6 章

大上由人

2024 年 5 月 1 日

1 揺動散逸定理

1.1 周波数 0 の場合

前回のゼミで得た、周波数 0 の場合の揺動散逸定理の復習をする。

Thm: 揺動散逸定理

IFT を満たす確率的な系で、示量変数 X をもつ二つの熱浴と接触している。平衡状態での X のカレントの自己相関関数 $\left\langle \hat{J}(t)\hat{J}(0) \right\rangle_0$ は、t が大きくなるにつれ、急速に 0 に緩和すると仮定する。
このとき、平衡状態における揺動と、共役変数が変化したときの X のカレントの応答は、

$$\int_0^\infty dt \left\langle \hat{J}(t)\hat{J}(0) \right\rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{J} \right\rangle_0 |_{\Delta\Pi_X=0} = T\frac{\partial}{\partial \Delta P_X} \left\langle \hat{J} \right\rangle_0 |_{\Delta P_X=0} \tag{1}$$

のように書ける。ただし、$\langle \quad \rangle_0$ は平衡状態におけるアンサンブル平均を表し、$\langle \quad \rangle$ は $\Delta\Pi_X$ により駆動される非平衡定常状態でのアンサンブル平均を表す。

Prf
$o \le t \le \tau$ 間のエントロピー生成は、

$$\hat{\sigma} = \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \tag{2}$$

により書くことができる。(証明略) これと、IFT により、

$$1 = \left\langle e^{-\hat{\sigma}} \right\rangle = 1 - \left\langle \Delta\Pi_X \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle \Delta\Pi_X^2 \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t')\hat{J}(t) \right\rangle + O(\Delta\Pi_X^3) \tag{3}$$
$$\tag{4}$$

を得る。ここで、

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle_{\Delta\Pi_X} = \left\langle \hat{A} \right\rangle_0 + \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{A} \right\rangle \Big|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X + O(\Delta\Pi_X^2) \tag{5}$$

と展開できることを用いると、
中略
$\Delta\Pi_X$ の一次の項について、

$$\left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle_0 = 0 \tag{6}$$

が成り立つ。また、二次の項について、

$$\left\langle \frac{1}{2} \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t') \hat{J}(t) \right\rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle \Big|_{\Delta\Pi_X = 0} \tag{7}$$

が成り立つ。(7) 式の両辺に $\frac{1}{\tau}$ をかけ、$\tau \to \infty$ の極限を取ると、

$$\lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \frac{1}{2} \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t') \hat{J}(t) \right\rangle_0 = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle \Big|_{\Delta\Pi_X = 0} \tag{8}$$

$$= \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\infty dt'' (\tau - t'') \left\langle \hat{J}(t'') \hat{J}(0) \right\rangle_0 \tag{9}$$

$$\simeq \int_0^\infty dt \left\langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \right\rangle_0 \tag{10}$$

また、

$$\int_0^\infty dt \left\langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \right\rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{J}(0) \right\rangle_0 \Big|_{\Delta\Pi_X = 0} \tag{11}$$

が成り立つ。
$\frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} = T \frac{\partial}{\partial \Delta P_X}$ であることを用いると、

$$\int_0^\infty dt \left\langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \right\rangle_0 = T \frac{\partial}{\partial \Delta P_X} \left\langle \hat{J}(0) \right\rangle_0 \Big|_{\Delta P_X = 0} \tag{12}$$

を得る。 □

1.2　有限周波数の場合

有限周波数の場合の FDT を扱う。いま、bath1 と bath2 の示強変数が、

$$\Pi_X^2(t) = \Pi_X^1 + \epsilon \sin(\omega t) \tag{13}$$

となっているとする。このとき、エントロピー生成は以下のように書ける。

$$\hat{\sigma} = \epsilon \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \sin(\omega t) \tag{14}$$

ただし、$\delta\hat{s}$ の項は、後で無視するので消去した。
$(\because)$

bath1 について、

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial S_1}{\partial t} &= \frac{\partial S_1}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial t} && (15)\\
&= \frac{\partial S_1}{\partial X}\int \mathrm{d}V\frac{\partial x}{\partial t} && (16)\\
&= \frac{\partial S_1}{\partial X}\int \mathrm{d}\mathbf{S}\cdot(-\mathbf{j}) && (17)\\
&= \frac{\partial S_1}{\partial X} && (18)\\
& && (19)
\end{aligned}
$$

