ds \langle iLR_k(s); A(t-s) \rangle \quad (3.178)$$

である。(3.66)と比べると、(3.177)の特徴はその systematic part が非線形型項を含むことである。従って(3.177)を N型の運動方程式と呼ぶ。

揺動力 $F_a(t)$ および $R_k(t)$ は $(1 - \mathcal{P})G$ の形であるので、これらに $\mathcal{P}$ を作用させたものは0となる。したがって任意の値 $b$ に対して

$$\langle F_a(t); b \rangle = \langle R_k(t); b \rangle = 0 \quad (3.179)$$

いま $A(0) \equiv \{A_k(0)\}$ の任意の汎関数を $G(A(0))$ とすれば

$$G(A(0)) = \int db G(b)\delta(A(0) - b) \quad (3.180)$$

とかけるので、

$$\boxed{\langle F_a(t)G(A(0)) \rangle = \langle R_k(t)G(A(0)) \rangle = 0} \quad (3.181)$$

これは、揺動力 $F_a(t)$ および $R_k(t)$ がマクロの状態変数 $\{A_k(0)\}$ と統計的に全く独立であることを意味する。この点、3.1.3節の輸送揺動力 $f_k(t)$ が1次関数とだけ独立であったことに対照的である。これは、(3.66)では systematic part として $\{A_k(t)\}$ の1次の項だけを取り出したが、(3.177)ではすべての次数の中を取り出したことによる。揺動力 $F_a(t)$ および $R_k(t)$ は、このようにマクロの状態変数と統計的に独立であり、しかも急速に変化する短波長成分かまたは運動量空間における緩



和過程によって決まるので，その時間変化の特性時間  $\tau_c$  はマクロの time scale では非常に小さく，その時間内には  $\{A_k(t)\}$  は殆ど変化しないと仮定しよう。そのとき， $t > \tau_c$  として

$$C_k(A(t)) \doteq \int_0^\infty ds \langle iLR_k(s); A(t) \rangle \quad (3.182)$$

$$D[g_a(t)] \doteq \int db \int_0^\infty ds \langle iLF_a(s); b \rangle g_b(t) \quad (3.183)$$

とおける。(3.182) の被積分関数は

$$\begin{aligned} -\frac{\langle R_k(s) iL\delta(A(0) - a) \rangle}{w(a)} &= \sum_l \frac{1}{w(a)} \frac{\partial}{\partial a_l} \langle R_k(s) \dot{A}_l(0) \delta(A(0) - a) \rangle, \\ &= \sum_l \frac{1}{w(a)} \frac{\partial}{\partial a_l^*} [w(a) \langle R_k(s) R_l^*(0); a \rangle] \end{aligned}$$

とかけるので，

$$C_k(a) \doteq \sum_l \frac{1}{w(a)} \frac{\partial}{\partial a_l^*} [w(a) L_{kl}(a)] \quad (3.184)$$

が得られる。ここに

$$L_{kl}(a) \equiv \int_0^\infty \langle R_k(s) R_l^*(0); a \rangle ds \quad (3.185)$$

とした。また，(3.182) の近似は

$$\boxed{\langle R_k(t) R_l^*(t'); a \rangle \doteq 2L_{kl}(a) \delta(t - t')} \quad (3.186)$$

と等価であることがわかる。事実これを使えば (3.184) は (3.178) から直接に得られる。(3.183) の被積分関数において，揺動力 (3.174) を

$$F_a(s) \cong -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [R_k(s) \delta(A(0) - a)] \quad (3.187)$$

と近似しよう [19]。そのとき

$$\begin{aligned} \langle iLF_a(s); b \rangle &= -\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} \sum_l \frac{1}{w(b)} \frac{\partial}{\partial b_l^*} \langle [U(s) R_k(0) \delta(A(0) - a)] R_l^*(0) \delta(A(0) - b) \rangle, \\ &\cong -\sum_k \sum_l \frac{\partial}{\partial a_k} \left[ \frac{1}{w(b)} \frac{\partial}{\partial b_l^*} \{ \langle R_k(s) R_l^*(0) \delta(A(0) - a) \rangle \delta(a - b) \} \right] \end{aligned}$$

$$\therefore D[g_a(t)] \cong \sum_k \sum_l \frac{\partial}{\partial a_k} \int db [w(a) L_{kl}(a) \delta(a - b) \frac{\partial}{\partial b_l^*} \{ \frac{g_b(t)}{w(b)} \}]$$

とかけるので

$$D[g_a(t)] \cong \sum_k \sum_l \frac{\partial}{\partial a_k} [w(a) L_{kl}(a) \frac{\partial}{\partial a_l^*} \{ \frac{1}{w(a)} g_a(t) \}] \quad (3.188)$$

が得られる。また，揺動力  $F_a(t)$  の時間相関関数は，(3.186) と (3.187) とから

$$\langle F_a(t) F_b(t') \rangle \cong 2\delta(t - t') \sum_k \sum_l \frac{\partial}{\partial a_k} \frac{\partial}{\partial b_l^*} [w(a) L_{kl}(a) \delta(a - b)] \quad (3.189)$$

と求まる。これは (3.188) と等価である。事実, (3.172) 式における記憶関数は (3.51) から

$$\Phi_{ab}(s) = \langle F_a(s)F_b(0) \rangle / w(b)$$

ともかけるので, これに (3.189) を使えば, (3.188) は (3.172) から直接に得られる [19]。

マクロの状態変数  $A = \{A_k\}$  が時刻  $t$  において値  $a = \{a_k\}$  をとる確率分布関数は, 位相分布関数または統計行列を  $\rho(t)$  とすれば,

$$P(a, t) = T_r[g_a(0)\rho(t)] = T_r[g_a(t)\rho(0)] \quad (3.190)$$

で与えられる。A の任意の汎関数  $G(A)$  の平均値は, (3.180) を使って,

$$\bar{G}(t) = T_r[G(A(0))\rho(t)] = \int da G(a)P(a, t) \quad (3.191)$$

とかける。いま A の汎関数  $Y(A)$  を使って, 初期分布が  $\rho(0) = Y(A)\rho$  とかけるとき,

$$P(a, t) = \langle g_a(t)Y(A(0)) \rangle, \quad (\langle Y(A) \rangle = 1) \quad (3.192)$$

となる。例えば  $t = 0$  で A が値  $a_0$  をもっていたとき, 初期分布として

$$Y = g_{a_0}(0)/w(a_0) \quad (3.193)$$

をとるのが適当であろう。そのとき (3.192) は遷移確率として

$$T(a_0|a; t) = \langle g_a(t)g_{a_0}(0) \rangle / w(a_0) \quad (3.194)$$

を与える。これは明らかに

$$T(a_0|a; 0) = \delta(a - a_0), \quad T(a_0|a; \infty) = w(a) \quad (3.195)$$

の性質をもつ。このように 適当な粗視的初期分布 を仮定する。そのとき (3.181) によって (3.170) の揺動力の項が消え

$$\frac{\partial}{\partial t} P(a, t) = MP(a, t) \cong \sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} [-\{v_k(a) + C_k(a)\}P + \sum_l \frac{\partial}{\partial a_l^*} \{L_{kl}(a)P\}] \quad (3.196)$$

が得られる。これは拡張された Fokker-Planck 方程式であり, 現象論的観点から Green(1952) によって [20], 統計力学的観点から Zwanzig(1961) によって最初に議論されたものである [18]。この方程式に対応する拡張された Langevin 方程式は (3.177) に他ならない。この2種類の方程式を媒介する基本的な関係式が揺動散逸定理 (3.186) である。なお, これを第1種揺動散逸定理 (3.17) および第2種揺動散逸定理 (3.19) と区別して, 第3種揺動散逸定理と呼ぶことにしよう。その物理的内容は多彩であり, マクロの状態変数  $\{A_k\}$  として何をとりかによって異なるが, 3.2節で示すように, 第2種の定理と深い関係にあるものである。また, 揺動力  $R_k(t)$  を, (3.66) 式の揺動力  $F_k(t)$  と区別して, 拡張された Langevin 揺動力と呼ぶことにしよう。揺動力  $f_a(t)$  は  $\{A_k(t)\}$  の2次以上の巾の揺ぎを総括的に特徴づけるものであり, その物理的像は簡単ではない。Markoff 過程の現象論では, Fokker-Planck 方程式を導くとき, white spectrum の仮定 (3.186) の他に,  $R_k(t)$  が,

Gauss 過程であると仮定する [9], [10]。この Gauss 過程の近似によって 3 次以上の微分が (3.188) および (3.196) に現れないのであるが、それに相当する近似が (3.187) および (3.189) に含まれているのである。なお、(3.184) には、そのような近似は含まれていない。この意味では、Langevin 方程式 (3.177), (3.184) をより基礎的な式と見做すべきである。

