浅谈涨落耗散定理

童心海*
物理系，东京大学*

(Dated: March 11, 2024)

Contents

I. 引言 2

II. 基础知识回顾 3

III. 涨落耗散定理：理论 7

IV. 涨落耗散定理：应用 13

V. 习题：自由能谱理论 18

VI. 总结，致谢与后记 21

Appendix 22

A. 涨落耗散定理的极简史 22

References 23

*xinhai@iis.u-tokyo.ac.jp

I 引言

本讲义是我于2024年3月在参加武汉大学同学们所组织讨论班的发言稿。很高兴有幸参与这个讨论班，更高兴看到这个讨论班是以统计物理为主题的。我本科时就痴迷于统计物理，但是可惜很难得到有关前沿科研的指点。可能现在武汉大学的同学也有这样的困境。我本人的一点力量谈不上缓解这样的困难，但是我相信是有一定意义的。

“为什么要选择介绍涨落耗散定理？”相信有的同学会有这样的疑问。我了解到，这个讨论班主要探讨理论物理特别是统计物理前沿的内容，并且同学们都具备基本的统计物理基础。但是所谓“前沿”，就会有一个问题，如果是拿着综述或者论文念，很难照顾到大家的兴趣。如果退一步，照着专著或者教材抄，那就很难说是前沿的。因为已经能被整理到教材上的东西，那不是很成熟了吗，还能说是在前沿工作中会用到吗？或许是会用到的。因为统计物理是如此特殊，在其他物理学分支都已经相对完善的大背景下，统计物理学甚至连基本的框架都不完善（哪怕是平衡态!）。就这样，统计物理学成了“四大力学”中唯一一个还算是前沿方向的“力学”。就这样，哪怕是翻看统计物理的经典教材，甚至都可能对研究带来一些启发。

于是我结合本人的研究经历，选择了涨落耗散定理作为主题。这个定理深刻地刻画了平衡态的有关性质，由于其普遍的表述广泛应用于相当多的话题中。而且，有关的话题数学计算普遍有趣但是又不太繁。很适合一次性介绍完。当然，实际情况也许会有一些出入。未能介绍完的部分，还请感兴趣的同学之后再看看。如果你们接着讨论剩下的内容，我非常高兴。有任何问题欢迎邮件联系我。

至于本讲义的写作风格，我了解到讨论班以本科生为主，还有大二的学生。考虑到同学们可能对统计物理理解可能略浅，我尽可能用文字叙述而非形式逻辑介绍部分内容。同时客观来说同学们水平必然有差异，这么做也是为了照顾对统计物理不太熟悉的同学。当然，必要的计算是少不了的。但是即便如此，我还是几乎把计算的所有细节给补全了。实际上我本人的导师，东京大学羽田野直道教授(Prof. Naomichi Hatano)经常告诫我论文写作时要“be kind to readers”，不要吝啬笔墨尽可能让人读的舒服，尽可能不要跳步。也许学术论文写作中未必要这样，但是在本讲义的写作过程中，我就采纳了这样的建议。考虑到低年级本科生的阅读与学习习惯，我尽量全部用中文介绍专有名词并附上英文原文与链接。不过请允许我好为人师地提醒一句，阅读英文文献是科研与学习的必备技能。

最后祝讨论班与武汉大学物理系发展顺利!

II 基础知识回顾

本节希望能迅速回顾可能用到的知识，并简介会用到的记号。需要注意的是，本节的目的是回顾知识，**而不是严肃地从头开始构造统计物理理论**。系统的学习可以参考[1]. 为了简便，全文中我们取$\hbar = 1$并用$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$表示逆温。这里$k_{\mathrm{B}}$是玻尔兹曼常量而$T$是绝对温度。

经典平衡态统计物理的核心是系综理论，对于量子情况而言，也是这样的。在量子情况下经典统计中的分布函数的对应物是所谓密度算符ρ。这里密度算符是不演化的，因为我们讨论的是海森堡绘景。在薛定谔绘景中，密度算符自然是需要演化的，那么如何写出薛定谔绘景下密度算符的表达式及其运动方程呢？教材上一般会从密度算符与态矢量的联系$\rho = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$来讨论这个事情。但是这不符合我的审美，下面我给出我的思路。

我们用哈密顿量H来描述某**孤立系统**。为了简便我们假设哈密顿量是不含时的，那么海森堡绘景中的算符是很容易定义的:

$$\hat{O}(t) \coloneqq U^\dagger(t)\hat{O}U(t). \tag{1}$$

这里

$$U(t) = \exp(-iHt) \tag{2}$$

是所谓时间演化算符而$\hat{O}$是薛定谔绘景下的算符。我们可以定义其系综平均为

$$\langle\hat{O}(t)\rangle \coloneqq \operatorname{tr}\hat{O}(t)\rho, \tag{3}$$

其中tr代表对算符求迹。我们容易意识到Eq. (3)也可以在薛定谔绘景下表示为

$$\langle\hat{O}(t)\rangle = \operatorname{tr}U^\dagger(t)\hat{O}U(t)\rho = \operatorname{tr}\hat{O}U(t)\rho U^\dagger(t) \coloneqq \operatorname{tr}\hat{O}\rho(t), \tag{4}$$

这里我们据此得到了薛定谔绘景下的密度算符表达式

$$\rho(t) \coloneqq U(t)\rho U^\dagger(t). \tag{5}$$

如何求得Eq. (5)的运动方程呢？教材上的方法往往是直接对Eq. (5)求导得到结果。这样的方法也不让我满意。我想要这样做：考察系综平均值[cf. Eq. (3)]的运动方程，先从海森堡绘景入手

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{O}(t)\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\operatorname{tr}\hat{O}(t)\rho = \operatorname{tr}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{O}(t)\rho = \operatorname{tr}i[H,\hat{O}(t)]\rho = i\operatorname{tr}[H,\hat{O}(t)]\rho, \tag{6}$$

这里我们用到了所谓海森堡方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{O}(t) = i[H,\hat{O}(t)]. \tag{7}$$

我们知道$\operatorname{tr}[H,\hat{O}(t)]\rho = \operatorname{tr}H\hat{O}(t)\rho - \operatorname{tr}\hat{O}(t)H\rho = \operatorname{tr}\rho H\hat{O}(t) - \operatorname{tr}H\rho\hat{O}(t)$. 接着我们可以利用Eqs. (4)和(5)将这个结果改写为薛定谔绘景，也就是说$\operatorname{tr}\rho H\hat{O}(t) = \operatorname{tr}\rho HU^\dagger(t)\hat{O}U(t) = \operatorname{tr}U(t)\rho U^\dagger(t)H\hat{O} = \operatorname{tr}\rho(t)H\hat{O}$,这里用到了时间演化算符与哈密顿量实际上是对易的这一条件$[H,U(t)] = [H,U^\dagger(t)] = 0$. 这样一来，我们就有$\operatorname{tr}[H,\hat{O}(t)]\rho = \operatorname{tr}\rho(t)H\hat{O} - \operatorname{tr}H\rho(t)\hat{O} = -\operatorname{tr}[H,\rho(t)]\hat{O}$. 据此Eq. (6)可以被改写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{O}(t)\rangle = -i\operatorname{tr}[H,\rho(t)]\hat{O}. \tag{8}$$