となる。両辺積分することで、

$$
\begin{aligned}
S_1(\tau) - S_1(0) &= \int_0^\tau \frac{\partial S_1}{\partial X}\mathrm{d}t && (20)\\
&= \int_0^\tau \Pi_X^1 \hat{J}(t)\mathrm{d}t && (21)
\end{aligned}
$$

bath2 についても同様にして、

$$
S_2(\tau) - S_2(0) = \int_0^\tau \Pi_X^2 \hat{J}(t)\mathrm{d}t \tag{22}
$$

を得る。
よって、

$$
\begin{aligned}
(S_1(\tau) + S_2(\tau)) - (S_1(0) + S_2(0)) &= \int_0^\tau (\Pi_X^2 - \Pi_X^1)\hat{J}(t)\mathrm{d}t && (23)\\
&= \epsilon\int_0^\tau \sin(\omega t)\hat{J}(t)\mathrm{d}t && (24)
\end{aligned}
$$

となる。 □

以下、この式を用いて、有限周波数の場合の FDT を導く。

Thm: 有限周波数の場合の FDT

IFT を満たす確率的な系で、周波数 ω による揺動と、共役変数が変化したときの X のカレントの応答は、

$$
\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left\langle (\int_0^\tau dt\hat{J}(t)sin(\omega t))^2 \right\rangle_0 = 2\lim_{\tau\to 0}\frac{\partial}{\partial \epsilon}\left\langle \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t)sin(\omega t)\right\rangle\Bigg|_{\epsilon=0} \tag{25}
$$

のように書ける。

Prf

周波数が 0 のときの証明をまねする。IFT を用いてから、ϵ について展開することで、

$$1 = \left\langle e^{-\hat{\sigma}} \right\rangle = 1 - \left\langle \epsilon \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \sin(\epsilon t) \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \epsilon^2 \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t') \hat{J}(t) \sin(\omega t') \sin(\omega t) \right\rangle + O(\epsilon^3) \tag{26}$$

(27)

を得る。ここで、

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle_\epsilon = \left\langle \hat{A} \right\rangle_0 + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\langle \hat{A} \right\rangle \bigg|_{\epsilon=0} \epsilon + O(\epsilon^2) \tag{28}$$

と展開して、上の式に代入すると、ϵ の二次の項を比較することにより、

$$\frac{1}{2} \left\langle \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t') \hat{J}(t) \sin(\omega t') \sin(\omega t) \right\rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \sin(\omega t) \right\rangle \bigg|_{\epsilon=0} \tag{29}$$

であるから、両辺 $\frac{1}{\tau}$ をかけ、$\tau \to \infty$ の極限を取ると、

$$\lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle (\int_0^\tau dt \hat{J}(t) sin(\omega t))^2 \right\rangle_0 = 2 \lim_{\tau \to 0} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\langle \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \hat{J}(t) sin(\omega t) \right\rangle \bigg|_{\epsilon=0} \tag{30}$$

を得る。 □

1.3 高次における関係

Thm: 時間積分されたカレントの高次の関係

磁場中の $\mathcal{J}$ は、以下の高次における関係を満たす:

$$\frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^+ \bigg|_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial \Delta\Pi_X^2} \left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^+ \bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \tag{31}$$

Prf

FDT を導出する途中の展開をより高次まで行うと、

$$1 = \left\langle e^{-\hat{\sigma}} \right\rangle = 1 - \left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^B \Delta\Pi_X + \frac{1}{2} \left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^B \Delta\Pi_X^2 + \frac{1}{6} \left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle^B \Delta\Pi_X^3 + O(\Delta\Pi_X^4) \tag{32}$$

$$= 1 - (\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle_0^B \Delta\Pi_X + \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^B \bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \Delta\Pi_X^2} \left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^B \bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^3) \tag{33}$$

$$+ \frac{1}{2} (\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle_0^B \Delta\Pi_X^2 + \frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X} \left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^B \bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^3) - \frac{1}{6} (\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle_0^B \Delta\Pi_X^3) + O(\Delta\Pi_X^4) \tag{34}$$

となる。ここで、$\hat{\mathcal{J}}$ は、

$$\hat{\mathcal{J}} = \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \tag{35}$$