基礎方程式 (3.45) は記憶関数  $\Phi_{\mu\nu}(s)$  のため Non-Markoff であった。しかし、(3.186) のように時間の粗視化を行うことによって、Markoff 的な式 (3.184), (3.188) が得られた。このような近似は、体系の運動が 2 種以上の階層的過程 (hierarchical processes) から成り立っていて、しかもそれらの time scales が互いに際立って異なるときには、常に可能であると考えられる。ただし、状態変数  $\{A_k\}$  として適切な力学量の組を選び、揺動力  $\{R_k(t)\}$  の時間変動が下部の階層だけによって本質的に決まり、その相関時間  $\tau_c$  が状態変数  $\{A_k(t)\}$  の time scale に比べて非常に小さくなるようにしなければならない。流体方程式をうるには、保存量の密度をとり [21], (3.158) で述べたように、 $q_h$  により波数の小さな成分を  $\{A_k\}$  として選べばよい。但し輸送の流れの量が (3.145), (3.146) とは少し異なってくる筈である。稀薄な気体の場合に、運動量空間における緩和を促えるには、 $\mu$  空間の粒子密度をとり、平均自由行程より長波長の成分を  $\{A_k\}$  として選べばよい。

この様に適当な状態変数の組を選んで Markoff 過程をうる。Markoff 的な方程式は、(3.184) および (3.188) のように、一般に状態変数について非線形である。非線形項が重要でなく線形化ができるときは、(3.171) および (3.184) を線形化することにより、(3.177) は (3.71) と一致する。図 3 において取り出した成分の波数領域の中に臨界揺動が含まれている ( $\lambda < \xi$ ) ときには、非線形項が重要となり、この波数領域の成分を更に繰りこんで、 $L_{kl}(a)$  を renormalize することが必要となる。この問題は 3.2 節で改めて論議しよう。

## 3.2 輸送係数の繰りこみ理論と臨界異常

前節の 3.1.3, 3.1.4 で示したように、線形輸送係数は

$$\Gamma_{kl}(i\omega) = \frac{1}{\langle |A_l|^2 \rangle} \int_0^\infty \langle f_k(t) f_l^*(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.197)$$

で与えられる。揺動力  $f_k(t)$  はマクロの状態変数  $\{A_k(t)\}$  の非線形項を含む。臨界点の近くでは、order parameter の揺ぎの相関距離  $\xi$  が異常に長くなり、その長波長成分の揺ぎが異常に大きくなる。そのため、 $f_k(t)$  に含まれた状態変数の非線形項の寄与が重要となり、この寄与を陽に取り出すことが必要となる。この節では、Fixman, 川崎等によって展開された mode coupling の方法 [22] を射影演算子の方法で再定式化することによって [19], 非線形項の寄与を取り出す。この問題は、L 型の運動方程式 (3.66) と N 型の運動方程式 (3.177) との関係を求めることに他ならない。

(3.177) と (3.184) とから

$$\frac{d}{dt} A_k \doteq v_k(A) + \sum_l \frac{1}{w(A)} \frac{\partial}{\partial A_l^*} [w(A) L_{kl}(A)] + R_k(t) \quad (3.198)$$

が得られる。ここで、状態変数  $\{A_k(t)\}$  は、図 3 のように、相関距離  $\xi$  と同程度の波長の長波長成分を含んでいるとしよう。そのとき、臨界揺動は streaming term  $v_k(A)$  と第 2 項の damping term とに含まれており、(3.198) を (3.66) の型へ射影することによって、この臨界揺動を輸送揺動

力  $f_k(t)$  として捉えることがわれわれの問題である。なお  $\lambda < \xi$  であって、揺動力  $R_k(t)$  には臨界揺動は含まれていないとしよう。

それを行うために、マスター方程式 (3.170) にもどり、これを

$$\partial g_a(t)/\partial t \doteq M g_a(t) + F_a(t) \quad (3.199)$$

とかく。 $M$  は線形演算子であり、

$$\int [\Lambda f(a)]g(a)da = \int f(a)[Mg(a)]da \quad (3.200)$$

によって、それに共役な線形演算子  $\Lambda$  を定義し、いま新しい量

$$a_k(t) \equiv \exp(t\Lambda)a_k \quad (3.201)$$

を導入しよう。(3.199) を積分すれば

$$g_a(t) \doteq e^{tM}g_a(0) + \int_0^t ds e^{(t-s)M}F_a(s) \quad (3.202)$$

したがって、(3.162) を使って

$$A_k(t) \doteq \int a_k(t)\delta(A(0) - a)da - \int_0^t ds \int a_k(t-s)F_a(s)da \quad (3.203)$$

とかける。つまり、 $A_k(t)$  の systematic な運動は (3.201) によって表せる。この (3.201) の運動を次に取り扱う。

(3.201) は、(2.46) と全く同じ形をしている。したがって、 $iL$  の代わりに  $\Lambda$  を使えば、(3.45) を (3.201) に適用できて、

$$\frac{d}{dt}a_k(t) = \sum_l i\Omega_{kl}a_l - \sum_l \int_0^t \psi_{kl}(s)a_l(t-s)ds + q_k(t) \quad (3.204)$$

の形の運動方程式が得られる。ただし、(3.201) および演算子  $\Lambda$  は  $a \equiv \{a_k\}$  の関数空間で定義された量であるので、内積 (3.46) の平均は

$$\langle f(a) \rangle \equiv \int f(a)w(a)da \quad (3.205)$$

で定義され、射影演算子 (2.52) は

$$P_a g(a, t) \equiv \sum_l \langle g(a, t)a_l^* \rangle a_l / \langle |a_l|^2 \rangle \quad (3.206)$$

とする。(2.60), (2.62), (2.59) から

$$i\Omega_{kl} \equiv \langle a_l^* \Lambda a_k \rangle / \langle |a_l|^2 \rangle, \quad (3.207)$$

$$\psi_{kl}(t) \equiv -\langle a_l^* \Lambda q_k(t) \rangle / \langle |a_l|^2 \rangle, \quad (3.208)$$

$$q_k(t) \equiv \exp[t(1 - P_a)\Lambda] (1 - P_a)\Lambda a_k \quad (3.209)$$

である。この (3.204) は (3.66) と深い関係にある。いま時間相関行列

$$\Xi_{kl}(t) \equiv \langle A_k(t) A_l^*(0) \rangle / \langle |A_l|^2 \rangle \quad (3.210)$$

が, (3.203) を入れて (3.181) を使えば,

$$\Xi_{kl}(t) = \langle a_k(t) a_l^*(0) \rangle / \langle |a_l|^2 \rangle \quad (3.211)$$

とかけることに着目する。(3.66) と (3.204) とは,

$$\langle f_k(t) A_l^*(0) \rangle = \langle q_k(t) a_l^*(0) \rangle = 0$$

だから,  $\Xi_{kl}(t)$  に対する 2 つの線形方程式を与える。この 2 つを比べることによって

$$\varphi_{kl}(t) \doteq \psi_{kl}(t) - 2i(\Omega_{kl} - \omega_{kl})\delta(t) \quad (3.212)$$

が得られる。これは, systematic part の間の関係であるが, 揺動力の間の関係式として [19]

$$f_k(t) \doteq R_k(t) + \int q_k(t)\delta(A(0) - a)da + \int_0^t ds \int q_k(t-s)F_a(s)da, \quad (3.213)$$

(証) 線形演算子  $Q$  を導入して (3.66) を

$$f_k(t) = Q A_k(t)$$

とかけば, (3.212) から, (3.204) も

$$q_k(t) \doteq Q a_k(t)$$

(3.203) に  $Q$  を作用させれば, その第 1 項は (3.213) の第 2 項を与える。第 2 項は

$$Q \int_0^t ds a_k(t-s)F_a(s) = a_k(0)F_a(t) + \int_0^t ds q_k(t-s)F_a(s)$$

だから, (3.213) の第 1 項と第 3 項とを与える。

— 証終 —

(3.213) は, 輸送揺動力  $f_k(t)$  を Langevin 揺動力  $R_k(t)$  とマクロな揺動力  $q_k(t)$  とで表す重要な式で, 2 つの運動方程式 (3.66) と (3.177) との関係を端的に示すものといえる。

Fokker-Planck 演算子 (3.196) を用いよう。それに共役な演算子は

$$\Lambda \simeq \sum_k \left[ \left\{ v_k(a) + C_k(a) \right\} \frac{\partial}{\partial a_k} + \sum_l L_{kl}(a) \frac{\partial}{\partial a_l^*} \frac{\partial}{\partial a_k} \right] \quad (3.214)$$