但是别忘了我们考察系综平均值[cf. Eq. (3)]的运动方程也可以从薛定谔绘景[cf. Eq. (4)]入手，那么就得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{O}(t)\rangle = \operatorname{tr}\hat{O}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) = \operatorname{tr}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t)\hat{O}. \tag{9}$$

别忘了，我们自始至终算的都是同样一个物理量，只是用了两种方法（薛定谔绘景与海森堡绘景）。我们得到的结果当然应该相等，于是综合Eqs. (8)和(9)我们得到

$$\mathrm{tr}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t)\hat{O} = -i\,\mathrm{tr}[H,\rho(t)]\hat{O}. \tag{10}$$

可别忘了我们没有对$\hat{O}$做任何假定，它是任意一个算符。所以我们很快得到如下方程必须成立：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) = -i[H,\rho(t)], \tag{11}$$

这便是密度算符在薛定谔绘景下的运动方程，又称冯-诺依曼方程。我们看到一旦哈密顿量H已知,我们总可以求解得出$\rho(t)$。我们注意到，海森堡方程[cf. Eq. (7)]与冯-诺依曼方程[cf. Eq. (11)]差一个负号。这是很自然的，因为海森堡绘景下的态矢量是相对海森堡绘景下的算符反方向运动的，这里的负号就体现出来了。从另外一个观点来看，我们推导冯-诺依曼方程的过程，其实就是把算符随时间的演化**转嫁**到密度算符上。只要我们不对算符做任何假定，这样的操作就没有丢失任何信息。这种转嫁的思维在本讲义中很有用。冯-诺依曼方程[cf. Eq. (11)]原则上包含了系统所有有关时间演化的信息，那这样的话，难道非平衡统计物理的问题就彻底解决了？

当然不是！因为上面这一切都是对于孤立系统而言的，要知道这个世界上可没有真正意义上的孤立系统。如果有，那或许只能是整个宇宙。但是即便如此，我们还是对这个“很大的”孤立系统（比如这个宇宙）下的一部分感兴趣（比如我们面前这团空气）。我们先考虑一个很简单的情况，如果这个系统是两个互相不影响的部分构成的呢？也就是说

$$H = H_1 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes H_2 \overset{\text{简记为}}{=} H_1 + H_2. \tag{12}$$

其中$\mathbb{1}_{1,2}$分别代表第1个系统态矢量所在的希尔伯特空间$\mathcal{H}_1$和第2个系统态矢量所在的希尔伯特空间$\mathcal{H}_2$的单位算符(也就是与任何算符都对易的算符)。Equation (12)可能初学者看起来有些迷惑，这里多花点时间解释一下。$H_1 \otimes \mathbb{1}_2$的形式意味着这个算符对于$\mathcal{H}_2$中的态与算符都只有平凡的作用，因为与H_1直积的是第二个空间中的单位元$\mathbb{1}_2$。任何一个$\mathcal{H}_2$空间中的算符$\hat{O} \to \mathbb{1}_1 \otimes \hat{O}$与之作用只会碰上$\mathbb{1}_1$，并不会改变自身。反之亦然，$H_1$也不会受影响。所以我们看到，这就是所谓$\mathcal{H}_1$中的算符不会影响$\mathcal{H}_2$中的算符，同理$\mathcal{H}_2$中的算符也不会影响$\mathcal{H}_1$中的算符。这就是我们所谓的“两个互相不影响的部分”。为了简单，对于哈密顿量我们将省略这样的直积记号。

从量子力学我们知道，对于Eq. (12)这样的系统，其整体的希尔伯特空间$\mathcal{H}$是两个子希尔伯特空间$\{\mathcal{H}_1,\mathcal{H}_2\}$的直积，也就是说

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \tag{13}$$

所谓希尔伯特空间$\mathcal{H}$中的算符，就是希尔伯特空间中元素(态矢量)的线性映射。我们用ρ来表示整体系统H的密度算符，那么根据Eq. (13) 反过来想，两个子系统中的算符的直积$\hat{O}_1 \otimes \hat{O}_2$也应该是整体希尔伯特$\mathcal{H}$中的算符，其系综平均为$\mathrm{tr}(\hat{O}_1 \otimes \hat{O}_2)\rho$。但是这两个系统直接彼此互不影响，其系综平均应该也可以分别在各自的系统计算再相乘，也就是说他也等于$\mathrm{tr}\,\hat{O}_1\rho_1 \cdot \mathrm{tr}\,\hat{O}_2\rho_2$. 那么总结起来就是

$$\mathrm{tr}(\hat{O}_1 \otimes \hat{O}_2)\rho = \mathrm{tr}\,\hat{O}_1\rho_1 \cdot \mathrm{tr}\,\hat{O}_2\rho_2 = \mathrm{tr}\,\hat{O}_1\rho_1 \otimes \hat{O}_2\rho_2 = \mathrm{tr}(\hat{O}_1 \otimes \hat{O}_2)(\rho_1 \otimes \rho_2), \tag{14}$$

为了看出后面两个等式，我们用到了矩阵直积的性质$\mathrm{tr}\,\boldsymbol{A} \otimes \boldsymbol{B} = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{A}\,\mathrm{tr}\,\boldsymbol{B}$以及$(\boldsymbol{A} \otimes \boldsymbol{C})(\boldsymbol{B} \otimes \boldsymbol{D}) = \boldsymbol{AB} \otimes \boldsymbol{CD}$. 别忘了，我们从未对挑选的算符$\hat{O}_{1,2}$作任何假定，但是Eq. (14)是总成立的。我们立刻得到

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2. \tag{15}$$

Equation (15)虽然简单，但是不是我们感兴趣的。如果两个系统本就不是互相影响的，那又何必把他们放在一起考虑，我们分别考虑其动力学不就可以了吗？那如果考虑有相互作用的两个系统呢？比如

