线性响应关系整理

squid

2022 年 12 月 7 日

1 基本函数定义：$\tilde{\chi}(t)$ 与 $\chi(\omega)$

设微扰哈密顿量为

$$H_1(t) = -a(t)A, \tag{1}$$

线性响应函数定义为

$$\langle B(t)\rangle_a = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t,t')\,a(t')\,dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}_{BA}(t-t')\,a(t')\,dt', \tag{2}$$

其中考虑了近平衡态下响应函数的时间平移不变性。响应函数具有因果性，仅在 $t > t'$ 时不为零。

广义极化率定义为线性响应函数的傅里叶变换，但由于收敛性的考虑，通常可以先将其定义在复平面的上半平面上

$$\chi(z) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)e^{izt}dt, \quad Imz > 0. \tag{3}$$

虚部无穷小时就定义了广义极化率

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\chi(\omega+i\epsilon) = \int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)e^{i\omega t}e^{-\epsilon t}dt, \quad \epsilon > 0. \tag{4}$$

广义极化率的实部和虚部分别记为 $\chi'(\omega)$ 和 $\chi''(\omega)$，它们等于

$$\chi'(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)\cos\omega t e^{-\epsilon t}dt, \tag{5}$$

$$\chi''(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_0^{\infty} \tilde{\chi}(t)\sin\omega t e^{-\epsilon t}dt. \tag{6}$$

定义

$$\tilde{\chi}'(t) = \frac{1}{2}[\tilde{\chi}(t)+\tilde{\chi}(-t)], \tag{7}$$

$$\tilde{\chi}''(t) = \frac{1}{2i}[\tilde{\chi}(t)-\tilde{\chi}(-t)], \tag{8}$$

则 $\chi'(\omega)$ 和 $\chi''(\omega)$ 可以表示为

$$\chi'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}'(t)e^{i\omega t}dt, \tag{9}$$

$$\chi''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\chi}''(t)e^{i\omega t}dt. \tag{10}$$

响应函数也可以用 $\tilde{\chi}'(t)$ 和 $\tilde{\chi}''(t)$ 表示为

$$\tilde{\chi}(t) = 2\Theta(t)\tilde{\chi}'(t) = 2i\Theta(t)\tilde{\chi}''(t). \tag{11}$$

2 基本函数定义：$\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$ 与 $S(\boldsymbol{q},\omega)$

平衡关联函数 $\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)$ 定义为

$$\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)=\tilde{C}_{A_iA_j}\left(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t'\right)=\left\langle A_i(\boldsymbol{r},t)A_j\left(\boldsymbol{r}',t'\right)\right\rangle=\left\langle A_i\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}',t\right)A_j\left(\boldsymbol{r}',0\right)\right\rangle, \tag{12}$$

其中考虑了空间平移不变性。对 $\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'$ 均作傅里叶变换，利用 $V^{-1}\int d\boldsymbol{r}'=1$ 得到

$$\int\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}=\frac{1}{V}\left\langle A_i(\boldsymbol{q},t)A_j(-\boldsymbol{q},0)\right\rangle, \tag{13}$$

其中

$$A(\boldsymbol{q},t)=\int A(\boldsymbol{r},t)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}. \tag{14}$$

进一步对时间作傅里叶变换得到 $C_{A_iA_j}(\boldsymbol{q},\omega)$

$$C_{A_iA_j}(\boldsymbol{q},\omega)=\int d\boldsymbol{r}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{i\omega t}\tilde{C}_{A_iA_j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{V}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle A_i(\boldsymbol{q},t)A_j(-\boldsymbol{q},0)\right\rangle e^{i\omega t}dt. \tag{15}$$

考查平面波 $|\boldsymbol{k}\rangle\to|\boldsymbol{k}'\rangle$ 的非弹性散射，系统的变化相应记为 $|\lambda\rangle\to|\lambda'\rangle$。设辐射相互作用为 $A(\boldsymbol{r})$，则由费米黄金法则，该过程的速率为

$$W_{(\boldsymbol{k}',\lambda'),(\boldsymbol{k},\lambda)}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle\right|^2\delta\left(\hbar\omega+\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'}\right). \tag{16}$$

