高等统计物理

王延颋

2017 年 2 月 24 日

12. 涨落—耗散定理

对于经典系统，一个动力学量 A 在非平衡过程中的系综平均

$$\bar{A}(t)=\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \mathrm{d}\mathbf{p}^N P\left(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right) A\left(t;\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right) \tag{12.1}$$

其中 $\left(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right)$ 是初始状态点，$P\left(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N\right)$ 是初始状态点的分布，t 是时间。

对于量子系统，

$$\bar{A}(t)=\sum_n w_n \left\langle \Psi_n,t\right|\hat{A}\left|\Psi_n,t\right\rangle \tag{12.2}$$

其中 $\left|\Psi_n\right\rangle$ 是系统在 $t=0$ 时刻的初始量子态，$\left|\Psi_n,t\right\rangle$ 是系统在 t 时刻的量子态，由初始态对含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_n,t\right\rangle=\hat{H}\left|\Psi_n,t\right\rangle \tag{12.3}$$

对时间进行积分决定，w_n 是初始态 $\left|\Psi_n\right\rangle$ 的权重。

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：

$$\bar{A}(t)=\left\langle A(t)\right\rangle=\left\langle A\right\rangle \tag{12.4}$$

12.1. 涨落—耗散定理

12.1.1. 涨落的时间关联函数

对于平衡体系，动力学量 A 的微观涨落为

$$\delta A(t)=A(t)-\left\langle A\right\rangle \tag{12.5}$$

定义涨落的时间关联函数

$$C(t)=\left\langle \delta A(0)\delta A(t)\right\rangle=\left\langle A(0)A(t)\right\rangle-\left\langle A\right\rangle^2 \tag{12.6}$$

对于经典系统，

$$C(t)=\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \mathrm{d}\mathbf{p}^N P(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N)\delta A(0;\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N)\delta A(t;\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N) \tag{12.7}$$

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

当$t\to 0$时，有

$$C(0)=\langle \delta A(0)\delta A(0)\rangle=\langle (\delta A)^2\rangle \tag{12.8}$$

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

$$C(t)\to\langle \delta A(0)\rangle\langle \delta A(t)\rangle \tag{12.9}$$

而$\langle \delta A\rangle=0$，所以$t\to\infty$时，$C(t)\to 0$。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

$$C(t)=\langle \delta A(0)\delta A(t)\rangle=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\mathrm{d}t_0\,\delta A(t_0)\delta A(t_0+t) \tag{12.10}$$

12.1.2. 回归假设

对系统施加一个外场 f 时，如果相应的动力学量有线性关系

$$\bar{A}(t,\lambda f)=\lambda\bar{A}(t,f) \tag{12.11}$$

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

$$\frac{\Delta\bar{A}(t)}{\Delta\bar{A}(0)}=\frac{C(t)}{C(0)} \tag{12.12}$$

其中

$$\Delta\bar{A}(t)=\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\bar{\delta}A(t) \tag{12.13}$$

$C(t)$由式(12.6)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。**

12.1.3. 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

$$\mathrm{tr}(\cdots)=\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \mathrm{d}\mathbf{p}^N(\cdots) \tag{12.14}$$

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

$$\langle A\rangle=\mathrm{tr}\left(A\exp(-\beta H)\right)/\,\mathrm{tr}\left(\exp(-\beta H)\right) \tag{12.15}$$

系统受到外界的小扰动

$$\Delta H=-fA \tag{12.16}$$

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 $t=0$ 时突然撤除，则此时系统的分布函数为

$$P(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N)\propto\exp\left(-\beta(H+\Delta H)\right) \tag{12.17}$$

相应地

$$\bar{A}(0)=\mathrm{tr}\left(A\exp\left(-\beta(H+\Delta H)\right)\right)/\,\mathrm{tr}\left(\exp\left(-\beta(H+\Delta H)\right)\right) \tag{12.18}$$

时刻 t 时的动力学系综平均

$$\bar{A}(t)=\mathrm{tr}\left(PA(t)\right)=\frac{\mathrm{tr}\left(A(t)\exp\left(-\beta(H+\Delta H)\right)\right)}{\mathrm{tr}\left(\exp\left(-\beta(H+\Delta H)\right)\right)} \tag{12.19}$$

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

上式对 ΔH 进行展开，得到

$$\begin{aligned}
\bar{A}(t) &= \frac{\operatorname{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)} \\
&= \frac{\operatorname{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)\left(1-\frac{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\beta\Delta H\right)}{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}\right)} \\
&= \frac{\operatorname{tr}\left(A(t)\exp(-\beta H)(1-\beta\Delta H+\cdots)\right)}{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}\left(1+\frac{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\beta\Delta H\right)}{\operatorname{tr}\left(\exp(-\beta H)\right)}+\cdots\right) \\
&= \langle A\rangle-\beta\left(\langle\Delta H A(t)\rangle-\langle A\rangle\langle\Delta H\rangle\right)+O\left((\beta\Delta H)^2\right)
\end{aligned} \tag{12.20}$$