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}. \tag{16}$$

显然，一般来说Eq. (15)不再成立了。普遍的Eq. (16)我们不会处理，那我们能不能退而求此次，再考虑一个特例：相互作用能量H_{12}相对于系统能量$H_{1,2}$很“小”，而H_2系统的能量又比H_1的“大”很多。也就是$H_2 \gg H_1 \gg H_{12}$。既然这样，H_2不就可以被理解为大热库吗，H_1正是我们需要考虑的系统。像这样，满足Eq. (16)且相互作用能(表示了大热库与系统中的热量交换(也叫交换能[1])可以被忽略的体系称之为**准封闭体系**。但是要强调，虽然在理论上可以不处理这一项，正是因为交换能的存在系统才可能弛豫到热平衡态。这方面话题的细节可以参考热化有关的内容[2, 3]。在课本上我们就熟知，大量与大热库接触且达到热平衡，宏观可观测量相同但是微观状态不同的准封闭体系所构成的集合成为**正则系综**。对于后者，我们有

$$\rho_1 = e^{-\beta H_1} / \operatorname{tr} e^{-\beta H_1}, \tag{17}$$

这里 β是大热库的温度(至于为什么如此，可参见教材)。我们更改一下记号，使得之后的讨论更轻松:

$$H_{\mathrm{T}} = H_{\mathrm{S}} + H_{\mathrm{B}} + H_{\mathrm{SB}}, \tag{18}$$

这里H_{T}代表总哈密顿量。而$H_{\mathrm{S}}, H_{\mathrm{B}}$与$H_{\mathrm{SB}}$分别代表系统，热库与系统-热库相互作用项（交换能）。如果H_{SB}可忽略，我们已经解决了平衡态的问题。自然想问，那非平衡态的情况怎么办呢？如何得到所有的动力学信息？注意到，这里由于存在交换能，Eq. (15)并不成立。我们还不能彻底忽略交换能，否则我们只需要在各自的希尔伯特空间讨论动力学就可以了，又回到了Eq. (11)。类比于准封闭体系定义，Eq. (18)称之为**开放体系**，其动力学是统计物理研究的重点。

我们来设想一下，我们真的需要了解整个系统所有的信息吗？很多时候我们只关注于系统的演化，而对热库的行为不感兴趣。比如说，我们考察水中花粉颗粒的运动。水充当了热库的角色，但是我们却并不关心，我们只对花粉颗粒的行为感兴趣。我们为了描述水对花粉颗粒的作用，还引入随机力等等概念，从而写出布朗运动的方程[4]为

$$m\ddot{x}(t) = -k\dot{x}(t) + F(x) + \xi(t), \tag{19}$$

其中m, k与$F(x)$分别为质量,粘滞系数与外力，而$\xi(t)$就是所谓随机力。这么做的好处在于，我们不必关心热库的自由度（往往很大!），代价是会让运动方程变得复杂（此例表现为多余的随机力$\xi(t)$）。将经典情况下环境的随机作用囊括在内的方法属于随机热力学，可以参考 Ref. [4]以迅速学习这一分支。在量子情况下，我们也可以做这种类似的操作，使得我们的讨论被限制在系统自由度中。数学上，我们的操作叫做部分迹(partial trace)：

$$\rho_{\mathrm{S}}(t) \coloneqq \operatorname{tr}_{\mathrm{B}} \rho_{\mathrm{T}}(t), \tag{20}$$

我们将总体系的密度算符$\rho_{\mathrm{T}}(t)$作热库空间的部分迹，其结果称为系统的约化密度算符(reduced density operator of the system). 显然，获得$\rho_{\mathrm{S}}(t)$的运动方程就成了我们的核心任务。

遗憾的是，对于普遍的系统我们还没有找到严格结果。但是如果退而求此次，进行大量近似，我们还是可以得到所谓Lindblad方程:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_{\mathrm{S}}(t) = -i[H_{\mathrm{S}}, \rho_{\mathrm{S}}(t)] + \sum_k \left(L_k^\dagger \rho_{\mathrm{S}}(t) L_k - \frac{1}{2}\{L_k^\dagger L_k, \rho_{\mathrm{S}}(t)\} \right), \tag{21}$$

其中L_k是jump operator与我们考虑的系统有关。我们看到，正是我们不关心的热库的信息最后会以额外项的代价出现在运动方程中。在这些操作中，我们将热库的自由度**转嫁**到了运动方程的修正项中。Lindblad方程[cf. Eq. (21)]的详细推导可以参考 Ref. [5](这是链接)。为了避免可能的误解这里再多说几句。实际上Eq. (19)的量子对应并不是Eq. (21)，这里引用这两个式子只是为了介绍基础知识的时候更方便而已。前者形式就是牛顿第二定律，后者涉及的密度算符也是大家熟知的。所以讲义上介绍这些内容是最合适的。实际上朗之万方程的量子对应，在海森堡绘景下应该是量子朗之万方程[6]而在薛定谔绘景下是随机薛定谔方程[7]。至于Lindblad方程的经典对应应该是福克-普朗克方程。后者在随机热力学意义上是朗之万方程[cf. Eq. (19)]的系综平均[4]。

直接去研究约化密度算符$\rho_{\mathrm{S}}(t)$，这确实是行之有效的，因为这包含了所有我们所有需要知道的信息。可是，算符终究是不好处理的。更何况从实际的角度出发，我们并不一定需要知道完全知道算符，一些系综平均[cf. Eq. (3)]也可以帮助我们获取一些动力学信息（注意！对于非平衡态而言，时间平均未必等于系综平均，前者才是直接与实验相关联的）。

让我们开始实施这个想法，为了简便我们暂时回到封闭系统中去并推广Eq. (3)为如下形式

$$C_{AB}(t_1,t_2) \coloneqq \langle \hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)\rangle = \operatorname{tr}\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)\rho \tag{22}$$

基于此我们就进入了今天的主题：涨落耗散定理。这里我们定义的Eq. (22)被称为关联函数(correlation function)。这里的算符$\hat{X}(t) = U^{\dagger}(t)\hat{X}U(t)$都在$U(t) = \exp(iHt)$下演化。我们将密度算符的含时演化转嫁到这样的函数上，并以此来刻画非平衡的演化信息。

III 涨落耗散定理：理论

本节很多推导参考Ref. [8].

我们先讨论一下关联函数的重要性质。首先，从Eq. (22)我们显然得知普遍地有

$$C^*_{AB}(t_1,t_2)=[\operatorname{tr}\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)\rho]^*=\operatorname{tr}\rho\hat{B}(t_2)\hat{A}(t_1)=\operatorname{tr}\hat{B}(t_2)\hat{A}(t_1)\rho=C_{BA}(t_2,t_1). \tag{23}$$

一般的统计现象告诉我们，任意两个物理量在足够长的时间间隔下应该是统计无关的，我们也有

$$\lim_{|t_1-t_2|\to\infty}C_{AB}(t_1t_2)=\langle\hat{A}(t_1)\rangle\langle\hat{B}(t_2)\rangle. \tag{24}$$

如果我们将任意一个算符都做如下变换

$$\hat{O}(t)\to\delta\hat{O}(t)\coloneqq\hat{O}(t)-\langle\hat{O}(t)\rangle\mathbb{1}, \tag{25}$$

