統計力学II

コールコールプロット

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

$$\begin{cases} \Psi(t) & = (\chi_{eq} - \chi_\infty)e^{-t/\tau} \\ \Phi(t) & = (\chi_{eq} - \chi_\infty)\frac{1}{\tau}e^{-t/\tau} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \chi_\infty + \int_0^\infty \frac{\chi_{eq} - \chi_\infty}{\tau}e^{-s/\tau}e^{i\omega s} \\ &= \chi_\infty + (\chi_{eq} - \chi_\infty)\frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi_\infty + (\chi_{eq} - \chi_\infty)\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \chi''(\omega) &= (\chi_{eq} - \chi_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

$$\to (\chi' - \frac{\chi_{eq} + \chi_\infty}{2})^2 + (\chi'')^2 = (\frac{\chi_{eq} - \chi_\infty}{2})^2$$

Fluctuation dissipation theorem

熱平衡系では $\chi = \frac{\langle M^2\rangle - \langle M\rangle^2}{k_B T}$ が成り立つ ($kirkwood$ 関係)
輸送現象における関係を調べる。力を $F(t) = F(\omega)e^{-i\omega t}$ とすると

$$X(\omega) = \chi(\omega)F(\omega)$$

$F(t) = F_0\theta(-t)$ とすると $\theta(t) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\epsilon}d\omega$ より

$$F(t) = F_0\theta(-t) = \frac{iF_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\epsilon}d\omega$$

$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\omega + i\epsilon} = \frac{P}{\omega} - i\pi\delta\omega$ より

$$X(t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\chi(\omega)F(\omega)e^{-i\omega t}d\omega = \frac{iF_0}{2\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi(\omega)e^{i\omega t}}{\omega}d\omega + \frac{\chi(0)}{2}F_0$$

$t > 0$ で $X(t) = R(t) \equiv \langle X(0)X(t)\rangle$ と同じ振る舞いをする $X(0) = F_0\chi_{eq}, \langle X(0)^2\rangle = k_B T\chi_{eq}, R(t) = R(-t)$ とする

$$\begin{aligned} R(t) &= k_B T[\frac{X(t)}{F_0} + \frac{X(-t)}{F_0} - \chi_{eq}] \\ &= k_B T\frac{i}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi\omega}{\omega}\cos\omega t d\omega \end{aligned}$$

ここで $R(t)$ のフーリエ変換を以下のように定義する。

$$\begin{cases} R(t) & = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} G(\omega) \\ G(\omega) & = \int_{-\infty}^{\infty} dt' R(t') e^{i\omega t'} \end{cases}$$

$R(t) = R^*(t)$ を踏まえると

$$R(t) = [R(t) + R^*(t)]/2 = \frac{i}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(\chi(\omega) - \chi^*(\omega))(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})}{2\omega}$$

$$G(\omega) = ik_B T \left[\frac{\chi(\omega) - \chi^*(\omega)}{\omega}\right] = k_B T \frac{2}{\omega} Im[\chi(\omega)]$$

なお $R(0)$ は

$$R(0) = k_B T \frac{i}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi\omega}{\omega} d\omega = k_B T \chi(0)$$

より $\langle \chi^2 \rangle = k_B T \chi_e q$ と計算できる。

Kubo formula

状態の確率は熱平衡のとき $P_e q \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}$ で計算できる。このとき密度行列は

$$\rho = \sum_s |s\rangle P(s) \langle s| \quad (P(s) = \langle s| e^{-\beta\mathcal{H}} |\rangle)$$

また

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |s\rangle = \mathcal{H} |s\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle s| = \langle s| \mathcal{H}$$

