

非平衡统计物理

王延颢

2021 年 8 月 26 日

3. 涨落—耗散定理与线性响应理论

对于经典系统，一个热力学量 A 在非平衡过程中的系综平均

$$\bar{A}(t) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) A(t; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (3.1)$$

其中 $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 是初始状态点， $P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 是初始状态点的分布， t 是时间。对于稳恒系统（处于平衡态或者非平衡稳态）， A 的系综平均与 t 无关：

$$\bar{A}(t) = \langle A(t) \rangle = \langle A \rangle \quad (3.2)$$

3.1. 涨落—耗散定理

3.1.1. 涨落的时间关联函数

对于平衡体系，热力学量 A 的微观涨落为

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad (3.3)$$

定义涨落的时间关联函数

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle A(0) A(t) \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (3.4)$$

对于经典系统，

$$C(t) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \delta A(0; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \delta A(t; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (3.5)$$

其中 $P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 是平衡态相空间的分布函数。

当 $t \rightarrow 0$ 时，有

$$C(0) = \langle \delta A(0) \delta A(0) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle \quad (3.6)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时， $\delta A(t)$ 应该与 $\delta A(0)$ 不相关，因此有

$$C(t) \rightarrow \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle \quad (3.7)$$

而 $\langle \delta A \rangle = 0$ ，所以 $t \rightarrow \infty$ 时， $C(t) \rightarrow 0$ 。涨落的关联随时间衰减的现象被昂萨格称为“自发涨落的回归”。

根据各态历经原理（时间平均等于系综平均），涨落关联函数还可以写为

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt_0 \delta A(t_0) \delta A(t_0 + t) \quad (3.8)$$

3.1.2. 回归假设

对系统施加一个外场 f 时，如果相应的热力学量有线性关系

$$\bar{A}(t, \lambda f) = \lambda \bar{A}(t, f) \quad (3.9)$$

则称系统处于**线性响应区域**。只有当系统偏离平衡态不太远时，上述线性关系才近似成立，否则系统会呈现非线性响应。

在线性响应区域，存在**昂萨格回归假设**：宏观非平衡扰动的弛豫与平衡态微观自发涨落的回归遵从相同的规律。可以用数学形式表述为

$$\frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta \bar{A}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)} \quad (3.10)$$

其中

$$\Delta \bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \bar{\delta} A(t) \quad (3.11)$$

$C(t)$ 由式(3.4)定义。因此对一个近平衡系统，我们无法区分系统内部自发的涨落和由外部引发的对平衡态的小偏离。

3.1.3. 涨落—耗散定理的推导

昂萨格回归假设是涨落—耗散定理的一个直接推论。以下通过推导得到一种形式的涨落—耗散定理：由关联函数求 $\bar{A}(t)$ 的表达式。

引入简化符号“经典求迹”符号

$$\text{tr}(\cdots) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N (\cdots) \quad (3.12)$$

热力学量 $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 在哈密顿量为 H 的平衡态下的系综平均为

$$\langle A \rangle = \text{tr}(A \exp(-\beta H)) / \text{tr}(\exp(-\beta H)) \quad (3.13)$$

系统受到外界的小扰动

$$\Delta H = -fA \quad (3.14)$$

其中 f 是与 A 对应的外场（例如 h 是外电场，则 A 是诱导偶极矩）。假设扰动作用从很早之前就开始，一直持续到 0 时刻突然撤除，则此时系统的分布函数为

$$P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \propto \exp(-\beta(H + \Delta H)) \quad (3.15)$$

相应地

$$\bar{A}(0) = \text{tr}(A \exp(-\beta(H + \Delta H))) / \text{tr}(\exp(-\beta(H + \Delta H))) \quad (3.16)$$

离 0 时刻不久的 t 时刻分布函数 $P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 尚未变化，依然有式(3.15)的形式。热力学的系综平均

$$\bar{A}(t) = \text{tr}(PA(t)) = \frac{\text{tr}(A(t) \exp(-\beta(H + \Delta H)))}{\text{tr}(\exp(-\beta(H + \Delta H)))} \quad (3.17)$$

其中 $A(t) \equiv A(t; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 是在哈密顿量 H 的控制下由 $A(0)$ 演化而来。