其中$\mathbb{1}$如前所述是单位算符。这样一来Eq. (25)的物理意义是将每一个算符都减去其期望值。如此一来我们很容易知道

$$\lim_{|t_1-t_2|\to\infty}C_{\delta A\delta B}(t_1,t_2)=\langle\hat{A}(t_1)-\langle\hat{A}(t_1)\rangle\rangle\langle\hat{B}(t_2)-\langle\hat{B}(t_2)\rangle\rangle=0 \tag{26}$$

这非常符合直觉。这样时间间隔无穷远的两个算符是没有任何关联的，其关联函数也就是0。这里需要强调，很容易验证这样对算符的变换不会改变任意算符之间的对易关系，因为我们已经说过$\mathbb{1}$与任何算符对易。**我们约定下文中出现的可观测量都已经经过了这样的“平移零点”**。之后会谈到为什么需要这么做。

进一步地，如果选取的密度算符ρ比较特殊，满足

$$[\rho,H]=0 \tag{27}$$

那么会发生什么？显然这意味着密度算符是不会演化的，也就是说哪怕进入到薛定谔绘景还是有$\rho(t)=U^\dagger(t)\rho U(t)\equiv\rho$. 对于这样的密度算符所描述的系统，我们可以想象他是不随时间变化的，应该有一种时间平移不变性。正是如此，满足Eq. (27)的密度算符我们称之为稳态(steady state)密度算符。这里要特别说明，稳态并不是平衡态！平衡态的定义是$\rho=\exp(-\beta H)/\operatorname{tr}\exp(-\beta H)$,这当然是满足Eq. (27)的。实际上只要密度算符是H的函数$\rho=f(H)$就满足Eq. (27)。而平衡态的要求更高，必须要是玻尔兹曼因子的形式。

我们来看看稳态条件下，关联函数有什么性质。我们计算

$$\begin{aligned}
&C_{AB}(t_1+\tau,t_2+\tau)\\
&=\operatorname{tr}[\hat{A}(t_1+\tau)\hat{B}(t_2+\tau)\rho]\\
&=\operatorname{tr}[U^\dagger(\tau)\hat{A}(t_1)U(\tau)U^\dagger(\tau)\hat{B}(t_2)U(\tau)\rho]\\
&=\operatorname{tr}[U^\dagger(\tau)\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)U(\tau)\rho]\\
&=\operatorname{tr}[\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)U(\tau)\rho U^\dagger(\tau)]\\
&=\operatorname{tr}[\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)U(\tau)U^\dagger(\tau)\rho]\\
&=\operatorname{tr}[\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)\rho]=C_{AB}(t_1,t_2)
\end{aligned} \tag{28}$$

发现关联函数具有时间平移不变性。这样一来满足Eq. (28)的关联函数实际上只与两个时间差有关，因为我们总有$C_{AB}(t_1,t_2)=C_{AB}(t_1-t_2,0)$。为了方便，对于这样的关联函数我们简记为$C_{AB}(t)$，其中$t=t_1-t_2$。我们还可以看到，此时Eq. (23)就退化为

$$C^*_{AB}(t)=C_{BA}(-t). \tag{29}$$

如此一来关联函数就变成只有一个自变量的了，之后我们会看到，这给我们做积分变换带来了很大的方便。还有一个结论是我们仅需稳态条件就可以得到的：首先我们有$\langle\hat{A}(t)\hat{B}(0)\rangle = \langle\hat{A}(0)\hat{B}(-t)\rangle$两边对时间求导得到

$$\langle\dot{\hat{A}}(t)\hat{B}(0)\rangle = -\langle\hat{A}(0)\dot{\hat{B}}(-t)\rangle = -\langle\hat{A}(t)\dot{\hat{B}}(0)\rangle, \tag{30}$$

第二个等式中我们进一步对关联函数$C_{A\dot{B}}$利用了性质Eq. (28)。我们再看一特例,当取$\hat{B}$为单位算符$\mathbb{1}$时。后者由于与哈密顿量对易不随时间演化，我们得到

$$\langle\dot{\hat{A}}(t)\rangle = 0 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\hat{A}(t)\rangle. \tag{31}$$

这是很自然的，在稳态下物理量的系综平均当然不应该随时间变化(如果我们对算符做了变换[cf. Eq. (25)]，还能断言$\langle\hat{A}(t)\rangle \equiv 0$)。进一步地，如果进入能量表象$\{|n\rangle\}$就有，

$$\begin{aligned}
C_{AB}(t) &= \sum_n \langle n| U^\dagger(t)\hat{A}U(t)B\rho |n\rangle \\
&= \sum_{nm} \langle n| U^\dagger(t)\hat{A} |m\rangle \langle m| U(t)B\rho |n\rangle \\
&= \sum_{nm} \langle n| e^{iE_nt}\hat{A} |m\rangle \langle m| e^{-iE_mt}Bp_n |n\rangle \\
&= \sum_{nm} p_n e^{i(E_n-E_m)t} \langle n| \hat{A} |m\rangle \langle m| B |n\rangle .
\end{aligned} \tag{32}$$

其中，我们把本征右矢$|n\rangle$对应的哈密顿量本征值记作E_n。注意到哈密顿量与密度算符对易[cf. Eq. (27)]，则它们必然有一套共同的本征右矢,在Eq. (32)中我们便将$|n\rangle$对应的密度算符本征值记作p_n。从Eq. (32)我们就得出结论，在稳态条件下复变函数$C_{AB}(z)$是解析函数。

关联函数的线性组合也是很有意义的，比如我们可以定义响应函数(response function)为

$$\chi_{AB}(t_1,t_2) \coloneqq i\langle[\hat{A}(t_1),\hat{B}(t_2)]\rangle = i\,\mathrm{tr}\,\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2)\rho - i\,\mathrm{tr}\,\hat{B}(t_2)\hat{A}(t_1)\rho = iC_{AB}(t_1,t_2) - iC_{BA}(t_2,t_1), \tag{33}$$

当然利用Eq. (23)我们也可以给出等价的定义：

$$\chi_{AB}(t_1,t_2) = iC_{AB}(t_1,t_2) - iC_{BA}(t_2,t_1) = iC_{AB}(t_1,t_2) - iC^*_{AB}(t_1,t_2) = -2\,\mathrm{Im}\,C_{AB}(t_1,t_2). \tag{34}$$

一般来说对于任意的密度算符我们都有

$$\chi^*_{AB}(t_1,t_2) = [iC_{AB}(t_1,t_2) - iC_{BA}(t_2,t_1)]^* = -iC_{BA}(t_2,t_1) + iC_{AB}(t_1,t_2) = \chi_{AB}(t_1,t_2). \tag{35}$$