となる。ここで  $C_k(a)$  は (3.184) で与えられる。

$$\Lambda a_k = v_k(a) + C_k(a) \quad (3.215)$$

となるので, (3.207) は (3.171), (3.185) を使って

$$i\Omega_{kl} = i\omega_{kl} - \gamma_{kl}^0 \quad (3.216)$$

とかける。ただしここに

$$\gamma_{kl}^0 \equiv L_{kl}^0 / \langle |A_l|^2 \rangle, \quad (3.217)$$

$$L_{kl}^0 \equiv \langle L_{kl}(a) \rangle = \int_0^\infty \langle R_k(t) R_l^*(0) \rangle dt \quad (3.218)$$

とした。(3.215) は, かりに (3.214) が 3 次以上の微分を含んでも変わらないので, 等号とした。(3.216) を (3.122) に入れ, (3.197) に対応して, そのフーリエ・ラプラス変換をとれば

$$\Gamma_{kl}(i\omega) \doteq \gamma_{kl}^0 + \psi_{kl}(i\omega) \quad (3.219)$$

が得られる。 $L_{kl}^0$  はマクロの揺動を含まず, 臨界揺動の動的効果は, (3.209) の  $q_k(t)$  を通じて,  $\psi_{kl}(i\omega)$  に含まれている。次にこの項を解析しよう。

(3.209) に (3.215) を入れて,

$$q_k(0) = q_k(a) \equiv v'_k(a) + C'_k(a) \quad (3.220)$$

となる。ここに

$$v'_k(a) \equiv (1 - P_a)v_k(a) = v_k(a) - \sum_l i\omega_{kl}a_l, \quad (3.221)$$

$$C'_k(a) \equiv (1 - P_a)C_k(a) = C_k(a) + \sum_l \gamma_{kl}^0 a_l, \quad (3.222)$$

とした。(3.208) は, その中の  $\Lambda$  を (3.200) によって  $M$  に戻せば,

$$\psi_{kl}(t) = \langle \tilde{q}_l^*(a) \exp[t(1 - P_a)\Lambda] q_k(a) \rangle / \langle |a_l|^2 \rangle \quad (3.223)$$

とかける [19]。ただしここに

$$\begin{aligned} \tilde{q}_l(a) &\equiv -(1 - P_a) \frac{1}{w(a)} M[a_l w(a)], \\ &= v'_l(a) - \tilde{C}'_l(a), \end{aligned} \quad (3.224)$$

$$\tilde{C}'_l(a) \equiv \sum_k \frac{1}{w(a)} \frac{\partial}{\partial a_l^*} [w(a) L_{lk}^*(a)] \quad (3.225)$$

とした。' は  $(1 - P_a)$  をかけたものを意味する。また  $Mw(a) = 0$  であることを使った。(3.225) は, (3.185) の被積分関数が時間反転対称性を持つとき,  $C_k(a)$  と一致する。揺動力  $q_k(a)$ ,  $\tilde{q}_l(a)$  の特徴は, それらがマクロの状態変数  $a$  の非線形項からなることである。また, (3.220) と (3.224) とでは  $C$  項の前の符号が異なるが, これは streaming term と dissipative term とでは, 非線形項の繰り込まれ方が異なることを意味する。

マクロな記憶関数 (3.223) の摂動計算は, 次のように行えばよい。 $\Lambda$  を  $\Lambda_0 + \Lambda_1$ ,

$$\Lambda_0 \equiv \sum_k \sum_l \left[ (i\omega_{kl} - \gamma_{kl}^0) a_l \frac{\partial}{\partial a_k} + L_{kl}^0 \frac{\partial}{\partial a_k} \frac{\partial}{\partial a_l^*} \right] \quad (3.226)$$

$$\Lambda_1 \equiv \sum_k \left[ \{v'_k(a) + C'_k(a)\} \frac{\partial}{\partial a_k} + \sum_l L'_{kl}(a) \frac{\partial}{\partial a_k} \frac{\partial}{\partial a_l^*} \right] \quad (3.227)$$

と線形部分と非線形部分とに分ける。ここに

$$L'_{kl}(a) \equiv L_{kl}(a) - L_{kl}^0 \quad (3.228)$$

である。(3.223) の  $\Lambda$  を  $\Lambda_0$  で近似すれば、非線形相互作用に関する 2 次摂動の式が得られる。簡単なモデルとして、いま

$$\text{a) } L_{kl}(a) \simeq L_{kl}^0 \quad (3.229)$$

$$\text{b) } w(a) \simeq C \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_k a_k a_k^* / \langle |a_k|^2 \rangle \right\} \quad (3.230)$$

を仮定すれば

$$C'_k(a) = \tilde{C}'_k(a) \simeq 0 \quad (3.231)$$

となる。近似 a) の有効性は、体系の構造と何を状態変数  $\{A_k\}$  として選んだかに依存する。前節の 3.1.4 で取扱った体系では、保存量の長波長成分を状態変数として採るとき有用であると思われる。近似 b) は、臨界揺動の非線形効果を考えるとき ( $\lambda < \xi$ ) 問題であると考えられるが、streaming term の非線形効果を研究するための第一段階として導入された近似であると思ふべき。なお kinetic Ising model では [23],  $v_k(a) = 0$  であり、むしろ dissipative term の非線形項  $C'_k(a)$  の繰りこみが問題となる。しかし、このとき、(3.223) は負となり、線形輸送 (3.219) は、

$$\Gamma_{kl}(i\omega) = [L_{kl}^0 - \Delta L_{kl}(i\omega)] / \langle |A_l|^2 \rangle, \quad (3.232)$$

$$\Delta L_{kl}(i\omega) \equiv \int_0^\infty \langle C_k'^*(a) \exp[t(1 - P_a)\Lambda] C_k'(a) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.233)$$

となる。ただしここで、外部磁場はかかっておらず、 $L_{kl}^*(a) = L_{kl}(a)$  とした。 $\omega = 0$  のとき  $\Delta L_{kk}$  は正であり、繰りこみ項は輸送係数を小さくする。しかし  $L_{kk}^0$  を超えることは出来ないので、 $L_{kl}$  の臨界指数は  $\xi^{-\gamma/\nu-c}$ , ( $c \geq 0$ ) となると考えられる。

簡単な例として、前節の 3.1.4 の (1) で取扱った等方的な Heisenberg 強磁性体 ( $J_{ij} > 0$ ,  $\nu = 1$ ) の常磁性領域 ( $T > T_c$ ) を考えよう。そのとき

$$\Lambda_0 = \sum_k \left[ -\gamma_k^0 a_k \frac{\partial}{\partial a_k} + L_k^0 \frac{\partial^2}{\partial a_k \partial a_k^*} \right] \quad (3.234)$$

ここに  $k$  は  $(\alpha, \mathbf{q})$  を表すとする。また (3.229) と (3.230) とを仮定しよう。そのとき

$$\Lambda_1 \simeq \sum_k v'_k(a) \frac{\partial}{\partial a_k} \quad (3.235)$$

主要な非線形項として、(3.110) と同型の

$$v'_k(a) \simeq -i \sum_l V_{kl} a_k a_{k-l} \quad (3.236)$$

をとる。 $k, l$  の波数が小さいとき、 $k$  の最低次の項は、

$$|V_{kl}|^2 \sim k^2 l^y \quad (y = 2) \quad (3.237)$$

の波数依存性をもつとしよう。(3.234) から

$$(1 - P_a)\Lambda_0 a_l a_{k-l} = -(\gamma_l^0 + \gamma_{k-l}^0) a_l a_{k-l}$$

となるので, (3.223) は,  $V_{kl}$  に関する2次摂動の近似で

$$\psi_k(t) \simeq \frac{2}{\langle |a_k|^2 \rangle} \sum_l |V_{kl}|^2 \langle |a_l|^2 \rangle \langle |a_{k-l}|^2 \rangle \exp[-t(\gamma_l^0 + \gamma_{k-l}^0)] \quad (3.238)$$

となる。ここで Gauss 分布 (3.230) であることを使った。Ornstein-Zernike の型をとれば

$$\langle |a_l|^2 \rangle \sim 1/(l^2 + \xi^2), \quad (3.239)$$

$$\gamma_l^0 \sim l^2 \xi^{-2}, \quad (l \ll \xi^{-1}) \quad (3.240)$$

$k \ll \xi^{-1}$  のとき,  $l$  の長波長領域の積分から

$$\psi_k(t) \sim k^2 \xi^{(d+y+2)} t^{-(d+y)/2} \quad (3.241)$$

の項が現われる。ここに  $d$  は次元数である。これは記憶関数の long-time tail を決める。 $y = 0$  の場合には, 2次元のとき,  $1/t$  となり,  $\Gamma_k(i\omega)$  は低周波数で  $\ln(1/\omega)$  の発散を示すこととなる。