上式对 ΔH 进行展开，得到

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \frac{\text{tr}(A(t) \exp(-\beta H)(1 - \beta \Delta H + \dots))}{\text{tr}(\exp(-\beta H)(1 - \beta \Delta H + \dots))} \\ &= \frac{\text{tr}(A(t) \exp(-\beta H)(1 - \beta \Delta H + \dots))}{\text{tr}(\exp(-\beta H)) \left(1 - \frac{\text{tr}(\exp(-\beta H) \beta \Delta H)}{\text{tr}(\exp(-\beta H))} \right)} \\ &= \frac{\text{tr}(A(t) \exp(-\beta H)(1 - \beta \Delta H + \dots))}{\text{tr}(\exp(-\beta H))} \left(1 + \frac{\text{tr}(\exp(-\beta H) \beta \Delta H)}{\text{tr}(\exp(-\beta H))} + \dots \right) \\ &= \langle A \rangle - \beta (\langle \Delta H A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta H \rangle) + O((\beta \Delta H)^2) \end{aligned} \quad (3.18)$$

将式(3.14)和式(3.3)代入上式，得到

$$\Delta \bar{A}(t) \equiv \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O(f^2) \quad (3.19)$$

这就是涨落—耗散定理的一种形式。注意在 $t = 0$ 时有

$$\Delta \bar{A}(0) = \beta f \langle (\delta A)^2 \rangle \quad (3.20)$$

上两式相除，立即得到回归假设的表达式(3.10)。

3.1.4. 化学反应动力学

考虑低浓度化学反应 $A \rightleftharpoons B$ ，浓度分别为 $c_A(t)$ 和 $c_B(t)$ 。相应的唯象反应速率方程式为

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_{BA}c_A(t) + k_{AB}c_B(t) \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_{BA}c_A(t) - k_{AB}c_B(t) \end{aligned} \quad (3.21)$$

其中 k_{BA} 和 k_{AB} 是前向和后向反应速率常数。该反应模型有两个约束条件：(1) 总浓度

$c_A(t) + c_B(t)$ 是常数；(2) 细致平衡条件 $-k_{BA}\langle c_A \rangle + k_{AB}\langle c_B \rangle = 0 \Rightarrow K_{eq} \equiv \frac{\langle c_B \rangle}{\langle c_A \rangle} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}$ 。因此，式(3.21)

的解为

$$\Delta c_A(t) = c_A(t) - \langle c_A \rangle = \Delta c_A(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad (3.22)$$

其中速率常数 $\tau_r = \frac{1}{k_{AB} + k_{BA}}$ 。

如果有一个动力学变量 n_A ，其均值正比于浓度 $\bar{n}_A(t) \propto c_A(t)$ ，则根据涨落—耗散定理有

$$\frac{\Delta c_A(t)}{\Delta c_A(0)} = \frac{\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle}{\langle (\delta n_A)^2 \rangle} \quad (3.23)$$

代入式(3.22)，得到

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) = \frac{\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle}{\langle (\delta n_A)^2 \rangle} \quad (3.24)$$

上式把宏观、唯象的速率常数 τ_r 和微观的关联机制联系起来。

如果该反应能用单一的反应坐标 q 描述，分界点为 q^* ， $q < q^*$ 是 A ， $q > q^*$ 是 B 。考察动力学变量

$$n_A(t) = H_A[q(t)] \quad (3.25)$$

其中

$$H_A[z] = \begin{cases} 1 & z < q^* \\ 0 & z > q^* \end{cases} \quad (3.26)$$

因为

$$\langle H_A \rangle = x_A = \frac{\langle c_A \rangle}{(\langle c_A \rangle + \langle c_B \rangle)} \quad (3.27)$$

和

$$\langle H_A^2 \rangle = \langle H_A \rangle = x_A \quad (3.28)$$

所以

$$\langle (\delta H_A)^2 \rangle = x_A(1-x_A) \equiv x_A x_B \quad (3.29)$$

从而涨落—耗散定理给出

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) = \frac{\langle H_A(0) H_A(t) \rangle - x_A^2}{x_A x_B} \quad (3.30)$$

上式对时间微分，得到

$$\frac{1}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) = -\frac{\langle H_A(0) \dot{H}_A(t) \rangle}{x_A x_B} \quad (3.31)$$