换句话说，与关联函数不同，响应函数总是实数。在稳态条件Eq. (27)下，我们自然也有[cf. Eq. (23)]

$$\chi_{AB}(t_1+\tau,t_2+\tau) = iC_{AB}(t_1+\tau,t_2+\tau) - iC_{BA}(t_2+\tau,t_1+\tau) = iC_{AB}(t_1,t_2) - iC_{BA}(t_2,t_1) = \chi_{AB}(t_1,t_2) \tag{36}$$

于是我们也可以把满足Eq. (36)的响应函数简单记作$\chi_{AB}(t)$，其中$t = t_1 - t_2$为时间差。此时Eqs. (34)和(35)分别退化为

$$\chi_{AB}(t) = iC_{AB}(t) - iC_{BA}(-t) \tag{37a}$$

$$\chi^*_{AB}(t) = \chi_{AB}(t). \tag{37b}$$

至于为什么Eq. (34)被命名为响应函数，可以参考线性响应理论(linear reponse theory)。就像刚才所说的，这些性质都是对于稳态而言的。如果我们更进一步，考虑系统的状态是平衡态呢，也就是说

$$\rho = ce^{-\beta H}, \tag{38}$$

会导致什么更好的结果？注意我们这里简记$c = 1/\operatorname{tr}\exp(-\beta H)$。我们看到，Eq. (38)中密度算符的指数形式和Eq. (2)中时间演化算符的结构非常相似。那基于此，我们计算

$$
\begin{aligned}
C_{AB}(t-i\beta) &= \operatorname{tr}\hat{A}(t-i\beta)\hat{B}(0)ce^{-\beta H} \\
&= \operatorname{tr}e^{iH(t-i\beta)}\hat{A}(0)e^{-iH(t-i\beta)}\hat{B}(0)ce^{-\beta H} \\
&= \operatorname{tr}e^{iHt}e^{\beta H}\hat{A}(0)e^{-iHt}e^{-\beta H}\hat{B}(0)ce^{-\beta H} \\
&= \operatorname{tr}\hat{A}(0)e^{-iHt}e^{-\beta H}\hat{B}(0)ce^{-\beta H}e^{iHt}e^{\beta H} \\
&= \operatorname{tr}\hat{A}(0)e^{-\beta H}\hat{B}(-t)c = C_{BA}(-t),
\end{aligned} \tag{39}
$$

这个关系式我们称之为细致平衡条件(detailed balance condition)。

一得到Eq. (39),我们会很自然得好奇如果对其两边做积分变换会有什么结果。一般而言自变量的不同直觉来说可以被指数型积分变换提取到函数外面去。实践中我们为了方便，往往作如下修正后的傅里叶变换：

$$
\tilde{f}(\omega) = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, e^{i\omega t} f(t), \tag{40}
$$

对关联函数与响应函数来说就自然有

$$
\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t) \tag{41a}
$$

$$
\tilde{C}_{AB}(\omega) = \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t), \tag{41b}
$$

我们有时候会将$\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$和$\tilde{C}_{AB}(\omega)$分别称之为响应函数谱与关联函数谱。这里我们就可以看到如果我们对Eq. (39)两边做形如Eq. (41)的变换，会得到

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t-i\beta) = \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{BA}(-t) \\
\Longleftrightarrow\; & e^{-\beta\omega}\int_{-i\beta}^\infty \mathrm{d}(t-i\beta)\, e^{i\omega(t-i\beta)}C_{AB}(t-i\beta) = -\int_{-\infty}^0 \mathrm{d}(-t)\, e^{i(-\omega)t}C_{BA}(-t) \\
\Longleftrightarrow\; & ???
\end{aligned} \tag{42}
$$

可见并不是那么好处理的。要是积分变换的上下限分别是正负无穷就好了，我们就方便操作了。有这样好的事吗，有的。我们可以考虑关联函数谱的**厄米部分**：

$$
\begin{aligned}
\tilde{C}^{(+)}_{AB}(\omega) &= \frac{1}{2}\left[\tilde{C}_{AB}(\omega) + \tilde{C}^*_{BA}(\omega)\right] \\
&= \frac{1}{2}\left\{\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{BA}(t)\right]^*\right\} \\
&= \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C^*_{BA}(t) \\
&= \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C_{AB}(-t) \\
&= \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) - \frac{1}{2}\int_0^{-\infty} \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) \\
&= \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^0 \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) \\
&= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t).
\end{aligned} \tag{43}
$$

其中第四行中我们用了性质Eq. (29). 这里我们仿照了矩阵厄米部分的定义$\boldsymbol{O}^{(+)} = (\boldsymbol{O} + \boldsymbol{O}^\dagger)/2$来定义关联函数谱的厄米部分。实际上如果我们把若干关联函数按照可观测量$\hat{A}, \hat{B}$排列起来，也可以被认为是矩阵$\{\tilde{C}_{AB}(\omega)\}$.

可以看到Eq. (43)对应的积分变换就可以使得上下限分别是正负无穷，且还能与实践中很有用的变换Eq. (41)联系起来，这很令人满意。我们对Eq. (39)两边做形如Eq. (43)对应的变换

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t-i\beta)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{BA}(-t)\\
\Longleftrightarrow\ & e^{-\beta\omega}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}(t-i\beta)\, e^{i\omega(t-i\beta)}C_{AB}(t-i\beta)=-\frac{1}{2}\int_{\infty}^{-\infty}\mathrm{d}(-t)\, e^{i(-\omega)(-t)}C_{BA}(-t)\\
\Longleftrightarrow\ & e^{-\beta\omega}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i(-\omega)t}C_{BA}(t)\\
\Longleftrightarrow\ & e^{-\beta\omega}\tilde{C}^{(+)}_{AB}(\omega)=\tilde{C}^{(+)}_{BA}(-\omega)
\end{aligned}
\tag{44}
$$

特别需要强调，为了得到Eq. (44)我们不仅仅需要稳态条件，我们还需要平衡态。实际上看到Eq. (44)就能反应过来这一般来说只在平衡态成立，不然β从哪里来呢？之后我们会看到。考虑厄米部分从而得到Eq. (43)这种积分区间是整个实数还会很方便我们做逆变换。因为实质上Eq. (43)相比Eq. (44)正是所谓传统的傅里叶变换。另外，就数学的严格性来说，Eq. (44)第三行左边的积分限应该是$-\infty-i\beta$到$\infty-i\beta$，这里可以将之改为$-\infty$到∞的原因是我们知道$C_{AB}(z)$函数是解析的[cf. Eq. (32)]，同时在无穷远处严格为0。所以容易知道围道积分为0，这里围道是由$y=0$与$y=-\beta$以及两侧无穷远围成的矩形围道。于是我们知道$-\infty-i\beta$到$\infty-i\beta$的积分与$-\infty$到∞的积分是相等的。