将式(12.16)和式(12.5)代入上式，得到

$$\Delta\bar{A}(t)\equiv\bar{A}(t)-\langle A\rangle=\beta f\left\langle\delta A(0)\delta A(t)\right\rangle+O\left(f^2\right) \tag{12.21}$$

这就是**涨落—耗散定理**的一种形式。注意在$t=0$时有

$$\Delta\bar{A}(0)=\beta f\left\langle(\delta A)^2\right\rangle \tag{12.22}$$

上两式相除，立即得到回归假设的表达式(12.12)。

12.1.4. 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：

$$\Delta\bar{A}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi(t,t')f(t')+O\left(f^2\right) \tag{12.23}$$

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系统的相对动力学量$\Delta\bar{A}(t)$的改变量。上式是线性条件式(12.11)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

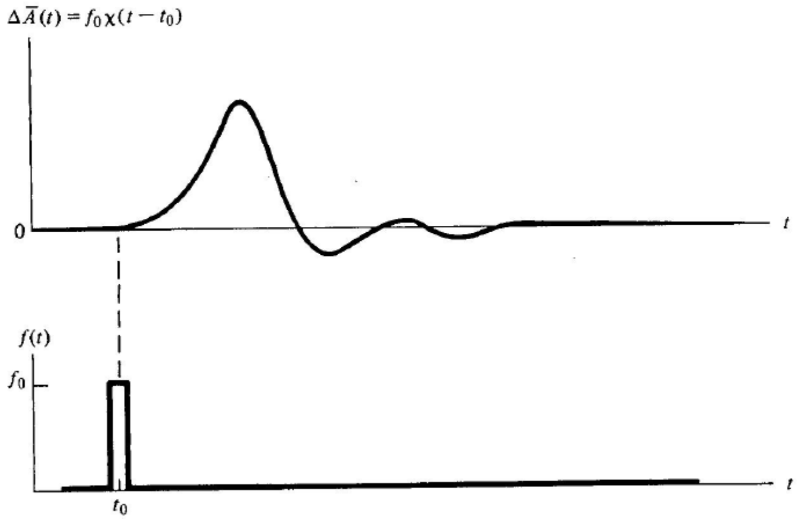
$$f(t)=f_0\delta(t-t_0) \tag{12.24}$$

则

$$\Delta\bar{A}(t)=f_0\chi(t,t_0)+O\left(f_0^2\right) \tag{12.25}$$

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）$\chi(t,t')=\chi(t-t')$只是时间差值$t-t'$的函数，与绝对时间无关；（2）因果律：当$t-t'\le 0$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

$$f(t)=\begin{cases} f & t<0 \\ 0 & t\ge 0 \end{cases} \tag{12.26}$$

代入式(12.23)，得到

$$\Delta\bar{A}(t)=f\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t'\chi(t-t')=f\int_{t}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi(t') \tag{12.27}$$

与涨落—耗散定理式(12.21)比较，得到

$$\chi(t)=\begin{cases} -\beta\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\delta A(0)\delta A(t)\rangle & t>0 \\ 0 & t<0 \end{cases} \tag{12.28}$$

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。

12.2. 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

$$U_{\mathrm{a}}=-\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t}\bar{A}(t) \tag{12.29}$$

其中τ是观察的时间长度。对于频率为ω的单色谱扰动

$$f(t)=\mathrm{Re}\left(f_\omega\exp(-i\omega t)\right)=\frac{1}{2}\left(f_\omega\exp(-i\omega t)+f_\omega^*\exp(i\omega t)\right) \tag{12.30}$$

代入式(12.29)和式(12.27)，得

$$\begin{aligned}U_{\mathrm{a}}&=\frac{1}{2\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\bar{A}(t)i\omega\left(f_\omega\exp(-i\omega t)-f_\omega^*\exp(i\omega t)\right)\\&=\frac{1}{2\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\left(\langle A\rangle+\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\chi(t')f(t-t')\right)i\omega\left(f_\omega\exp(-i\omega t)-f_\omega^*\exp(i\omega t)\right)\end{aligned} \tag{12.31}$$

对于足够长的观察时间$\tau>>2\pi/\omega$，有

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\exp(in\omega t)=\begin{cases}1 & n=0\\0 & n\neq 0\end{cases} \tag{12.32}$$

把$f(t-t')=\mathrm{Re}(f_\omega)\exp\left(\pm i\omega(t-t')\right)$代入式(12.31)，经过计算得到

$$U_a(\omega)=\frac{\omega}{2}|f_\omega|^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\chi(t)\sin(\omega t) \tag{12.33}$$

由涨落—耗散定理(12.28)，并记$C(t)\equiv\left\langle\delta A(0)\delta A(t)\right\rangle$，得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\chi(t)\sin(\omega t)=-\beta\int_0^\infty dt\frac{dC(t)}{dt}\sin(\omega t)=\beta\omega\int_0^\infty dtC(t)\cos(\omega t) \tag{12.34}$$

所以有

$$U_{\mathrm{a}}(\omega)=\frac{\beta\omega^2}{4}|f_\omega|^2\int_0^\infty\mathrm{d}t\left\langle\delta A(0)\delta A(t)\right\rangle\cos(\omega t) \tag{12.35}$$

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。