因为 $\langle A(t) A(t') \rangle = \langle A(0) A(t'-t) \rangle = \langle A(t-t') A(0) \rangle$ ，所以有

$$\langle H_A(0) \dot{H}_A(t) \rangle = -\langle \dot{H}_A(0) H_A(t) \rangle \quad (3.32)$$

另一方面，

$$\dot{H}_A[q] = \dot{q} \frac{d}{dq} H_A[q] = -\dot{q} \delta(q - q^*) \quad (3.33)$$

从而

$$\langle H_A(0) \dot{H}_A(t) \rangle = \langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q^*] H_A[q(t)] \rangle \quad (3.34)$$

因为速度 $\dot{q}$ 是奇函数，而平衡态分布中速度是对称的且与构型 q 无关，所以有

$$\langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q^*] \rangle = 0 \quad (3.35)$$

定义

$$H_B[z] = 1 - H_A[z] = \begin{cases} 1 & z > q^* \\ 0 & z < q^* \end{cases} \quad (3.36)$$

利用式(3.35)，式(3.34)成为

$$-\langle H_A(0) \dot{H}_A(t) \rangle = \langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q^*] H_B[q(t)] \rangle \quad (3.37)$$

上式代入式(3.31)，最终得到

$$\frac{1}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) = -\frac{\langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q^*] H_B[q(t)] \rangle}{x_A x_B} \quad (3.38)$$

上式将宏观速率常数 τ_r 与微观系统穿越势垒的次数联系起来。

3.1.5. 自扩散

考虑极低浓度溶液中的溶质粒子，令非平衡溶质在 t 时刻位置 $\mathbf{r}$ 处的平均浓度为 $n(\mathbf{r}, t)$ ，即

$$n(\mathbf{r}, t) = \bar{\rho}(\mathbf{r}, t) \quad (3.39)$$

其中 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 是瞬时浓度。

在没有化学反应的情况下，浓度需要满足连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (3.40)$$

其中 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ 是溶质粒子的非平衡平均通量。另一方面，唯象地看，溶质的通量应该与粒子的局域浓度梯度成正比，即满足 **Fick 定律**

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (3.41)$$

其中 D 是**自扩散系数**。把式(3.41)代入式(3.40)，得到

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (3.42)$$

为了考察自扩散系数如何与微观动力学相联系，考虑关联函数

$$C(\mathbf{r}, t) = \langle \delta \rho(\mathbf{r}, t) \delta \rho(0, 0) \rangle \quad (3.43)$$

根据 Onsager 回归假设， $C(\mathbf{r}, t)$ 应当和 $n(\mathbf{r}, t)$ 遵循同样的规律，即

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t) \quad (3.44)$$

另一方面， $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(0, 0) \rangle$ 正比于一个初始时刻 0 位于原点的粒子在时刻 t 出现在位置 $\mathbf{r}$ 的概率 $P(\mathbf{r}, t)$ ，从而有

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(\mathbf{r}, t) \quad (3.45)$$

定义均方位移

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (3.46)$$

显然有

$$\langle r^2(t) \rangle = \int d\mathbf{r} r^2 P(\mathbf{r}, t) \quad (3.47)$$

因此

$$\frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle = \int d\mathbf{r} r^2 \frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r} r^2 D \nabla^2 P(\mathbf{r}, t) = 6 \int d\mathbf{r} D P(\mathbf{r}, t) \quad (3.48)$$

因为 $P(\mathbf{r}, t)$ 在任意时刻都是归一化的，上式成为

$$\frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle = 6D \quad (3.49)$$

对上式在长时间极限下积分，最终得到**爱因斯坦方程**

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (3.50)$$

以下考察自扩散系数和速度关联函数的关系。因为

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \quad (3.51)$$

其中速度 $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ ，所以有

$$\langle r^2(t) \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle \quad (3.52)$$

从而由稳态的时间平移不变性，有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle &= 2 \langle \mathbf{v}(t) \cdot [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)] \rangle \\ &= 2 \langle \mathbf{v}(0) \cdot [\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(-t)] \rangle \\ &= 2 \int_{-t}^0 \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle dt' \\ &= 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle dt' \end{aligned} \quad (3.53)$$