设 p_λ 是系统初态为 $|\lambda\rangle$ 的概率，平面波从 $|\boldsymbol{k}\rangle\to|\boldsymbol{k}'\rangle$ 的总速率为

$$W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\lambda,\lambda'}p_\lambda\left|\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle\right|^2\delta\left(\hbar\omega+\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'}\right). \tag{17}$$

定义动力学结构因子

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=\hbar^2W_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}=2\pi\sum_{\lambda,\lambda'}p_\lambda\left|\langle\lambda'|A(-\boldsymbol{q})|\lambda\rangle\right|^2\delta\left(\omega+\frac{\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'}}{\hbar}\right). \tag{18}$$

$S(\boldsymbol{q},\omega)$ 可以化简为关联函数积分的形式，与 $C_{AA}(\boldsymbol{q},\omega)$ 存在关系

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle e^{i\omega t}dt=VC_{AA}(\boldsymbol{q},\omega). \tag{19}$$

时间平移不变的关联函数具有如下性质

$$\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle=\langle A(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},-t)\rangle, \tag{20}$$

$$\langle\dot{A}(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},t)\rangle=-\langle A(\boldsymbol{q},0)\dot{A}(-\boldsymbol{q},t)\rangle. \tag{21}$$

另一方面直接从定义可以证明

$$\langle A(\boldsymbol{q},t)A(-\boldsymbol{q},0)\rangle^*=\langle A(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},t)\rangle. \tag{22}$$

这些性质可以证明动力学结构因子是一个实数

$$S^*(\boldsymbol{q},\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},t)\rangle e^{-i\omega t}dt=\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},-t)\rangle e^{-i\omega(-t)}d(-t)=S(\boldsymbol{q},\omega). \tag{23}$$

对于平衡分布是正则分布的情形，由定义可以直接证明 Kubo-Martin-Schwinger 关系

$$\langle A(\boldsymbol{q},0)A(-\boldsymbol{q},t)\rangle=\langle A(-\boldsymbol{q},t-i\hbar\beta)A(\boldsymbol{q},0)\rangle. \tag{24}$$

由此还能进一步得到细致平衡关系

$$S(\boldsymbol{q},\omega)=S(-\boldsymbol{q},-\omega)e^{\beta\hbar\omega}. \tag{25}$$

3 线性响应，正则关联函数，弛豫函数

利用密度算符的一阶微扰可以得到线性响应函数的 Kubo 公式

$$\tilde{\chi}_{BA}(t)=\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle[B(t),A]\rangle. \tag{26}$$

本征函数展开后，Kubo 公式可以写为

$$\tilde{\chi}_{BA}(t)=\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\sum_{n,q}\Pi_n\left(B_{nq}A_{qn}e^{i\omega_{nq}t}-A_{nq}B_{qn}e^{i\omega_{qn}t}\right)=\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\sum_{n,q}\left(\Pi_n-\Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}e^{i\omega_{nq}t}. \tag{27}$$

其中 $\Pi_n=\langle\phi_n|\rho_0|\phi_n\rangle$ 是 $|\phi_n\rangle$ 的平衡占据数。

作傅里叶变化，可以得到广义极化率和 $\chi(z)$ 的本征函数展开

$$\chi_{BA}(\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n-\Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}\lim_{\epsilon\to0^+}\frac{1}{\omega_{qn}-\omega-i\epsilon}, \tag{28}$$

$$\chi_{BA}(z)=\frac{1}{\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n-\Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}\frac{1}{\omega_{qn}-z}. \tag{29}$$

定义谱函数

$$\xi_{BA}(\omega)=\frac{\pi}{\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n-\Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}\delta\left(\omega_{qn}-\omega\right), \tag{30}$$

作傅里叶逆变换可得

$$\tilde{\xi}_{BA}(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\xi_{BA}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega=\frac{1}{2\hbar}\langle[B(t),A]\rangle. \tag{31}$$

于是线性响应函数可以写为

$$\tilde{\chi}_{BA}(t)=2i\Theta(t)\tilde{\xi}_{BA}(t). \tag{32}$$

定义正则关联函数为

$$\tilde{K}_{BA}(t)=\frac{1}{\beta}\int_0^{\beta}\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda, \tag{33}$$