より

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$$

ハミルトニアンに小さな摂動を加えて $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t)$ とすると分布関数も摂動し $\rho = \rho_0 + \rho'$ となる。このとき時間変化は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 + \rho') &= [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t), \rho_0 + \rho'] \\ &= [\mathcal{H}_0, \rho_0] + [\mathcal{H}_0, \rho'] + [\mathcal{H}'(t), \rho_0] + [\mathcal{H}'(t), \rho'] \\ &\approx [\mathcal{H}_0, \rho_0] + [\mathcal{H}_0, \rho'] + [\mathcal{H}'(t), \rho_0] \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_0 &= [\mathcal{H}_0, \rho_0] \end{aligned}$$

より

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho' = [\mathcal{H}_0, \rho'] + [\mathcal{H}'(t), \rho_0]$$

よって

$$\rho' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} e^{-i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} [\mathcal{H}', \rho_0] e^{i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} dt'$$

$\mathcal{H}'(t) = -Ae^{-i\omega t}$とする。この摂動項 A を動かし、物理量 B の応答を求める。
(ただし $\langle B\rangle_{eq} = \langle B\rangle_0 = 0$ とする)

$$\langle B(t)\rangle = Tr\rho'(t)B = -\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} e^{-i\omega t'} Tr e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t)/\hbar}[A,\rho_0]e^{i\mathcal{H}_0(t'-t)/\hbar}Bdt'/Z$$

s=t-t' とすると

$$\langle B(t)\rangle = \chi_{AB}(\omega)e^{-i\omega t} = -\frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{\infty} e^{i\omega(t+s)} Tr e^{-i\mathcal{H}_0 s/\hbar}[A,\rho_0]e^{i\mathcal{H}_0 s/\hbar}Bdt'/Z$$

より

$$\chi_{AB}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{\infty} e^{i\omega s} Tr e^{-i\mathcal{H}_0 s/\hbar}[A,\rho_0]e^{i\mathcal{H}_0 s/\hbar}Bds/Z$$

ここで $B(S) = e^{i\mathcal{H}_0 s/\hbar}Be^{-i\mathcal{H}_0 s/\hbar}, \langle[A,B(s)]\rangle_0 = Tr[A, e^{-\beta\mathcal{H}_0}B(s)]$ とすると

$$\chi_{AB}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{\infty} e^{i\omega s}\langle[A,B(s)]\rangle_0$$

$A(-i\hbar\lambda) = e^{\lambda\mathcal{H}_0}Ae^{-\lambda\mathcal{H}_0}, \dot{A} = \frac{1}{i\hbar}[A,\mathcal{H}_0]$ とすると

$$-\frac{1}{i\hbar}[A, e^{-\beta\mathcal{H}_0}] = e^{-\beta\mathcal{H}_0}\int_{0}^{\beta} d\lambda e^{\lambda\mathcal{H}_0}Ae^{-\lambda\mathcal{H}_0}$$

より

$$\begin{aligned}
\chi_{AB}(\omega) &= \int_{0}^{\infty} e^{i\omega s}\int_{0}^{\beta} d\lambda\langle\dot{A}(-i\hbar\lambda)B(s)\rangle \\
&= -\int_{0}^{\infty} e^{i\omega s}\int_{0}^{\beta} d\lambda\langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(s)\rangle \\
&= i\omega\int_{0}^{\infty} e^{i\omega s}\int_{0}^{\beta} d\lambda\langle A(-i\hbar\lambda)B(s)\rangle - e^{i\omega s}\int_{0}^{\beta} d\lambda\langle A(-i\hbar\lambda)B(s)\rangle]_0^\infty \\
&= i\omega\int_{0}^{\infty} e^{i\omega s}\int_{0}^{\beta} d\lambda\langle A(-i\hbar\lambda)B(s)\rangle + \beta\langle A;B\rangle
\end{aligned}$$

(ここでカノニカル相関関数 $\langle A;B\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda A(-i\hbar\lambda)Be^{-\beta\mathcal{H}_0}/Z = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda\mathcal{H}_0}Ae^{-\lambda\mathcal{H}_0}Be^{-\beta\mathcal{H}_0}$)