说了这么多，我们这都是关于关联函数的。那么既然响应函数是关联函数的线性组合，有没有可能找到细致平衡的频率域版本[cf. Eq. (44)]与响应函数的联系呢？我们先看响应函数谱

$$
\begin{aligned}
\tilde{\chi}_{AB}(\omega)&=\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t)\\
&=\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}[iC_{AB}(t)-iC_{BA}(-t)]\\
&=i\tilde{C}_{AB}(\omega)-i\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}(-t)\, e^{i(-\omega)(-t)}C_{BA}(-t)\\
&=???
\end{aligned}
\tag{45}
$$

仍然是不好处理的。那我们如法炮制，去考虑响应函数谱的厄米部分会怎么样呢？

$$
\begin{aligned}
\tilde{\chi}^{(+)}_{AB}(\omega)&=\frac{1}{2}\big[\tilde{\chi}_{AB}(\omega)+\tilde{\chi}^{*}_{BA}(\omega)\big]\\
&=\frac{1}{2}\bigg\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t)+\bigg(\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{BA}(t)\bigg)^{*}\bigg\}\\
&=\frac{1}{2}\bigg\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t)+\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}\chi_{BA}(t)\bigg\}\\
&=\frac{1}{2}\bigg\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\big[iC_{AB}(t)-iC_{BA}(-t)\big]+\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}\big[iC_{BA}(t)-iC_{AB}(-t)\big]\bigg\}\\
&=\frac{1}{2}\bigg\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\big[iC_{AB}(t)-iC^{*}_{AB}(t)\big]+\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}\big[iC_{BA}(t)-iC^{*}_{BA}(t)\big]\bigg\}\\
&=\frac{1}{2i}\bigg\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\big[-C_{AB}(t)+C^{*}_{AB}(t)\big]+\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}\big[-C_{BA}(t)+C^{*}_{BA}(t)\big]\bigg\}\\
&=-\frac{1}{2i}\bigg[\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t)-\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C^{*}_{BA}(t)\bigg]-\frac{1}{2i}\bigg[\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i(-\omega)t}C_{BA}(t)-\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C^{*}_{AB}(t)\bigg]\\
&=-\tilde{C}^{(-)}_{AB}(\omega)-\tilde{C}^{(-)}_{BA}(-\omega).
\end{aligned}
\tag{46}
$$

计算过程中我们频繁用到了性质Eq. (29).我们得到的却是关联函数谱的**反厄米部分**。所谓反厄米部分，也是仿照矩阵的反厄米部分$\boldsymbol{O}^{(-)}=(\boldsymbol{O}-\boldsymbol{O}^{\dagger})/2i$来定义的。实际上，我们计算响应函数谱的厄米部分，结果出现这样

的结果并不奇怪。因为响应函数里面除了关联函数还有虚数单位i[cf. Eq. (34)]. 那么我们就调整策略，去考虑响应函数谱的反厄米部分

$$
\begin{aligned}
\tilde{\chi}^{(-)}_{AB}(\omega) &= \frac{1}{2i}\left[\tilde{\chi}_{AB}(\omega) - \tilde{\chi}^{*}_{BA}(\omega)\right] \\
&= \frac{1}{2i}\left\{\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t) - \left(\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{BA}(t)\right)^{*}\right\} \\
&= \frac{1}{2i}\left\{\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t) - \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}\chi_{BA}(t)\right\} \\
&= \frac{1}{2i}\left\{\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}[iC_{AB}(t) - iC_{BA}(-t)] - \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}[iC_{BA}(t) - iC_{AB}(-t)]\right\} \\
&= \frac{1}{2}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C_{AB}(-t)\right] - \frac{1}{2}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{BA}(-t) + \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C_{BA}(t)\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C_{AB}(t) + \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C^{*}_{BA}(t)\right] - \frac{1}{2}\left[\int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}C^{*}_{AB}(t) + \int_0^\infty \mathrm{d}t\, e^{-i\omega t}C_{BA}(t)\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\tilde{C}_{AB}(\omega) + \tilde{C}^{*}_{BA}(\omega)\right] - \frac{1}{2}\left[\tilde{C}^{*}_{AB}(-\omega) + \tilde{C}_{BA}(-\omega)\right] \\
&= \tilde{C}^{(+)}_{AB}(\omega) - \tilde{C}^{(+)}_{BA}(-\omega),
\end{aligned}
\tag{47}
$$

这样我们就终于得到了想要的结果！显然借助Eq. (44)我们有

$$
\tilde{\chi}^{(-)}_{AB}(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega})\tilde{C}^{(+)}_{AB}(\omega),
\tag{48}
$$

这便是本次讨论和核心结果之一：**涨落耗散定理**(fluctuation–dissipation theorem)。这一定理刻画了**平衡态**时关联函数谱与响应函数谱的关系。这个定理被命名为涨落耗散定理有一定历史原因。但是从具体的形式来看，关联函数在是与涨落有关的，因为在$t=0$时刻算符$\hat{A}$的相对涨落[1]可以被写作

$$
\frac{\langle \delta\hat{A}^2(0)\rangle}{\langle \hat{A}(0)\rangle^2} = \frac{\langle(\hat{A}(0) - \langle\hat{A}(0)\rangle\mathbb{1})^2\rangle}{\langle \hat{A}(0)\rangle^2} = \frac{\langle \hat{A}^2(0)\rangle - \langle\hat{A}(0)\rangle^2}{\langle \hat{A}(0)\rangle^2} = \frac{C_{AA}(0)}{\langle \hat{A}(0)\rangle^2} - 1.
\tag{49}
$$

通过线性响应理论我们又知道响应函数可以描述外界对系统的耗散情况。所以不难理解为何描述两者谱直接联系的等式可以被称之为涨落耗散定理了。这一定理揭示了深刻揭示了平衡态优良的性质：其收到外界的扰动与自身的涨落并不是独立的,可以用Eq. (48)简单描述。

我们以简单的讨论来结束这一章节。实际上现在我们可以看到做Eq. (25)那样的变换是非常有必要的，因为这使得关联函数与响应函数在无穷远处为0，保证它们是绝对可积的。后者正是傅里叶变换存在的前提条件。在现代的一些论文中往往会做这样的变换，比如Ref. [8]。一些年代较为久远的专著[9]也是这样设定的。在近些时候的专著，比如久保亮五本人的专著[10]在第一次引入响应函数时也做了这样的变换。可是久保亮五在讨论普遍的涨落耗散定理却没有提及这一点(至少我没有看到这样的叙述)。我个人认为还是做Eq. (25)在数学上更加严谨一些，虽然形式上这样的变换并不是对于推导是必须的。

关联函数与响应函数不仅仅是统计物理中的重要工具，它们还在凝聚态物理与高能理论(不仅仅局限于可观测量，还会讨论场算符的关联函数)中有广泛应用。在线性响应理论我们依据响应函数的物理意义也可以将之定义为

$$
\chi_{AB}(t_1, t_2) = i\theta(t_1 - t_2)\langle[\hat{A}(t_1), \hat{B}(t_2)]\rangle,
\tag{50}
$$