其中 $A(-i\hbar\lambda)=e^{\lambda H_0}Ae^{-\lambda H_0}$。此时对于正则系综，线性响应函数可以写为更简单的形式

$$\tilde{\chi}_{BA}(t)=\Theta(t)\int_0^{\beta}\left\langle e^{\lambda H_0}\dot{A}e^{-\lambda H_0}B(t)\right\rangle d\lambda=\beta\Theta(t)\tilde{K}_{B\dot{A}}(t). \tag{34}$$

在弛豫现象中，微扰可以设为

$$a(t)=ae^{\eta t}\Theta(-t),\quad \eta>0. \tag{35}$$

对观测量 B 的影响为

$$\delta\langle B(t)\rangle_a=a\int_{-\infty}^{\infty}e^{\eta t'}\Theta\left(-t'\right)\tilde{\chi}_{BA}\left(t-t'\right)dt'=ae^{\eta t}\int_t^{\infty}\tilde{\chi}_{BA}\left(t'\right)e^{-\eta t'}dt'=a\int_t^{\infty}\tilde{\chi}_{BA}\left(t'\right)dt'. \tag{36}$$

$t\geq0$ 时，利用 (34) 式

$$\delta\langle B(t\geq0)\rangle_a=a\chi_{BA}(\omega=0)+a\int_0^{\beta}\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda-a\int_0^{\beta}\langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle d\lambda, \tag{37}$$

其中 $\chi_{BA}(\omega=0)$ 也可以通过 (34) 式化为

$$\chi_{BA}(\omega=0)=-\lim_{\epsilon\to0^+}\int_0^{\infty}dte^{-\epsilon t}\int_0^{\beta}\langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(t)\rangle d\lambda. \tag{38}$$

分布积分得到

$$\chi_{BA}(\omega=0)=\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle d\lambda-\lim_{\epsilon\to 0^+}\epsilon\int_0^\infty dte^{-\epsilon t}\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda. \tag{39}$$

第二部分积分中本征函数展开后有很多振荡项，舍弃这些振荡项，积分写为

$$\lim_{\epsilon\to 0+}\epsilon\int_0^\infty dte^{-\epsilon t}\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda=\beta\left\langle A^0B^0\right\rangle, \tag{40}$$

其中算符 A^0 和 B^0 是仅保留对角元为原算符对角元，其余矩阵元为零的算符。此时 $\chi_{BA}(\omega=0)$ 便可化简为

$$\chi_{BA}(\omega=0)=\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle d\lambda-\beta\left\langle A^0B^0\right\rangle. \tag{41}$$

定义正则关联函数 $\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t)$

$$\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t)=\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda-\left\langle A^0B^0\right\rangle. \tag{42}$$

则 $\chi_{BA}(\omega=0)$ 写为

$$\chi_{BA}(\omega=0)=\beta\tilde{K}_{B-B^o,A-A^o}(t=0). \tag{43}$$

此时 (37) 式可写为

$$\delta\langle B(t\geq 0)\rangle_a=a\int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle d\lambda-a\beta\left\langle A^0B^0\right\rangle=a\beta\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t). \tag{44}$$

定义弛豫函数

$$\Phi_{BA}(t)=\beta\tilde{K}_{B-B^0,A-A^0}(t),\quad t\geq 0, \tag{45}$$

于是从 B 的响应可得

$$\Phi_{BA}(t)=\int_t^\infty \tilde{\chi}_{BA}(t')\,dt',\quad \tilde{\chi}_{BA}(t)=-\frac{d}{dt}\Phi_{BA}(t),\quad t\geq 0. \tag{46}$$

4 谱表示

由于

$$\chi(z)=2\int_0^\infty dte^{izt}\int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi}\chi'(\omega)e^{-i\omega t}=2i\int_0^\infty dte^{izt}\int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi}\chi''(\omega)e^{-i\omega t},\quad Imz>0, \tag{47}$$

$\chi(z)$ 可以表示为 $\chi'(\omega)$ 和 $\chi''(\omega)$ 积分的形式

$$\chi(z)=\frac{1}{i\pi}\int_{-\infty}^\infty \frac{\chi'(\omega)}{\omega-z}d\omega=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^\infty \frac{\chi''(\omega)}{\omega-z}d\omega. \tag{48}$$

虚部无穷小时，这对应着

$$\chi(\omega+i\epsilon)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^\infty \frac{\chi''(\omega')}{\omega'-(\omega+i\epsilon)}d\omega', \tag{49}$$

$$\chi(\omega+i\epsilon)=\frac{1}{i\pi}\int_{-\infty}^\infty \frac{\chi'(\omega')}{\omega'-(\omega+i\epsilon)}d\omega'. \tag{50}$$