(3.241) は減衰常数  $\Gamma_k = \Gamma_k(i\omega = 0)$  の, 臨界点近傍の温度依存性として  $\xi^7$ , ( $d = 3, y = 2$ ) を与えるが, これは実験結果  $\xi^{-1/2}$  と全く矛盾している。このことは非線形相互作用に関する摂動近似が許されないことを意味する。摂動近似を避ける一つの方法は, self-consistent equation を出すことであり, 川崎によって与えられた [22]。(3.238) の時間因子に代わって

$$\exp[t(1 - P_a)\Lambda] a_l a_m \simeq a_l(t) a_m(t) \quad (3.242)$$

を用いれば

$$\psi_k(t) \simeq 2 \sum_l |V_{kl}|^2 \frac{\langle |a_l|^2 \rangle \langle |a_{k-l}|^2 \rangle}{\langle |a_k|^2 \rangle} \Xi_l(t) \Xi_{k-l}(t) \quad (3.243)$$

が得られる。これを (3.204) に入れれば,

$$\frac{d}{dt} \Xi_k(t) + \gamma_k^0 \Xi_k(t) \simeq -2 \sum_l |V_{kl}|^2 \frac{\langle |a_l|^2 \rangle \langle |a_{k-l}|^2 \rangle}{\langle |a_k|^2 \rangle} \int_0^t ds \Xi_l(s) \Xi_{k-l}(s) \Xi_k(t-s), \quad (3.244)$$

が得られる。いま  $x \equiv k\xi$ ,  $\theta \equiv (d+2)/2$  とおけば

$$\psi_k(t) \simeq 2\xi^{-2\theta} \int d^d y |V_{xy}|^2 \frac{f(y)f(x-y)}{f(x)} \Xi_y(t) \Xi_{x-y}(t) \quad (3.245)$$

とかける。また  $\tau \equiv t\xi^{-\theta}$ ,  $\Xi_x(\tau) \equiv \Xi_k(t)$  とおけば, (3.244) は

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \Xi_x(\tau) + \xi^{-(3-d/2)} h(x) \Xi_x(\tau) \\ \simeq -2 \int d^d y |V_{xy}|^2 \frac{f(y)f(x-y)}{f(x)} \int_0^\tau d\nu \Xi_y(\nu) \Xi_{x-y}(\nu) \Xi_x(\tau-\nu) \end{aligned} \quad (3.246)$$



とかける。  $T \rightarrow T_c$  のとき  $\xi \rightarrow \infty$  となるので、  $d < 6$  では、左辺第 2 項は無視できて、(3.246) は波数および相関距離  $\xi$  によらない普遍的な式となる。その解を  $F(\tau, x)$  とすれば、時間相関関数が

$$\Xi_k(t) = F(t\xi^{-\theta}, k\xi) \quad (3.247)$$

と求まることになる。これは dynamic scaling law を与える。また時間相関関数の時間変化の特性周波数は

$$z_k = \xi^{-\theta} g(k\xi), \quad [\theta = (d+2)/2] \quad (3.248)$$

の型をまたねばならないこととなる。事実、減衰常数は、(3.245) を (3.219) に入れて

$$\Gamma_k(i\omega) = \xi^{-\theta} G(\omega\xi^\theta, k\xi), \quad (3.249)$$

とかける。ただし (3.219) の第 1 項は無視した。とくに、  $\omega \rightarrow 0$  ,  $k \rightarrow 0$  のとき

$$\Gamma_k = k^2 \Lambda = k^2 \xi^{-(\theta-2)}, \quad (k\xi \ll 1) \quad (3.250)$$

となり、拡散係数は  $d = 3$  のとき

$$\Lambda \sim \xi^{-1/2} \sim |T - T_c|^{1/3} \quad (\nu \simeq \frac{2}{3}) \quad (3.251)$$

の温度依存性をもつことがわかる。これは川崎によって最初に見出されたものである [24]。(3.247) , (3.249) の関数  $F(x, y)$  ,  $G(x, y)$  を具体的に決めるため、(3.246) の非線形微積分方程式を数値的に解くことが行われた [25]。反強磁性体の場合にも、同様な議論ができて、  $\theta = d/2$  が得られる。これらの結果は実験によって支持されている [26]。臨界溶液の場合にも同様な議論が行えるが [27] , 省略する。

(3.246) 式を解く過程で行った近似は、(3.229) , (3.230) , (3.236) , (3.242) である。この中で先ず問題となる近似は、Gauss 分布の近似 (3.230) であろう。その問題の一つは、(3.232) の所で述べたように、dissipative term の非線形項  $C'_k(a)$  の繰りこみの問題である。しかし、そこで指摘したように輸送係数を大きくする効果をもたないならば、この項は streaming term の非線形効果に比べて無視できることになる。問題の二つは、Wilson の臨界揺動の繰りこみ理論 [28] に対応していて、  $d < 4$  の非 Gaussian 系の場合である。この場合、  $\lambda < \xi$  で、  $\xi$  より短い短波長の成分しか繰りこんでいないときには、有効ハミルトニアン (3.169) において、4 次の項が、重要な役割をするからである。ここでは、非古典論の場合にも、4 次の項を無視し Gauss 分布 (3.230) を仮定した。ただしその 2 次の係数は  $1/\langle |a_k|^2 \rangle$  であるとし、それに対し (3.239) を仮定した。Wilson の繰りこみ理論を量子スピンへ拡張し、それと consistent な動的臨界現象の理論をつくることは重要なことと考えられる。

$\psi_q(t)$  は  $\lambda$  より長い長波長の成分間の非線形型 mode coupling による減衰関数であった。  $\lambda$  より短い短波長の成分を消去することによって現われた減衰関数  $2\gamma_q^0 \delta(t)$  と共に、それを図 5-7 に schematic に画いた。ただし  $q$  は図 3 の  $q_h$  より小さな波数とし、また  $\lambda_h \equiv 1/q_h$  とした。  $\psi_q(t)$  は long time tail を与え、臨界点の近傍では主要部分を与えた。なお  $\lambda < \xi$  としてきたがいま  $\xi < \lambda \simeq \lambda_h$  なる  $\lambda$  をとり、  $\lambda_h$  の波長成分まで最初に繰りこんでおけば、  $\gamma_q^0$  は  $\Gamma_q(0)$  と殆んど一致し、  $\psi_q(t)$  の寄与は無視できる。図 7 はこの事情を示したものである。

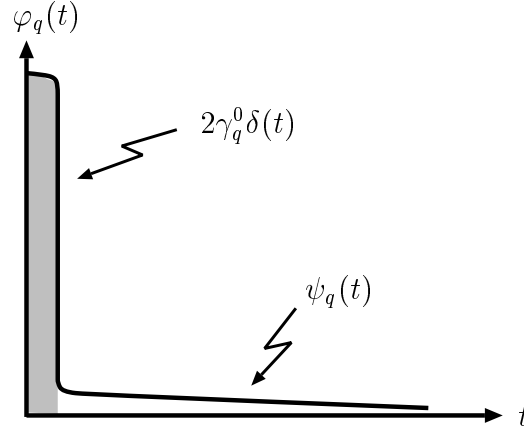


図 5

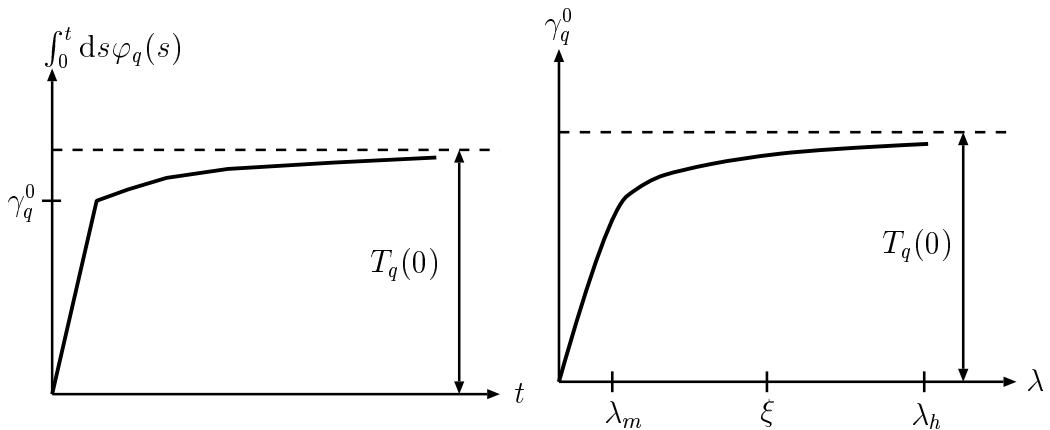


図 6

図 7

最近、2次元系における輸送係数の発散が問題となっている [29]。それは本質的に (3.241) の下で述べたことである長波長の極限から現われるものである。等方的な2次元系では結晶や強磁性体などの long range order が存在しないが、それが長波長の揺ぎに起因することと事情は同じである。そのような長波長成分は  $L_{kl}(a)$  や  $\gamma_{kl}^0$  を決める揺動力  $R_k(t)$  から取り除かれており、2次元流体でも流体力学的方程式(ただし非線形項)が得られるように見える。しかし実は、 $L_{kl}(a)$  や  $\gamma_{kl}^0$  は消去した成分の波長の上限  $\lambda$  に依存し、definite な波数とはなり得ないと考えられる。このとき、基礎式 (3.198), (3.217), (3.226) が有効でなくなり、(3.241) の結果も疑問になり、議論は振り出しに戻らねばならないこととなる。この問題の議論には、Boltzmann 方程式またはそれを拡張した式から出発するのが適当だと考えられる。3次元系では、このような困難はなく、また  $\Gamma_{kl}(0)$  と  $\gamma_{kl}^0$  との差は、 $\lambda \geq \lambda_h$  である限り小さくて、通常無視できると考えられる。なお、もし線形応答で観測される線形緩和係数  $\Gamma_{kl}(i\omega)$  に  $\ln(1/\omega)$  の種類の発散が現われても、何等原理的な困難を惹き

