統計力学II

線形応答

- 平衡　$M = \xi H$
- 非平衡 (定常状態)　$I = \sigma E$
- 熱伝導　$I_H = k_B \Delta T$

変移を $X(t)$, 力を $F(t)$ とすると

$$X(t) = \chi_\infty F(t) + \int_{-\infty}^{t} \Phi(t-t')F(t')dt'$$

ここで $\int_{-\infty}^{t} \Phi(t-t')F(t')dt'$ は遅れての応答をあらわす項である。
いろいろな力に対する応答を見てみる

1. $F(t) = F_0 \delta(t-t_0)$ の場合

$$\begin{aligned} X(t) &= \chi_\infty F_0 \delta(t-t_0) + F_0 \int_{-\infty}^{t} \Phi(t-t')\delta(t'-t_0)dt' \\ &= \chi_\infty F_0 \delta(t-t_0) + F_0 \Phi(t-t_0) \qquad\qquad (t > t_0) \end{aligned}$$

2. $F(t) = F_0 \theta(t_0 - t)$ の場合

$$\begin{aligned} X(t) &= \chi_\infty F_0 \theta(t_0-t) + F_0 \int_{-\infty}^{t} \Phi(t-t')\theta(t_0-t')dt' \\ &= \chi_\infty F_0 \theta(t_0-t) + F_0 \int_{t-t_o}^{\infty} \Phi(s)\theta(s+t_0-t)ds \end{aligned}$$

ここで

$$\Psi(t) = \begin{cases} \int_t^\infty \Phi(s)ds & (t>0) \\ \chi_\infty + \int_0^\infty \Phi(s)ds & (t<0) \end{cases}$$

とすると

$$X(t) = F_0 \Psi(t-t_0)$$

3. $F(t) = F_0 e^{-i\omega t}$ の場合

$$\begin{aligned} X(t) &= \chi_\infty F_0 e^{-i\omega t} + F_0 \int_{-\infty}^{t} \Phi(t-t')e^{-i\omega t'}dt' \\ &= F_0 e^{-i\omega t}\left(\chi_\infty + \int_0^\infty e^{i\omega s}\Phi(s)ds\right) \\ &= F_0 \chi(\omega) e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

ここで $\frac{d\Psi}{dt} = -\Phi(t)\theta(t)$ より

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + i\omega \int_0^\infty e^{i\omega s}\Psi(s)ds + \Psi(0_+)$$

$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ とすると

$$\begin{aligned}
\chi'(\omega) &= \chi_\infty + \int_0^\infty \cos(\omega s)\Phi(s)ds \\
&= \chi_\infty - \omega \int_0^\infty \sin(\omega s)\Psi(s)ds + \Psi(0_+) \\
\chi''(\omega) &= \int_0^\infty \sin(\omega s)\Phi(s)ds \\
&= \omega \int_0^\infty \cos(\omega s)\Psi(s)ds
\end{aligned}$$

仕事を $dW = F(t)dX(t)$ とする

$$\begin{aligned}
F(t) &= F_0 \cos(\omega t) = Re(F_0 e^{-i\omega t}) \\
X(t) &= Re(\chi(\omega)F_0 e^{-i\omega t}) \\
&= F_0 Re[(\chi' + i\chi'')(\cos\omega t + i\sin\omega t)] \\
&= F_o(\chi'\cos\omega t - \chi''\sin\omega t) \\
P &= \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} F(s)\frac{dX}{ds}ds = -\frac{\omega F_o^2}{2}\chi''(\omega)
\end{aligned}$$

また流れ $J = F_0\chi_J(\omega)e^{-i\omega t}$ を用いると

$$\begin{aligned}
P &= \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} F(t)J(t)dt \\
&= \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} F_0\cos(\omega t)Re[(\chi_J'(\omega) + i\chi_J''(\omega))\,F_0 e^{-i\omega t}]dt \\
&= \frac{F_0^2}{2}\chi'(\omega)
\end{aligned}$$

クラマーズクルーニッヒの関係

$$\int_C \frac{dz'}{2\pi i}\frac{\chi(z)}{z'-z} = \begin{cases} \chi(z) & (Im(z) > 0) \\ 0 & (Im(z) < 0) \end{cases}$$

より

$$\begin{aligned}
\chi(\omega) &= P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{\pi i}\frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega'} \\
\chi'(\omega) &= P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega'} \\
\chi''(\omega) &= -P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi'(\omega)}{\omega - \omega'}
\end{aligned}$$