这里$\theta(t_1 - t_2)$是开关函数(Heaviside step function)。表示是$\hat{B}(t_2)$对$\hat{A}(t_1)$的响应，这是一种因果性。此时在稳态条件下 Eq. (55)化为$\chi_{AB}(t) = i\theta(t)\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(0)]\rangle$,并考虑常规的傅里叶变换$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\, e^{i\omega t}\chi_{AB}(t)$我们就可以得到Eq. (41b)一样的结果。在一些教材中[11–13]，会定义比如推迟格林函数，超前格林函数，因果格林函数，大于格林函数，小于格林函数以及含有时序乘积的关联函数等等概念。实质上与本讲义介绍的内容并无

本质区别，但是需要注意它们具体的计算规则。在各种场论，比如量子场论[13]，统计场论[14]与有限温度场论[15]中关联函数还推广到了两个以上物理量的关联函数。物理量也可以是依赖于空间的，组成空间关联函数。现在还有学者通过out-of-time-order关联函数[16, 17]去研究量子混沌。可见关联函数与响应函数在理论物理各个方面都是有用的工具。

限于我的水平和讲义篇幅，这里不可能再多作介绍这些内容。只能介绍最基础的结果供同学们参考。

IV 涨落耗散定理：应用

即使是在理论物理这样“一无是处”的领域，任何一个新结果出来，人们还是会关心这个结论有没有用。统计物理是理论物理的分支，它的结论自然免不了这样的审视。我不会重复“涨落耗散定理”很有用这样的废话，因为如果不是这样，我们又为何聚集在这里浪费时间呢？正是如此，我希望能从研究者的视角来考察涨落耗散定理它可能有什么用。

回顾课本上的平衡态经典统计物理，我们似乎一直都没有认真考虑：平衡态是怎么来的？或许我们会记起来，我们需要系统与热库接触并弛豫到热平衡。在经典情况下，这感觉没什么问题。但是这个叙述的量子版本就相当于是说

$$\left\{\begin{array}{l} H_{\mathrm{T}} = H_{\mathrm{S}} + H_{\mathrm{B}} + H_{\mathrm{SB}} \\ H_{\mathrm{B}} \gg H_{\mathrm{S}} \gg H_{\mathrm{SB}} \\ \rho_{\mathrm{T}}(0) = \rho_{\mathrm{S}}(0) \otimes \rho_{\mathrm{B}}(0) \\ \rho_{\mathrm{B}}(0) = e^{-\beta H_{\mathrm{B}}} / \operatorname{tr} e^{-\beta H_{\mathrm{B}}} \end{array}\right. \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} \rho_{\mathrm{S}}(\infty) \propto e^{-\beta H_{\mathrm{S}}}??? \\ \rho_{\mathrm{T}}(\infty) \propto e^{-\beta H_{\mathrm{T}}}??? \end{array}\right. . \tag{51}$$

这个论断描述了这样的动力学过程：在准封闭系统中，初始的时候系统与热库并不接触，左边第三个条件是所谓初始态分离拟设(initial factorized state ansatz)。同时大热库初始时处于吉布斯态(严格来说平衡态的物理意义是要与大热源接触，那大热库必须要有“热库的热库”接触才能说是平衡态。而吉布斯态和平衡态数学形式相同，这里我们使用这个术语)我们问，演化无穷长时间后，系统会进入平衡态吗？

想严格证明这个论断是十分困难的。而且我们需要意识到，量子情况下算符未必对易，即使整个体系处于吉布斯态我们还是无法对系统做出什么断言。哪怕有$\rho_{\mathrm{T}}(\infty) \propto e^{-\beta H_{\mathrm{T}}}$，我们仍无法说明$\rho_{\mathrm{S}}(\infty) = \operatorname{tr}_{\mathrm{B}} \rho_{\mathrm{T}}(\infty) \propto e^{-\beta H_{\mathrm{S}}}$,因为$H_{\mathrm{SB}}$一般来说与$H_{\mathrm{S}}, H_{\mathrm{B}}$均不对易。当完全可以忽略$H_{\mathrm{SB}}$时，我们才能得到系统$\rho_{\mathrm{S}}(\infty) = \operatorname{tr}_{\mathrm{B}} e^{-\beta H_{\mathrm{T}}} \propto \operatorname{tr}_{\mathrm{B}} e^{-\beta H_{\mathrm{S}}} e^{-\beta H_{\mathrm{B}}} \propto e^{-\beta H_{\mathrm{S}}}$ 是处于平衡态的。直接讨论这个问题有些困难，那有没有可能将平衡态的性质从密度算符转嫁到其他物理量上呢？如果处理的不是算符，而是一般的函数，那将会容易许多。这便是涨落耗散定理的用武之地，如果我们可以计算出（无论是理论还是数值）关联函数谱与响应函数谱，那么我们当然也可以验证这个对于这个系统来说，涨落耗散定理是否成立。如果是，**那将会强烈暗示系统的密度算符是平衡态的形式**。由于本讲义中没有给出涨落耗散定理的逆定理，后者也就是说如果对于任意两个算符都有Eq. (48)成立，则$\rho \propto e^{-\beta H}$。所以这里用词是“强烈暗示”而非“证明”。

我们推导的涨落耗散定理相对大多数教科书来说是很普遍的版本，不仅仅是对任意两个可观测量而言（很多教材是对两个相同的可观测量），而且还是量子情况下的。取$\hbar \to 0$可以回到经典极限，这一过程可以参考网站。实际上，不仅仅是得到的结果，实际上连我们的推导过程也是非常有普适性的。教材上[1]往往以布朗运动的朗之万方程作为基础导出经典涨落耗散定理，而我们这里没有对具体的动力学过程做任何假设。历史上，最先由Herbert Callen与Theodore Welton给出了涨落耗散定理的证明[18]，后来久保亮五给出了最普遍的证明[19]。我们这里的推导思路，正是借鉴自久保亮五。熟悉了我们讲义中介绍的技术后，阅读一般统计物理教材上的有关部分应该没什么难度。在熟悉经典涨落耗散定理的基础上，我们可以很容易证明所谓维纳–辛钦定理(Wiener-Khinchin theorem)

$$C_{XX}(t) = 2 \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, \overline{|X(\omega)|}^2 \cos \omega t \tag{52a}$$

$$\overline{|X(\omega)|}^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \mathrm{d}t\, C_{XX}(t) \cos \omega t \tag{52b}$$

其中 $X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\, X(t) e^{-i\omega t} / 2\pi$是随机变量的傅里叶变换。这个定理描述了关联函数与随机变量谱强度的关系。如果将讨论布朗运动的朗之万方程与含有热噪声的电阻R电感L电路方程类比，会发现两者在数学上有相同的结构。我们很容易得到尼奎斯定理(Nyquist theorem)[1]: $\beta\langle E^2\rangle = 4R$。可见由于电子随机热运动带来的噪