代入爱因斯坦方程式(3.50)，得到关于自扩散系数的 **Green-Kubo 关系**

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (3.54)$$

3.2. 线性响应理论

3.2.1. 单变量线性响应理论

运用响应函数的概念可以把涨落—耗散定理推广到更广义的情况：

$$\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t-t') f(t') + O(f^2) \quad (3.55)$$

其中 $\chi(t-t')$ 称为**响应函数**，其物理意义为当系统在时刻 t' 时受到扰动 $f(t')$ 后在时刻 t 系

统的相对热力学量 $\Delta\bar{A}(t)$ 的改变量。上式是线性条件式(3.9)的推广。响应函数是系统的内禀性质，与 $f(t')$ 的具体性质无关。

一个特殊情况是：如果扰动是发生在 t_0 时刻的脉冲扰动

$$f(t) = f_0 \delta(t - t_0) \quad (3.56)$$

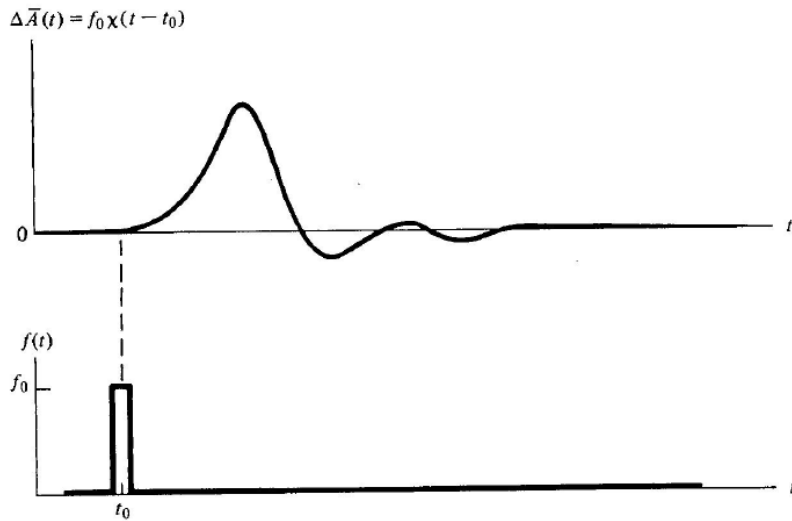
则

$$\Delta\bar{A}(t) = f_0 \chi(t - t_0) + O(f_0^2) \quad (3.57)$$

此时响应函数就是 $\Delta\bar{A}(t)/f_0$ 。所有其它情况的响应都可以看作是脉冲扰动响应的线性叠加。

响应函数有两个性质：(1) $\chi(t - t')$ 只是时间差值 $t - t'$ 的函数，与绝对时间无关；(2)

因果律：当 $t - t' \leq 0$ 时， $\chi(t - t') = 0$ 。



因为响应函数与外场无关，所以我们可以不失一般性，选择和上节相同的微扰形式

$$f(t) = \begin{cases} f & t < 0 \\ 0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (3.58)$$

代入式(3.55)，得到

$$\Delta\bar{A}(t) = f \int_{-\infty}^0 dt' \chi(t - t') = f \int_t^{\infty} dt' \chi(t') \quad (3.59)$$

与涨落—耗散定理式(3.19)比较，得到

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (3.60)$$

即处于线性区域的非平衡系统的性质可以由相应平衡系统的自发涨落的关联得到。

3.2.2. 解析性质

对于单变量响应函数 $\chi(t)$ ，由因果律 $\chi(t < 0) = 0$ ，可以定义其拉普拉斯变换

$$\chi(z) = \int_0^\infty dt e^{izt} \chi(t) \quad (3.61)$$

积分的收敛性要求复变量 $z = z_1 + iz_2$ 的虚部 $\text{Im}(z) = z_2 > 0$ ，因此该变换定义了以 z 为自变量的在上半复空间的解析函数。定义

$$\chi''(t) \equiv \frac{i}{2} \beta \dot{C}(t) = -\frac{i}{2} \chi(t), \quad t > 0 \quad (3.62)$$

因为 Kubo 函数 $C(t)$ 是偶函数， $\chi''(t)$ 是奇函数。把

$$\chi(t) = 2i \chi''(t) = 2i \int e^{-i\omega t} \chi''(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \quad (3.63)$$