起こすものではない。ただ線形方程式が本質的に non-Markoff となることを意味するだけのことである。

### 3.3 動的スケーリング則

(3.208), (3.219) に基づいて動的スケーリング則を, 前節より一般的な形で議論しよう。簡単な例として等方的な Heisenberg 強磁性体を考える。そのとき, 時間相関関数 (3.102) は,

$$\Xi_q^\alpha(i\omega) \doteq \frac{1}{i(\omega - \omega_q^\alpha) + \gamma_{\alpha q}^0 + \psi_{\alpha q}(i\omega)} \quad (3.252)$$

(3.208) から

$$\psi_{\alpha q}(t) = -\frac{1}{\langle |S_q^\alpha|^2 \rangle} \langle S_q^{\alpha*} \Lambda e^{t(1-P_a)\Lambda} (1-P_a)\Lambda S_q^\alpha \rangle \quad (3.253)$$

ここで  $S_q^\alpha$  は  $A_k$  でなく  $a_k$  の意味であるが, 混乱の心配がないので同じ記号を使った。演算子  $\Lambda$  は (3.226), (3.227) で与えられるが, いまこれを  $\Lambda = \Lambda_s + \Lambda_d$ ,

$$\Lambda_s \equiv \sum_k v_k(a) \frac{\partial}{\partial a_k}, \quad (3.254)$$

$$\Lambda_d \equiv \sum_k L_k^0 \left[ \left\{ \frac{\partial}{\partial a_k^*} \ln w(a) \right\} \frac{\partial}{\partial a_k} + \frac{\partial}{\partial a_k^*} \frac{\partial}{\partial a_k} \right] \quad (3.255)$$

と streaming term と dissipative term とに分ける。ここに  $k$  は  $(\alpha, q)$  をまとめて表わす。また近似 (3.229) を行なった。(3.252) の  $q$  および  $\omega$  に関するスケーリングの性質を求めることがわれわれの問題である。

まず  $\omega_q^\alpha$  から始めよう。(3.104) と (3.84) から

$$\omega_q^\alpha = -\langle [S_q^\alpha, S_q^{\alpha*}] \rangle / \hbar \beta (S_q^\alpha, S_q^\alpha) \quad (3.256)$$

したがって (2.72) を拡張して

$$(S_q^\alpha, S_q^\alpha) = \xi^{(\gamma/\nu)} f_\alpha(q\xi) \quad (3.257)$$

と仮定すれば,  $[S_q^+, S_{q'}^-] = S_{q+q'}^0 / \sqrt{V}$  を使って

$$\omega_q^\alpha = \xi^{-x} g_\alpha(q\xi) \quad (3.258)$$

が得られる。ここに (2.90), (2.91) から

$$x = (\beta + \gamma) / \nu = (d + 2 - \eta) / 2 \quad (3.259)$$

これは (2.82) の  $x$  と同じものである。

$$L_{\alpha q}^0 = q^2 D_\alpha, \quad (bq \ll 1) \quad (3.260)$$

とおけるから, (3.217) と (3.257) は

$$\gamma_{\alpha q}^0 = \xi^{-(4-\eta)} h_\alpha(q\xi) \quad (3.261)$$

を与える。この指数  $4 - \eta$  は、 $d < 6 - \eta$  のとき  $x$  より大きい。

$\psi_{\alpha q}(i\omega)$  の臨界指数を決めるため、 $\Lambda$  のスケーリングを考えよう。 $F$  と  $G$  との Poisson 括弧を  $\{F, G\}$  とすれば、(3.171) から

$$v_k(a) = -\langle \{H, A_k\}; a \rangle = +\frac{1}{\beta} \langle \{A_k, \delta(A - a)\} \rangle / w(a) \quad (3.262)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_l [\langle \{A_k, A_l^*\}; a \rangle \frac{\partial \ln w(a)}{\partial a_l^*} - \frac{\partial \langle \{A_k, A_l^*\}; a \rangle}{\partial a_l^*}] \quad (3.263)$$

とかける。(3.262) は (3.84) に相当した恒等式である。 $x, y, z$  成分を  $\mu, \nu, \delta$  で表わせば

$$\{S_{\mathbf{q}}^\mu, S_{\mathbf{q}'}^\nu\} = \sum_\delta \epsilon_{\mu\nu\delta} S_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^\delta / \sqrt{V} \quad (3.264)$$

とかける。(3.263) の第2項は0となるので

$$v_{\mu\mathbf{q}}(a) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}'}' \sum_{\nu, \delta} \epsilon_{\mu\nu\delta} S_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^\delta \frac{\partial F(a)}{\partial S_{\mathbf{q}'}^\nu} \quad (3.265)$$

となる。ここに  $F(a)$  は (3.169) の拡張された自由エネルギーである。従って、 $\Lambda$  の性質は  $F(a)$  と (3.260) の  $L_{\alpha q}^0$  によってきまる。(2.83), (2.77) からスピン密度のスケーリング則として

$$S^\alpha(\mathbf{r}) = \xi^{x-d} \hat{S}^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon^\beta \hat{S}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.266)$$

が得られる。そこで、(2.54) の拡張として、拡張された自由エネルギーの臨界部分は

$$F(a)/V = \xi^{-d} \Phi(\{S^\alpha(\mathbf{r})/\xi^{x-d}\}, \{R_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\}/\xi) \quad (3.267)$$

と仮定する。ここで  $d = (\gamma + 2\beta)/\nu$  に注意。これは、スピン密度の多体相関関数 (2.89) と等価である。フーリエ成分に移るには

$$S^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}}' S_{\mathbf{q}}^\alpha e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sim (V\kappa^d) \int d^d \hat{\mathbf{q}} \frac{S_{\hat{\mathbf{q}}}^\alpha}{\sqrt{V}} e^{-i\hat{\mathbf{q}}\cdot(\mathbf{r}/\xi)} \quad (3.268)$$

に注意すればよい。ここに  $\hat{\mathbf{q}} \equiv \mathbf{q}/\kappa$  である。

$$x - d = (\gamma/2\nu) - (d/2) \quad (3.269)$$

$$S_{\mathbf{q}}^\alpha / \sqrt{V} \xi^{x-d} = S_{\mathbf{q}}^\alpha \kappa^{(\gamma/2\nu)} / \sqrt{V\kappa^d} \quad (3.270)$$

の関係を使えば、したがって

$$F(a) = \Psi(V/\xi^d, \{S_{\mathbf{q}}^\alpha \epsilon^{\gamma/2}\}, \{\mathbf{q}\xi\}) \quad (3.271)$$

とかける。(3.265) のスケーリング則は、直ちに

$$v_k(a) = \xi^{-d/2} f_k(V/\xi^d, \{S_{\mathbf{q}}^\alpha \epsilon^{\gamma/2}\}, \{\mathbf{q}\xi\}) \quad (3.272)$$

と求まる。ここで  $\sum_{\mathbf{q}}' \rightarrow (V/\xi^d) \int d^d \hat{\mathbf{q}}$  に注意。演算子  $\Lambda$  のスケーリング則は、同様にして、

$$\Lambda_s = \xi^{-x} F_s(V/\xi^d, \{S_{\mathbf{q}}^\alpha \epsilon^{\gamma/2}\}, \{\mathbf{q}\xi\}) \quad (3.273)$$

$$\Lambda_d = \xi^{-4+\eta} F_d(V/\xi^d, \{S_q^\alpha \epsilon^{\gamma/2}\}, \{q\xi\}) \quad (3.274)$$

と求まる。ここで (3.269) と  $2 + (\gamma/\nu) = 4 - \eta$  を使った。

流体力学的波数領域 ( $q\xi \ll 1$ ) では

$$v_{\alpha q}(a) \sim (q\xi)\xi^{-d/2}, \quad (3.275)$$

$$L_{\alpha q}^0 \partial \ln w(a) / \partial S_q^{\alpha*} \sim (q\xi)^2 \xi^{-3+(\eta/2)}$$