由此取实部和虚部可以导出 Kramers-Kronig 关系

$$\chi'(\omega)=\frac{1}{\pi}\,\mathrm{vp}\int_{-\infty}^\infty \frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega}d\omega', \tag{51}$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \tag{52}$$

而由 $\chi(z)$ 的本征函数展开式还可以写出其另一个谱表示

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_{BA}(\omega)}{\omega - z} d\omega. \tag{53}$$

这里 z 可以是复平面上除了实轴上的点。虚部无穷小时

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \to 0^+} \int \frac{\xi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega'. \tag{54}$$

从上半平面或下半平面趋于始终会给出不同结果，差等于

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \chi_{BA}(\omega + i\epsilon) - \lim_{\epsilon \to 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = 2i\xi_{BA}(\omega). \tag{55}$$

考虑到 $\chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = \chi^*_{AB}(\omega + i\epsilon) = \lim_{\epsilon \to 0^+} \chi_{BA}(\omega - i\epsilon) = \chi^*_{AB}(\omega)$，(55) 式表明

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{1}{2i} \left[\chi_{BA}(\omega) - \chi^*_{AB}(\omega) \right]. \tag{56}$$

于是

$$\xi_{AA}(\omega) = \Im m \chi_{AA}(\omega) = \chi''_{AA}(\omega). \tag{57}$$

5 对称性

从时间平移不变性

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle = -\frac{1}{2\hbar} \langle [A(-t), B] \rangle, \tag{58}$$

可以得到谱函数在时域和频域中的如下对称性

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{AB}(-t), \quad \xi_{BA}(\omega) = -\xi_{AB}(-\omega). \tag{59}$$

从共轭关系

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle^* = -\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A] \rangle, \tag{60}$$

可以得到谱函数在时域和频域中的如下对称性

$$\tilde{\xi}^*_{BA}(t) = -\tilde{\xi}_{BA}(t), \quad \xi^*_{BA}(\omega) = -\xi_{BA}(-\omega) = \xi_{AB}(\omega). \tag{61}$$

考虑时间反演对称时，相应可以有

$$\tilde{\xi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\xi}_{AB}(t), \quad \xi_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \xi_{AB}(\omega), \tag{62}$$

其中 $\epsilon_A, \epsilon_B = \pm 1$ 反映的是观测量 A, B 在时间反演对称下的性质

$$\tau A(t) \tau^\dagger = \epsilon_A A(-t), \quad \tau B(t) \tau^\dagger = \epsilon_B B(-t). \tag{63}$$

由 (62) 式可以得到昂萨格倒易关系

$$\tilde{\chi}_{BA}(t) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t), \quad \chi_{BA}(\omega) = \epsilon_A \epsilon_B \chi_{AB}(\omega). \tag{64}$$

有磁场时，磁场需反向，倒易关系写为

$$\tilde{\chi}_{BA}(t, \boldsymbol{H}) = \epsilon_A \epsilon_B \tilde{\chi}_{AB}(t, -\boldsymbol{H}), \quad \chi_{BA}(\omega, \boldsymbol{H}) = \epsilon_A \epsilon_B \chi_{AB}(\omega, -\boldsymbol{H}). \tag{65}$$

6 涨落耗散定理

耗散是能量的单向输运，对于 (1) 式的微扰，假设 $a(t) = a\cos\omega t$，能量耗散功率为

$$\frac{dW}{dt} = a(t)\frac{d\langle A(t)\rangle_a}{dt} = a^2\omega\cos\omega t\left[-\chi'(\omega)\sin\omega t + \chi''(\omega)\cos\omega t\right]. \tag{66}$$

一个周期的平均正比于广义极化率的虚部

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{2}a^2\omega\chi''(\omega). \tag{67}$$

定义对称关联函数

$$\tilde{S}_{BA}(t) = \frac{1}{2}\left\langle\{A, B(t)\}_+\right\rangle, \tag{68}$$

用本征函数展开，作傅里叶变换后有

$$S_{BA}(\omega) = \pi\sum_{n,q}\left(\Pi_n + \Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}\delta\left(\omega_{qn} - \omega\right). \tag{69}$$