代入式(3.61)，得到色散关系

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - z} \frac{d\omega'}{\pi} \quad (3.64)$$

考虑简单的简谐外力情形 $f(t) = f_\omega \cos \omega t$ ，由式(3.55)得到

$$\overline{\delta A}(t) = f_\omega (\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) \quad (3.65)$$

其中 $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ 。上式表明响应的反应部分（与外力同相）由实部 $\chi'(\omega)$ 控制，

而色散部分（与外力相差 $\frac{\pi}{2}$ 的相位）由虚部 $\chi''(\omega)$ 控制。

$\chi(z)$ 还可以用 Kubo 函数表示成

$$\chi(z) = -\beta \int_0^\infty dt e^{izt} \dot{C}(t) = \beta C(t=0) + iz \beta \int_0^\infty dt e^{izt} C(t) = \chi + iz \beta C(z) \quad (3.66)$$

其中 χ 是 $\omega \rightarrow 0$ 的静态响应函数。利用 $\overline{\delta A}(t=0) = \chi f(A)$ ，可以得到

$$\overline{\delta A}(z) = \frac{1}{iz} \left(\frac{\chi(z)}{\chi} - 1 \right) \overline{\delta A}(t=0) \quad (3.67)$$

符合式(3.64)的关联函数为

$$C(z) = -\frac{i}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'(\omega' - z)} \frac{d\omega'}{\pi} \quad (3.68)$$

另外，由式(3.62)和傅里叶变换性质 $\partial_t \rightarrow -i\omega$ ，可得

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \beta \omega C(\omega) \quad (3.69)$$

这也是涨落—耗散定理的一种形式。

3.2.3. 吸收能谱

设对系统能量施加一个时间相关的微扰（例如交变电场） $-f(t)A(t)$ ，则单位时间内系统吸收的总能量为

$$U_a = -\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \frac{df(t)}{dt} \bar{A}(t) \quad (3.70)$$

其中 τ 是观察的时间长度。对于频率为 ω 的单色谱扰动

$$f(t) = \text{Re}(f_\omega \exp(-i\omega t)) = \frac{1}{2} (f_\omega \exp(-i\omega t) + f_\omega^* \exp(i\omega t)) \quad (3.71)$$

代入式(3.70)和式(3.59)，得

$$\begin{aligned} U_a &= \frac{1}{2\tau} \int_0^\tau dt \bar{A}(t) i\omega (f_\omega \exp(-i\omega t) - f_\omega^* \exp(i\omega t)) \\ &= \frac{1}{2\tau} \int_0^\tau dt \left(\langle A \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t') f(t-t') \right) i\omega (f_\omega \exp(-i\omega t) - f_\omega^* \exp(i\omega t)) \end{aligned} \quad (3.72)$$

对于足够长的观察时间 $\tau \gg 2\pi/\omega$ ，有

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \exp(in\omega t) = \begin{cases} 1 & n=0 \\ 0 & n \neq 0 \end{cases} \quad (3.73)$$

把 $f(t-t') = \text{Re}(f_\omega \exp(\pm i\omega(t-t')))$ 代入式(3.72)，经过计算得到

$$U_a(\omega) = \frac{\omega}{2} |f_\omega|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) \sin(\omega t) \quad (3.74)$$

由线性响应式(3.60)，并记 $C(t) \equiv \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$ ，得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) \sin(\omega t) = -\beta \int_0^{\infty} dt \frac{dC(t)}{dt} \sin(\omega t) = \beta \omega \int_0^{\infty} dt C(t) \cos(\omega t) \quad (3.75)$$

所以有

$$U_a(\omega) = \frac{\beta \omega^2}{4} |f_\omega|^2 \int_0^{\infty} dt \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \cos(\omega t) \quad (3.76)$$

所以吸收能谱正比于系统在平衡态的涨落相关函数的傅立叶变换。

3.2.4. 多变量线性响应理论

一个经典多体系统未加微扰的平衡态哈密顿量为 $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ，则对应的配分函数

$$Z(H) = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (3.77)$$

对该系统的哈密顿量施加一个微扰 $H' = -\sum_j f_j A_j$ ，其中 f_j 代表第 j 个外力， A_j 是与之共轭的热力学量。定义涨落

$$\Delta A_i = A_i - \langle A_i \rangle \quad (3.78)$$

在线性响应近似下有

$$\bar{A}_i = \langle A_i \rangle + \beta \sum_j f_j \langle \delta A_i \delta A_j \rangle \quad (3.79)$$