である。同様の手順を踏むことで、B を $-B$ としたときの展開は、

$$
\begin{aligned}
1 = \left\langle e^{-\hat{\sigma}} \right\rangle &= 1 - \left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{-B} \Delta\Pi_X + \frac{1}{2}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{-B} \Delta\Pi_X^2 + \frac{1}{6}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle^{-B} \Delta\Pi_X^3 + O(\Delta\Pi_X^4) && (36)\\
&= 1 - (\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle_0^{-B} \Delta\Pi_X + \frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^2 + \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^3) && (37)\\
&+ \frac{1}{2}(\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle_0^{-B} \Delta\Pi_X^2 + \frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \Delta\Pi_X^3) + \frac{1}{6}(\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle_0^{-B} \Delta\Pi_X^3) + O(\Delta\Pi_X^4) && (38)
\end{aligned}
$$

となる。
ここで、期待値の時間反転対称性から、

$$
\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle^{B} = -\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle^{-B} \tag{39}
$$

が成り立つことを用いて、上の二式を両辺足して、$\Delta\Pi_X$ の三次の項を比較すると、

$$
\begin{aligned}
0 = &- \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} - \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0}\\
&+ \frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} + \frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} - \frac{1}{6}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle_0^{B} - \frac{1}{6}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^3 \right\rangle_0^{-B}
\end{aligned}
$$

すなわち、

$$
\frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} + \frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} + \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{-B}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \tag{40}
$$

を得る。新たに、$\langle\cdot\rangle^{+} = \frac{1}{2}(\langle\cdot\rangle^{B} + \langle\cdot\rangle^{-B})$ と定義すると、

$$
\frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\left\langle \hat{\mathcal{J}}^2 \right\rangle^{+}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \hat{\mathcal{J}} \right\rangle^{+}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \tag{41}
$$

が成り立つ。 □

　また、以下も成り立つ。

Thm: 高次元における関係 (2)

IFT を満たす系について、以下が成り立つ:

$$
2\,\frac{\partial}{\partial\Delta\Pi_X}\int_0^{\infty} \mathrm{d}t \left\langle \Delta\hat{J}(t)\Delta\hat{J}(0) \right\rangle^{+}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial\Delta\Pi_X^2}\left\langle \Delta\hat{J} \right\rangle^{+}\bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \tag{42}
$$

Prf

$\hat{J}$ を J を用いて表すことで、

$$\frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t \hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial \Delta\Pi_X^2}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t)\right\rangle^+\Bigg|_{\Delta\Pi_X=0} \tag{43}$$

が成り立つ。ここで、左辺の被積分関数について、$\Delta\hat{J} = \hat{J} - \left\langle \hat{J}\right\rangle$ として展開すると、

$$\begin{aligned}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} &= \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t(\Delta\hat{J}(t') + \hat{J}(t'))(\Delta\hat{J}(t) + \hat{J}(t))\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (44)\\ &= \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\Delta\hat{J}(t')\Delta\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (45)\\ &+ 2\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\Delta\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (46)\\ &+ \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (47)\\ & \quad (48)\end{aligned}$$

となる。ここで、第二項について、

$$\begin{aligned}2\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\Delta\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} &= 2\int_0^\tau \int_0^\tau \mathrm{d}t'\mathrm{d}tJ(t)\left\langle \Delta\hat{J}(t')\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (49)\\ &= 0 \quad (50)\end{aligned}$$

である。というのも、$\left\langle \Delta\hat{J}(t')\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} = 0$ であるからである。よって、

$$\begin{aligned}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} &= \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t(\Delta\hat{J}(t') + \hat{J}(t'))(\Delta\hat{J}(t) + \hat{J}(t))\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (51)\\ &= \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\Delta\hat{J}(t')\Delta\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (52)\\ &+ \left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t')\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \quad (53)\\ & \quad (54)\end{aligned}$$

となる。ここで、この最後の式の第二項は、$\Delta\Pi_X = 0$ となるてんで、$\Delta\Pi_X$ について微分することで 0 になるらしい。よーわからん。
したがって、

$$\frac{\partial}{\partial \Delta\Pi_X}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t' \int_0^\tau \mathrm{d}t\Delta\hat{J}(t')\Delta\hat{J}(t)\right\rangle^+\Bigg|_{\Delta\Pi_X=0} = \frac{\partial^2}{\partial \Delta\Pi_X^2}\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t\hat{J}(t)\right\rangle^+ |_{\Delta\Pi_X=0} \tag{55}$$