となり, (3.253) において

$$\Lambda \simeq \Lambda_s \quad (3.276)$$

とおける。したがって, (3.253) の分子において  $S_q^\alpha = \xi^{(\gamma/2\nu)} [S_q^\alpha \epsilon^{\gamma/2}]$  とおき, 分母に対して (3.257) を使って

$$\psi_{\alpha q}(t) = \xi^{-2x} \phi_\alpha(t\xi^{-x}, V/\xi^d, q\xi) \quad (3.277)$$

とかける。ここで  $P_a$  は異常因子を生じないことに注意。この記憶関数は熱力学的極限  $V \rightarrow \infty$  において一定の関数に収斂する筈だから,  $V/\xi^d$  は取り除いてよい。かくて

$$\psi_{\alpha q}(t) = \xi^{-2x} f_\alpha(t\xi^{-x}, q\xi) \quad (3.278)$$

$$\psi_{\alpha q}(i\omega) = \xi^{-x} g_\alpha(\omega\xi^x, q\xi) \quad (3.279)$$

が得られる。これは (3.258) と同じ臨界指数をもつ。なお,  $q\xi \ll 1$  のとき,  $q$  依存性は

$$\omega_q^\alpha \sim \alpha q^{2-\eta}, \quad \gamma_{\alpha q}^0 \sim q^2, \quad \psi_{\alpha q}(i\omega) \sim q^2 \quad (3.280)$$

従って,  $\eta > 0$  のときスピン波の減衰項は無視できることとなる。

$d < 6 - \eta$  のとき,  $\gamma_{\alpha q}^0$  が無視できて

$$\Xi_q^\alpha(i\omega) = \xi^x G_\alpha(\omega\xi^x, q\xi) \quad (3.281)$$

$$\Xi_q^\alpha(t) = F_\alpha(t\xi^{-x}, q\xi)$$

$d > 6 - \eta$  のとき,  $\gamma_{\alpha q}^0$  が主要項となり

$$\Xi_q^\alpha(t) = F_\alpha(t\xi^{-4+\eta}, q\xi) \quad (3.282)$$

が得られる。

臨界波数領域 ( $q\xi \gg 1$ ) では

$$\Lambda_s = q^x F_s(Vq^d, \{S_q^\alpha q^{(\gamma/2\nu)}\}), \quad (3.283)$$

$$\Lambda_d = q^{4-\eta} F_d(Vq^d, \{S_q^\alpha q^{(\gamma/2\nu)}\}) \quad (3.284)$$

従って,  $d < 6 - \eta$  のとき,  $\Lambda_d$  および  $\gamma_{\alpha q}^0$  が無視できて

$$\Xi_q^\alpha(t) = F_\alpha(tq^x) \quad (3.285)$$

が得られる。これは, (3.281) が臨界領域にも適用できることを示している。  $d > 6 - \eta$  のときには,  $\Lambda_d$  および  $\gamma_{\alpha q}^0$  が主要項となり, (3.282) の特別な場合が得られる。

このようにして, (3.281) および (3.282) は, dynamic scaling law (2.43), (2.44) は正しいことを示し, 臨界指数として

$$\theta = (d + 2 - \eta)/2, \quad (d < 6 - \eta) \quad (3.286)$$

$$\theta = 4 - \eta, \quad (d > 6 - \eta) \quad (3.287)$$

を与える。(3.287) は streaming term (3.258) または (3.273) が主要部となるときであり, (3.287) は dissipative term (3.258) または (3.274) が主要部となるときである。(3.287) は, 輸送係数に異常がないと仮定した conventional theory の結果と一致し, dissipative term の非線形項は臨界指数を変えない ( $c = 0$ ) ことを示している。

この節で用いた近似ないし仮定は, (3.138) と (3.260), および相関スケーリング則 (3.257) と (3.267) である。仮定 (3.229) は, 非線形の揺ぎが重要となると一般に正しくない [30]。  $L_{kl}(a)$  の  $a$  依存性は体系の構造と何を  $\{A_k\}$  として選んだかに依存する。しかし, 等方的 Heisenberg 模型 ( $v = 1$ ) では, 興味ある次元の臨界指数は streaming term によって決まり, この問題は重要でないと思われる。しかし, 異方性があったり, 格子振動との相互作用がある場合には, (3.267) や (3.275) が変わり,  $L_{kl}(a)$  の  $a$  依存性がきく可能性がある。事実, kinetic Ising model では, conventional theory からのずれ ( $c > 0$ ) があるという報告がある [23]。

反強磁性体 ( $J_{ji} < 0$ ,  $v = 1$ ) の場合には, 秩序パラメタは staggered magnetization  $M'$  であり, 状態変数として  $S_q^\alpha$  と  $S_q'^\alpha$  ( $bq \ll 1$ ) をとる。詳細は省くが, 上と類似な議論により,  $\theta = d/2$ , ( $d < 4 - 2\eta$ ) が得られる。

液体の臨界点の場合には, 秩序パラメタは  $Q_q^0$  であり, (3.133) を状態変数にとることにより, 上と類似な議論が展開できると思われる。この問題は次節でまた触れる。

### 3.4 輸送係数の臨界異常

(3.251) においてスピン拡散係数の臨界異常について考えた。ここでは液体の輸送係数 (3.147), とくに熱伝導率  $\kappa$  の臨界異常について考えよう。

液体の臨界点では, 定圧比熱  $C_p$  または等温圧縮率  $\chi_T$  が, 強磁性体の等温帯磁率と同じ役目をする。従って, 状態変数として (3.133) をとれば, (3.136) と (3.137) とから, エントロピー  $Q_q^0$  が秩序パラメタとなる。その線形緩和係数  $\Gamma_q^0$  は, (3.154) で示したように Rayleigh 散乱の中として観測されるが, (3.219) から

$$\Gamma_q^0(i\omega) = \gamma_{0q}^0 + \psi_{0q}(i\omega) \quad (3.288)$$

とかける。この第1項は, (3.217) から,

$$\gamma_{0q}^0 = L_{0q}^0 / \langle |Q_q^0|^2 \rangle = q^2 \xi^{-2+\eta} h_0(q\xi) \quad (3.289)$$

マクロの記憶関数  $\psi_{0q}$  の臨界指数を近似的にきめる一つの方法は, (3.268) に対応した式を求めることである。(3.146) において

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (3.290)$$

$$\mathbf{j}_H(\mathbf{r}) \simeq H(\mathbf{r})\mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (3.291)$$

とおけば, (3.143) から

$$\dot{Q}_{\mathbf{q}}^0 \simeq i\mathbf{q} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\ell} \mathbf{u}_{\ell} Q_{\mathbf{q}-\ell}^0 \quad (3.292)$$

従って, (3.236) に代って, これを  $v'_{0q}(a)$  として採用する。そのとき, (3.238) に代って,

$$\psi_{0q}(0) \simeq \frac{q^2}{\langle |Q_{\mathbf{q}}^0|^2 \rangle} \frac{1}{V} \sum_{\ell} \frac{\langle |\mathbf{u}_{\ell}^x|^2 \rangle \langle |Q_{\mathbf{q}-\ell}^0|^2 \rangle}{\ell^2(\eta/mn) + (\mathbf{q}-\ell)^2\Lambda} \quad (3.293)$$

が得られる。ここで左辺は  $\omega = 0$  を意味し, (3.229) と (3.230) が仮定された。いま, 粘性係数  $\eta$  は臨界異常を示さないと仮定すれば,  $\Lambda$  の項が  $T_c$  の近傍では無視できるので,

$$\psi_{0q}(0) \simeq q^2 \xi^{-d+2} g_0(q\xi) \quad (3.294)$$

が得られる。従って,  $q\xi \ll 1$  のとき

$$\Lambda = (\kappa^0 + \Delta\kappa)/C_p, \quad (3.295)$$

$$\Delta\kappa = b\xi^{4-d-\eta} = c\epsilon^{-(4-d-\eta)\nu} \quad (3.296)$$

が得られる。 $\kappa^0$  は (3.289) に対応する常数である。かくて,  $2 < d < 4 - \eta$  のとき

$$\theta = d, \quad \kappa \sim \epsilon^{-\phi} \quad [\phi = (4 - d - \eta)\nu] \quad (3.297)$$

となる。 $d = 3$  で実験値  $\eta \simeq 0$ ,  $\nu \simeq 2/3$  を使えば,  $\phi \simeq 2/3$  となり Kadanoff-Swift[31] の値が得られる。

$Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  の運動は, (3.140) の上でのべたように, スピン密度  $S_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t)$  の運動と類似の構造をもっている。これは, 両者とも保存量であることに由来する。しかし動的臨界指数は異った。これは