假设微扰在 $t < 0$ 时持续，到 $t = 0$ 时突然撤消，即

$$H(t) = \begin{cases} H + H' & t < 0 \\ H & t \geq 0 \end{cases} \quad (3.80)$$

则

$$\Delta \bar{A}_i(t) = \bar{A}_i(t) - \langle A_i \rangle = \beta \sum_j f_j C_{ij}(t) \quad (3.81)$$

其中 **Kubo 函数**（弛豫函数）

$$C_{ij}(t) = \langle \delta A_i(t) \delta A_j(0) \rangle \quad (3.82)$$

动态响应函数（dynamical susceptibility） $\chi_{ij}(t)$ 与 Kubo 函数有关系

$$\Delta \bar{A}_i(t) = \sum_j \int_{-\infty}^t dt' \chi_{ij}(t-t') f_j(t') \quad (3.83)$$

对应的傅里叶变换为

$$\overline{\Delta A}(\omega) = \sum_j \chi_{ij}(\omega) f_j(\omega) \quad (3.84)$$

当微扰在 $t=0$ 时刻突然撤去时，式(3.83)成为

$$\overline{\Delta A}(t) = \sum_j f_j \int_{-\infty}^0 dt' \chi_{ij}(t-t') = \sum_j f_j \int_t^{\infty} \chi_{ij}(\tau) d\tau \quad (3.85)$$

上式对 t 求微分，得到

$$\frac{d}{dt} \overline{\Delta A}(t) = -\sum_j f_j \chi_{ij}(t) \quad (3.86)$$

与式(3.81)进行比较，得到

$$\chi_{ij}(t) = -\beta \theta(t) \dot{C}_{ij}(t) \quad (3.87)$$

其中阶跃函数

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t \leq 0 \end{cases} \quad (3.88)$$

3.2.5. 奈奎斯特 (Nyquist) 定理

考察两个变量的情形 $A_j = B$ 和 $A_j = A$ 。根据平衡态系统的时间平移不变性，有

$$\dot{C}_{BA}(t) = \langle \delta \dot{B}(t) \delta A(0) \rangle = -\langle B(t) \dot{A}(0) \rangle \quad (3.89)$$

由式(3.84)和式(3.87)，得到傅里叶变换后的形式

$$\overline{\Delta B}(\omega) = \beta f_A(\omega) \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \delta B(t) \delta \dot{A}(0) \rangle \quad (3.90)$$

现在考虑一维导体系统，每个带点粒子具有电荷 q 和质量 m 。选取两个动力学变量

$$A = q \sum_i x_i, \quad B = \dot{A} = q \sum_i \dot{x}_i = jV \quad (3.91)$$

其中 x_i 是第 i 个粒子的位置， j 是电流， V 是导体体积。外加一个时变电场 $E(t)$ ，对应的微扰哈密顿量为

$$H'(t) = -qE(t) \sum_i x_i = -E(t)A \quad (3.92)$$

根据式(3.90)，且平衡态电流为 0，可以用 j 代替 δj ，有

$$\begin{aligned} \overline{\Delta B}(\omega) &= j(\omega)V = \beta V^2 E(\omega) \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle j(t) j(0) \rangle_{E=0} \\ &= \beta q^2 E(\omega) \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \sum_{i,k} \langle \dot{x}_i(t) \dot{x}_k(0) \rangle_{E=0} \end{aligned} \quad (3.93)$$

上式与含时欧姆定律

$$j(\omega) = \sigma(\omega) E(\omega) \quad (3.94)$$

进行比较，得到关于电导率的 Green-Kubo 关系奈奎斯特定理

$$\sigma(\omega) = \beta V \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle j(t) j(0) \rangle_{E=0} \quad (3.95)$$

零频率极限 $\omega = 0$ 时得到静态电导率

$$\sigma = \beta V \int_0^\infty dt \langle j(t) j(0) \rangle_{E=0} \quad (3.96)$$