而正则关联函数 $\tilde{K}_{BA}(t)$ 用本征函数展开为

$$\tilde{K}_{BA}(t) = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta\left\langle e^{\lambda H_0}Ae^{-\lambda H_0}B(t)\right\rangle d\lambda = \frac{1}{\beta\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n - \Pi_q\right)\frac{B_{nq}A_{qn}}{\omega_{qn}}e^{i\omega_{nq}t}, \tag{70}$$

作傅里叶变换得到

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{\beta\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n - \Pi_q\right)\frac{B_{nq}A_{qn}}{\omega_{qn}}\delta\left(\omega_{qn} - \omega\right). \tag{71}$$

考虑到

$$\Pi_n - \Pi_q = \left(\Pi_n + \Pi_q\right)\frac{\Pi_n - \Pi_q}{\Pi_n + \Pi_q} = \left(\Pi_n + \Pi_q\right)\frac{1 - e^{-\beta\left(\varepsilon_q - \varepsilon_n\right)}}{1 + e^{-\beta\left(\varepsilon_q - \varepsilon_n\right)}}, \tag{72}$$

可以得到 $S_{BA}(\omega)$ 和 $K_{BA}(\omega)$ 的关系

$$S_{BA}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}K_{BA}(\omega). \tag{73}$$

另一方面，由 $\xi_{BA}(\omega)$ 的本征函数展开式

$$\xi_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_{n,q}\left(\Pi_n - \Pi_q\right)B_{nq}A_{qn}\delta\left(\omega_{qn} - \omega\right), \tag{74}$$

$S_{BA}(\omega)$ 和 $K_{BA}(\omega)$ 可以表示为

$$S_{BA}(\omega) = \hbar\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\xi_{BA}(\omega), \tag{75}$$

$$K_{BA}(\omega) = \frac{2}{\beta\omega}\xi_{BA}(\omega). \tag{76}$$

由 (57) 式 $\xi_{AA}(\omega) = \chi''_{AA}(\omega)$, 于是广义极化率的虚部可以用关联函数表达出来

$$\chi''_{AA}(\omega) = \left(\hbar\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{S}_{AA}(t)e^{i\omega t}dt, \tag{77}$$

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{K}_{AA}(t)e^{i\omega t}dt. \tag{78}$$

在 $\beta\hbar\omega \to 0$ 的极限下，$\tilde{S}_{AA}(t), \tilde{K}_{AA}(t), \tilde{C}_{AA}(t)$ 是相等的，故

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle A(t)A\rangle e^{i\omega t}dt. \tag{79}$$

这个式子表明系统的耗散可以和平衡态涨落联系起来。

7 求和规则

由 $\chi_{AA}(z)$ 的谱表示

$$\chi_{AA}(z)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega-z}d\omega,\quad Imz\neq 0, \tag{80}$$

展开可得

$$\chi_{AA}(z)=-\frac{1}{z}\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega\frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega}d\omega-\frac{1}{z^2}\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2\frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega}d\omega-\cdots \tag{81}$$

利用涨落耗散定理 (78) 式，不同阶的展开可以写为

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n\frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega}d\omega=\frac{\beta}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n K_{AA}(\omega)d\omega,\quad n\geq 0. \tag{82}$$

由傅里叶变换的性质

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n K_{AA}(\omega)d\omega=\left(i\frac{d}{dt}\right)^n\tilde{K}_{AA}(t)\bigg|_{t=0},\quad n\geq 0. \tag{83}$$

于是

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^n\frac{\chi''_{AA}(\omega)}{\omega}d\omega=\beta\left(i\frac{d}{dt}\right)^n\tilde{K}_{AA}(t)\bigg|_{t=0},\quad n\geq 0. \tag{84}$$

由定义可知，$\chi''_{AA}(\omega)$ 是 ω 的奇函数, 故取 $n=2p$ of，(84) 式写为

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^{2p-1}\chi''_{AA}(\omega)d\omega=\beta\left\langle\left[A^{(p)}\right]^2\right\rangle,\quad p\geq 0, \tag{85}$$

其中 $A^{(p)}$ 表示 $A(t)$ 的 p 阶时间导数，计算过程中利用了平衡态时间平移不变带来的

$$\langle\dot{A}B\rangle=-\langle A\dot{B}\rangle. \tag{86}$$