が成り立つ。ここで、両辺 $\frac{1}{\tau}$ をかけ、$\tau \to \infty$ の極限を取ると、前回のゼミと同様の変形をすることで、

$$2 \frac{\partial}{\partial \Delta \Pi_X} \int_0^\infty \mathrm{d}t \left\langle \Delta \hat{J}(t) \Delta \hat{J}(0) \right\rangle^+ \Big|_{\Delta \Pi_X = 0} = \frac{\partial^2}{\partial \Delta \Pi_X^2} \left\langle \Delta \hat{J} \right\rangle^+ \Big|_{\Delta \Pi_X = 0} \tag{56}$$

を得る。 □

1.4 従来の線形応答理論との違い

いろいろ書いてる。

2 Onsager の相反定理

二つの示量変数 X と Y をもつ系を考える。対応する流れをそれぞれ J_X と J_Y とする。系が四つの bath と接触しているとする。そのうち二つが、Π_X に対応するものとし、残り二つが、Π_Y に対応するものとする。このとき、一般に、もし Π_X が 0 でないならば、$\Pi_Y = 0$ であっても、$J_Y = 0$ であるとは限らない。

Def:Onsager 行列

Onsager 行列 L は、

$$L_{ij} = \frac{\partial J_i}{\partial \Pi_j}|_{\Pi_X = \Pi_Y = 0} \quad (i, j = X, Y) \tag{57}$$

で定義される。

このとき、

$$J_X = L_{XX} \Pi_X + L_{XY} \Pi_Y \tag{58}$$
$$J_Y = L_{YX} \Pi_X + L_{YY} \Pi_Y \tag{59}$$

と書ける。

Thm:Onsager の相反定理

時間反転対称性を破るような場がないとする。このとき、$Delta_Y$ に対する J_X の応答は、Δ_X に対する J_Y の応答と等しい。すなわち、

$$L_{XY} = L_{YX} \tag{60}$$

が成り立つ。

Prf

$$
\begin{aligned}
\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle &= \int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_X \int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_Y \hat{\mathcal{J}}_X P(\hat{\mathcal{J}}_X, \hat{\mathcal{J}}_Y) && (61)\\
&= \int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_X \int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_Y (\hat{\mathcal{J}}_X P(\hat{-\mathcal{J}}_X, \hat{-\mathcal{J}}_Y)) exp(\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X + \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y) && (62)\\
&= -\int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_X \int \mathrm{d}\hat{\mathcal{J}}_Y \hat{\mathcal{J}}_X P(\hat{\mathcal{J}}_X, \hat{\mathcal{J}}_Y) exp(-\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X - \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y) && (63)\\
&= -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X (-\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X - \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y)^{k-1} \right\rangle}{(k-1)!} && (64)
\end{aligned}
$$

となる。ここで、

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} &= -\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X (-\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X - \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y)^{k-1} \right\rangle}{(k-1)!} && (65)\\
&= -\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} - \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y (-\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X - \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y)^{k-2} \right\rangle}{(k-2)!} && (66)
\end{aligned}
$$

となる。$\Delta\Pi_Y$ の 0 次の項を比較することで、

$$
\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} = -\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} + \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle_0 \tag{67}
$$

を得る。整理して、

$$
2\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_Y} = \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle_0 \tag{68}
$$

を得る。同様にして、

$$
2\frac{\partial \left\langle \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle}{\partial \Delta\Pi_X} = \left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle_0 \tag{69}
$$

を得る。これらを比較することで、

$$
L_{XY} = L_{YX} \tag{70}
$$

を得る。 □

Thm: 時間反転対称性を破る場があるときの Onsager の相反定理

例えば、磁場中の系を考えると、Onsager の相反定理は以下のように拡張される:

$$
L_{XY}(B) = L_{YX}(-B) \tag{71}
$$

Prf

磁場が時間反転対称性を破ることを考えると、DFT は、

$$
P(\hat{\mathcal{J}}_X, \hat{\mathcal{J}}_Y; B) = P(-\hat{\mathcal{J}}_X, -\hat{\mathcal{J}}_Y; -B) exp(\hat{\mathcal{J}}_X \Delta\Pi_X + \hat{\mathcal{J}}_Y \Delta\Pi_Y) \tag{72}
$$

となる。このとき、

$$L_{XY}(B) + L_{XY}(-B) = \frac{1}{\tau}\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle_0^{-B} \tag{73}$$

となる。また、

$$L_{XY}(-B) + L_{YX}(-B) = \frac{1}{\tau}\left\langle \hat{\mathcal{J}}_X \hat{\mathcal{J}}_Y \right\rangle_0^{-B} \tag{74}$$

となる。