1°)  $S_{\mathbf{q}}^0$  は 3 成分とも臨界揺動を示す変数であったのに, 液体では,  $Q_{\mathbf{q}}^0$  成分だけが臨界変数であること。

2°)  $\{S_{\mathbf{q}}^{\alpha}\}$  は基本的状態変数で, すべての力学量, 例えば揺動力  $f_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ , がこれらの関数としてかけたのに, 液体では,  $\{Q_{\mathbf{q}}^{\alpha}\}$  は基本的状態変数でないこと。

に由来する。そのために, 臨界点の近傍では

3°) 液体のマクロの運動に, 3 つの異った time scales ( $q^2\Lambda \ll q^2n/mn \ll q^2D$ ) が現われること。

となった。この差異は, 根本的には

4°) 液体には, 運動量空間の緩和と座標空間の一様化の 2 種の緩和過程があること。

に帰着すると考えられる。static な臨界現象の性質は, 2.0 節で指摘したように, 次元, 相互作用の対称性および force range によってきまるが, dynamic な臨界現象の性質は, これらの他にさらに, 臨界変数でない保存量の性質と系の運動論的過程の階層構造に強く依存する。

この節で用いた仮定は, (3.229), (3.230) および  $v'_{0q}(a)$  の主要項として (3.292) をとることである。仮定 (3.229) は, 前節で議論したように, 今の場合には許される。しかし, 他の2つの仮定は, 3.2節で議論したように, 基本的に問題であり, また, 非線形理論として自己矛盾をもたらす仮定でもある。これらの仮定を取除くための一つの方法は, 前節 3.3の方法を拡張して用いることである。粒子系の基本的状態変数は,  $\mu$  空間の粒子密度

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{p}_j(t) - \mathbf{p}) \delta(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}) \quad (3.298)$$

であり, この状態変数まで下りてくることによって, その拡張が可能となると思われる。



## 第4章 むすび

臨界現象を中心として、相転移と不可逆過程の基礎的事項を考察してきたが、

a)  $w(a)$  の繰り込み群理論の拡張

b) Markoff 近似の妥当性と物理的基盤

が重要な問題であることがわかった。その他、臨界指数そのものを決める問題も基本的である。

Wilson の繰り込み群理論は Ising スピンおよび古典的ベクトルスピンに対して展開された [28]。しかしこれらの系はそれら自身では運動しない。§3 で考察した、スピン系 (3.94) や液体の場合に拡張することは、ordered state ( $T < T_c$ ) へ拡張することと共に、重要な課題であると思われる。

3.2 ~ 3.4 節では、消去する成分の波長の上限  $\lambda$  を揺ぎの相関距離  $\xi$  より小さくとり、しかも Markoff 近似 (3.186) が成り立つとした。しかし、(3.158) の下で指摘したように、この仮定の妥当性は、とくに等方的な Heisenberg スピン系の場合には、明らかではない。Markoff 近似が成り立つためには、3.1.5 の終わりで考えたように、着目したモードの time scale に比べて、消去した成分の揺ぎの time scale が際立って小さいことが必要である。相関スケール則のの考えによれば、スピン密度の揺ぎはすべて一つの特性距離  $\xi$  によって規定される。ここでは force range  $r_0$  は特定の意味を持たない。 $\lambda \geq 1/q_h (\gg \xi)$  のときには、揺動力  $R_k(t)$  は  $\xi$  より短波長の成分の揺ぎによって決まり、消去した成分の波長の上限  $\lambda$  には依存しないと同時に、Markoff 近似が成り立つ。しかし、 $\lambda < \xi$  のときには、 $\lambda \gg r_0$  ではあっても、 $R_k(t)$  の time scale は  $\lambda$  に依存する可能性があると同時に、 $\xi$  と同程度の波長成分の揺ぎの time scale に比べて際立って小さいとはいえない。そのため、Markoff 近似 (3.186) の有効性が疑問となる。しかし、実は、等方的 Heisenberg スピン系では、3.3 節で見たように、臨界異常項は streaming term  $\Lambda_s$  で決まり、臨界点の近傍では、揺動力  $R_k(t)$  を含む項はすべて無視できるのである。したがってこの場合には、 $\lambda \ll \xi$  (ただし  $\lambda \gg r_0$ ) とっておけば、問題がないこととなる。Markoff 近似の問題はむしろ、異方的 Heisenberg スピン系や液体の場合に残ることとなる。

しかし、液体の場合には、(3.158) の下で述べたように、局所平衡分布へ近づく運動量空間の緩和と、局所平衡分布が完全平衡へ近づく座標空間の一樣化との 2 種の緩和過程があるため、事情が異なる。この運動量空間の緩和過程が早いミクロの過程であるため、液体の場合には、 $\lambda < \xi$  であっても、 $r_0 \ll \lambda \ll \xi$  であれば、Markoff 近似 (3.186) が成り立つと考えられる。液体のこの特徴を端的に捉えるために、基本的状態変数 (3.298) を状態変数として採用することが考えられる。すなわち、(3.159) の  $\Delta$  関数を使って空間的に粗視化した分布

$$A(p, r; t) = \int \Delta(r - r') n(p, r'; t) dr' \quad (4.1)$$

を状態変数  $\{A_k(t)\}$  として採用するのである。そのとき、N 型の運動方程式 (3.177) は、希薄な気体の場合には Boltzman 方程式を与え、液体の場合には、ある新しい kinetic equation へ導く [32]。

このようなミクロの観点から，液体や溶液や結晶など粒子系における動的臨界現象のミクロな理論をつくることは，今後の重要な課題であるといえよう。

Fokker-Planck 演算子 (3.196) やその共役演算子 (3.214) を使ったが，これらは近似 (3.187) から導かれたものである。この近似の有効性は，何等かの意味で中央極限定理によるべきものと思われるが，その有効性と限界とを明らかにすることも基礎的な課題といえる。

この講義では基礎的な面に重点をおいたため，単純な現象だけを取り上げ，臨界現象のもつ多様な個別的側面や個々の臨界指数の問題には触れなかった。最近，臨界指数の興味深い展開法が見出された。一つは 3.99 次元展開と呼ばれるもので， $\epsilon \equiv 4 - d$  を展開係数とした次元に関する展開法である [33]。例えば

$$2\nu = 1 + \frac{n+2}{2(n+8)}\epsilon + \frac{n+2}{4} \frac{n^2 + 23n + 60}{(n+8)^3} \epsilon^2 + \dots, \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{n+2}{2(n+8)} \epsilon^2 + \frac{n+2}{2(n+8)} \left[ \frac{6(3n+14)}{(n+8)^3} - \frac{1}{4} \right] \epsilon^3 \dots, \quad (4.3)$$

$$\gamma = 1 + \frac{n+2}{2(n+8)} \epsilon + \frac{n+2}{4} \frac{n^2 + 22n + 52}{(n+8)^3} \epsilon^2 + \dots, \quad (4.4)$$

$(\epsilon \geq 0 \quad \text{or} \quad d \leq 4)$

のように古典論からのずれが得られる。ここに， $n$  はスピンの古典的ベクトル模型の成分の個数であり， $n = 1, 2, 3$  が Ising 模型，XY 模型，等方的 Heisenberg 模型に対応する。 $\epsilon = 1, n = 1$  とおけば， $\nu = 0.626, \eta = 0.037, \gamma = 1.244$  が得られ，これらの値は 3 次元 Ising 模型に対する高温展開法の結果  $0.642 \pm 0.003, 0.055 \pm 0.010, 1.250 \pm 0.003$  とかなり良く一致している。もう一つの展開法は  $1/n$  を展開係数とする展開である [34]。 $n$  は相互作用の対称性を表すパラメタであり，この  $1/n$  展開も興味深い発展が期待される。事実，この展開法を使って，長距離力の force range が臨界指数にどのような効果をもつかが調べられている [35]。一見，次元数と同じ効果をもつと思われるが，それとは異なったものであることが見い出された。なお Wilson の繰り込み群理論でも臨界指数を算出することができるが [28]，未だ精密ではなく，現在発展途上の段階であるといえよう。

動的臨界現象についても，この講義で触れなかった，重要な研究が多々ある。超音波吸収，ESR の幅，電気抵抗など個別的現象や，液体ヘリウム，溶液，超電導体，強誘電体など個々の物質に即した研究の殆どを割愛せざるを得なかった。

## 関連図書

- [1] K. G. Wilson, Phys. Rev. **B4** (1971) 3184; Lecture Note given at Princeton University (July, 1972).
- [2] L. Landau, 新物理学選集 **49**, 1.
- [3] M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. **30** (1967) 615.
- [4] P. Heller, Rep. Prog. Phys. **30** (1967) 731.
- [5] L. P. Kadanoff et al, 新物理学選集 **49**, 174.
- [6] W. Marshall and R. D. Lowde, Rep. Prog. Phys. **31** (1968) 705.
- [7] C. Domb and D. L. Hwnter, Proc. Phys. Soc. **86** (1965) 1147.  
B. Widom, J. Chem. Phys. **43** (1965) 3898.
- [8] R. A. Ferrell et al, Phys. Rev. Lett. **18** (1967) 891.  
B. I. Halperin and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **177** (1969) 952.
- [9] M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys. **17** (1945) 323.
- [10] 統計物理学 (岩波講座 現代物理学の基礎 6) 第5, 6章.
- [11] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.
- [12] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33** (1965) 423.
- [13] L. van Hove, Phys. Rev. **95** (1954) 249, 1374.
- [14] H. Mori and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. **27** (1962) 529.
- [15] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics (Pergamon, 1958) §111.
- [16] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **28** (1962) 763.
- [17] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **34** (1965) 399.
- [18] R. Zwanzig, Phys. Rev. **124** (1961) 983.
- [19] H. Mori and H. Fujisaka, Prog. Theor. Phys. **49** (1973) 764.
- [20] M. S. Green, J. Chem. Phys. **20** (1952) 1281.

- [21] M. S. Green, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 398.
- [22] K. Kawasaki, *Ann. of Phys.* **61** (1970) 1.
- [23] B. I. Halperin, P. C. Hohenberg and S. Ma, preprint.  
M. Suzuki, and G. Igarashi, preprint.
- [24] K. Kawasaki, *J. Chem. Phys. Solids* **28** (1967) 1277.
- [25] P. Resibois and C. Piette, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 514.
- [26] A. Tucciarone et al, *Phys. Rev.* **B4** (1971) 3206.
- [27] K. Kawasaki, *Proc. Sixth IUPAP Conference on Statistical Mechanics* (Univ. Chicago Press, Chicago, 1972) 259, および引用文献.
- [28] K. G. Wilson, *Phys. Rev.* **B4** (1971) 3184; Lecture note given at Princeton University (July, 1972).
- [29] M. H. Ernst, E. H. Hauge and J. M. J. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1254.  
J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1257.  
K. Kawasaki, *Phys. Lett.* **32A** (1970) 379, **34A** (1971) 12.  
Y. Pomeau, *Phys. Rev.* **A3** (1971) 1174.
- [30] A. Kawabata, *Prog. Theor. Phys.* **48** (1972) 2237.  
T. Yamada, H. Fujisaka and H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **49** (1973) 1062.
- [31] L. P. Kadanoff and J. Swift, *Phys. Rev.* **166** (1968) 89.
- [32] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **49** (1973) No. 5.
- [33] K. G. Wilson and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 240.  
K. G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 548.
- [34] R. Abe, *Prog. Theor. Phys.* **48** (1972) 1414; **49** (1973) 113.  
R. Abe and S. Hikami, *Prog. Theor. Phys.* **49** (1973) 442.  
S. Hikami, *Prog. Theor. Phys.* **49** (1973) 1096.  
S. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 1311.  
R. A. Ferril and D. J. Scalpino, *Phys. Lett.* **41A** (1972) 371.
- [35] M. Suzuki, *Phys. Lett.* **42A** (1972) 5; *Prog. Theor. Phys.* **49** (1973) 424, 1106.  
M. E. Fisher, S. Ma and B. G. Nickel, *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 917.

# 索引

- $1/n$  展開, 74  
 3.99 次元展開, 74  
 Berlin-Kac, 21  
 block picture, 29, 31  
 Bogolubov, 33  
 Boltzmann, 7, 33, 39, 53, 54, 66, 73  
 Bragg-Williams, 11  
 Brillouin, 50, 52, 53  
 broken symmetry, 10  
 Buckingham-Gunton, 30  
 Clapeyron, 18  
 Clausius, 18  
 correlation scaling relation, 30  
 critical slowing-down, 14, 15  
 dissipative term, 62, 63, 67, 70  
 dynamic scaling law, 65, 70  
 Einstein, 36  
 energy renormalization, 48  
 ergodic, 18  
 ESR, 15, 16, 49, 74  
 Fisher, 30  
 Fixman, 59  
 fluctuating part, 37, 40  
 Fokker-Planck, 58, 61, 74  
 Gibbs, 18, 25, 28, 41  
 Green, 21, 33, 58  
 Heisenberg, 12, 13, 17, 21, 46, 63, 67, 70, 73,  
     74  
 homogeneity condition, 19, 20  
 Ising, 7, 10, 12, 13, 17, 21, 26, 28, 46, 73, 74  
 Kadanoff, 28, 29, 31  
 Kadanoff-Swift, 71  
 kinetic Ising model, 63, 70  
 Kirkwood, 33  
 Landau, 7, 11, 25  
 Langevin, 33, 36, 39, 43, 58, 59, 61  
 long range order, 12, 13, 28, 66  
 Markoff, 8, 44, 53, 54, 58, 59, 73  
 mode coupling, 59, 65  
 most-probable path, 34, 41, 42  
 non-Markoff, 44, 59, 67  
 Nyquist, 36  
 Onsager, 17, 33  
 order parameter, 7, 10–12, 14–18, 23, 25, 26,  
     59  
 Ornstein-Zernike, 27, 64  
 Pauli, 33  
 Rayleigh, 50, 52, 53, 70  
 scaling law, 13, 14, 16, 30  
 screened coulomb type, 14, 27  
 short range order, 12, 17, 28  
 similarity, 18  
 spherical model, 21  
 staggered field, 9, 17  
 staggered magnetization, 70  
 streaming term, 39, 59, 62, 63, 65, 67, 70, 73  
 symmetry-restoring collective mode, 21

systematic part, 37, 39, 44, 46, 54, 56, 61  
 thermodynamic scaling law, 26, 29, 30  
 van der Waals, 7, 10, 11, 20  
 van der Waals branch, 10  
 van Hove, 33, 45, 50  
 Weiss, 11  
 Wilson, 7, 14, 31, 65, 73, 74  
 Zwanzig, 33, 55, 58  
 H 定理, 7  
 応答関数, 33, 35  
 確率分布関数, 7, 58  
 川崎, 59, 64, 65  
 記憶関数, 39, 40, 58, 59, 62, 64, 69, 70  
 基準モード, 51, 52  
 キュリー, 9, 14  
 久保, 33, 35, 45  
 格子気体, 11, 12  
 格子模型, 11, 12  
 自発磁化, 11, 25, 46  
 射影演算子, 37, 38, 44, 48, 55, 59, 60  
 集団モード, 8, 10, 17  
 縮退, 8, 10, 18, 22, 24, 33, 42  
 振動数行列, 51  
 斉次性の仮定, 25, 26  
 遷移確率, 42, 58  
 線形応答, 8, 33, 35, 44, 45, 47, 49, 50, 66  
 線形輸送係数, 16, 44, 50, 52, 59  
 第 1 種揺動散逸定理, 36, 58  
 第 3 種揺動散逸定理, 58  
 第 2 種揺動散逸定理, 36, 58  
 超音波吸収, 15, 16, 74

中野, 35  
 二相共存, 8, 10, 18, 19  
 ハイゼンベルグの運動方程式, 36  
 ブラウン運動, 33, 34, 37  
 ブラウン粒子, 36  
 ポアソンの運動方程式, 36  
 マスター方程式, 33, 39, 60  
 有効ハミルトニアン, 55, 65  
 輸送揺動力, 44, 56, 60, 61  
 揺動散逸定理, 15, 33, 36, 58  
 揺動力, 8, 15, 16, 33–35, 38–40, 43, 44, 47, 49, 51, 52, 55–62, 66, 71, 73  
 流体力学的波数領域, 54, 69  
 臨界蛋白光, 14  
 臨界波数領域, 69  
 臨界揺動, 7, 8, 15, 16, 59, 60, 62, 63, 65, 71  
 臨界領域, 70  
 ルジャンドル変換, 18

## 入力担当者

1 章	宮崎修次	(京都大学)
2 章 0-4	秦浩起・大崎史詔・川野健・鶴田佳乃子	(鹿児島大学)
2 章 5-7	石崎龍二	(福岡県立大学)
3 章 1.1	原田智洋	(京都大学)
3 章 1.2	大内克哉	(神戸芸術工科大学)
3 章 1.3	原田智洋	(京都大学)
3 章 1.4	富永広貴	(熊本工業大学)
3 章 1.5	山崎秀樹	(福岡工業大学)
3 章 2	筒広樹	(京都大学)
3 章 3-4	堀田武彦	(東京大学)
4 章	宮崎修次	(京都大学)
参考文献	宮崎修次	(京都大学)
図	富永広貴	(熊本工業大学)
総括	宮崎修次	(京都大学)