声电压平方均值很容易计算。这个公式可以用来实验上反向求出玻尔兹曼常数(或许你们在实验课上做过这个实验)。

涨落耗散定理的另外一大用处就是可以用以求出某些物理量的均值，从Eq. (43)我们做逆变换就知道

$$C_{AB}(t)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\,e^{-i\omega t}\tilde{C}_{AB}^{(+)}(\omega), \tag{53}$$

再结合涨落耗散定理Eq. (48)得到

$$C_{AB}(t)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}. \tag{54}$$

我们知道响应函数实质上是关联函数的线性组合，这样看来貌似后者更基本。然而，后面会看到在实际操作中响应函数比关联函数容易得到的多。那怎么求关联函数呢？至少对平衡态，Eq. (54)就给了我们这样的方案。特别地，我们可以考虑关联函数$C_{AB}(t)$在$t=0$处的值,那便是

$$C_{AB}(0)=\langle\hat{A}(0)\hat{B}(0)\rangle=\langle\hat{A}\hat{B}\rangle=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}. \tag{55}$$

注意到，对于吉布斯态而言（物理意义上比平衡态更广，下文都尽量用这个术语）可能薛定谔绘景中形如$\langle\hat{A}\hat{B}\rangle$这样的系综平均是很难求解的，而Eq. (55)正式给了我们一条求解的方案。只需要把这样的平均看成是海森堡绘景下关联函数在$t=0$处的值即可。实际引用时我们有时希望把Eq. (54)改成更方便的形式，具体来说是希望把积分区间变成0到正无穷，一般来说我们有

$$\begin{aligned}
C_{AB}(t)&=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}+\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}-\frac{1}{\pi}\int_{\infty}^{0}\mathrm{d}\omega\,e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}+\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\left[e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}+e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\right]\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\left[e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}-e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\right],
\end{aligned} \tag{56}$$

为了得到最后的式子我们用到了如下事实：

$$\begin{aligned}
&\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)=\frac{1}{2i}\left\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\,e^{i\omega t}\chi_{AB}(t)-\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\,e^{-i\omega t}\chi_{BA}(t)\right\}\\
\Longleftrightarrow\ &\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega)=\frac{1}{2i}\left\{\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\,e^{-i\omega t}\chi_{AB}(t)-\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\,e^{i\omega t}\chi_{BA}(t)\right\}=-\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega).
\end{aligned} \tag{57}$$

貌似从Eq. (56)我们很难再进一步，但是我们可以考虑

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\langle\{\hat{A}(t),\hat{B}(0)\}\rangle&=\frac{1}{2}\left[C_{AB}(t)+C_{BA}(-t)\right]\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\left[e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}-e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\right]+\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\left[e^{i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)}{1-e^{-\beta\omega}}-e^{-i\omega t}\frac{\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-e^{\beta\omega}}\right]\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{-i\omega t}\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)\left[\frac{1}{1-e^{-\beta\omega}}-\frac{1}{1-e^{\beta\omega}}\right]+\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,e^{i\omega t}\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)\left[\frac{1}{1-e^{-\beta\omega}}-\frac{1}{1-e^{\beta\omega}}\right]\\
&=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,[e^{-i\omega t}\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)+e^{i\omega t}\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2},
\end{aligned} \tag{58}$$

其中我们用到了恒等式

$$\frac{1}{1-e^{-\beta\omega}}-\frac{1}{1-e^{\beta\omega}}=\frac{e^{\beta\omega/2}}{e^{\beta\omega/2}-e^{-\beta\omega/2}}-\frac{e^{-\beta\omega/2}}{e^{-\beta\omega/2}-e^{\beta\omega/2}}=\frac{e^{\beta\omega/2}+e^{-\beta\omega/2}}{e^{\beta\omega/2}-e^{-\beta\omega/2}}=\coth\frac{\beta\omega}{2}. \tag{59}$$

注意，既然$\chi_{AB}^{(-)}(\omega)$是反厄米部分，那么矩阵$\tilde{\boldsymbol{\chi}}^{(-)}(\omega)=\{\chi_{AB}^{(-)}(\omega)\}$必然是厄米的。厄米矩阵的转置必等于其复共轭，自然就有$\chi_{BA}^{(-)}(\omega)=[\chi_{AB}^{(-)}(\omega)]^*$，如此一来Eq. (58)还可以被进一步化简为

$$\frac{1}{2}\langle\{\hat{A}(t),\hat{B}(0)\}\rangle=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\ \mathrm{Re}[e^{-i\omega t}\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2}. \tag{60}$$

当$t=0$时Eq. (60)退化为

$$\frac{1}{2}\langle\{\hat{A},\hat{B}\}\rangle=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\ \mathrm{Re}[\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2}=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,[\tilde{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)+\tilde{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2}. \tag{61}$$

进一步地，如果$A=B$我们还能得到更有用的关系式

$$\langle\hat{A}^2\rangle=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\tilde{\chi}_{AA}^{(-)}(\omega)\coth\frac{\beta\omega}{2}. \tag{62}$$

有人可能会有疑问，如果我们取$\hat{B}=\mathbb{1}$为单位算符，那显然$\tilde{\chi}_{A\mathbb{1}}^{(-)}(\omega)\equiv 0$。于是根据Eq. (60)得到任何时候都有$\langle\hat{A}(t)\rangle=0$，这是很自然的。因为我们对算符都做了平移[cf. Eq. (25)](也可以参见Eq. (31)以及下方的讨论)。

利用Eq. (62)可以讨论所谓量子能均分定理。作为统计物理学强有力的推论之一，能均分定理(equiparition theorem)在物理学各方各面有广泛的应用。我们首先做一些回顾，一般教材上的能均分定理是针对**经典统计物理**的，那是说系统任意一个自由度动能的正则系综平均值都等于$1/2\beta$,也就是说

$$\left\langle\frac{p_i^2}{2m_i}\right\rangle=\frac{1}{2\beta}. \tag{63}$$

实际上利用系综理论很容易证明(参考网站：能均分定理)更普遍的结论

$$\left\langle x_m\frac{\partial H}{\partial x_n}\right\rangle=\frac{\delta_{mn}}{\beta}, \tag{64}$$

其中δ_{ij}是克罗内克记号而x_m,x_n都代表系统任意的自由度。很容易看出，在Eq. (64)中取$x_m=x_n=p_i$就可以回到Eq. (63)。对于二次型势能的系统(比如谐振子),取$x_m=x_n=q_i$就可以得到针对势能的能均分定理。这里q_i是广义坐标。

这样优美的结果不推广到量子情况实在是可惜了，但是我们都知道量子情况下每一个自由度的能量是不一定相等了，也就没有“均分”一说。那能均分定理的量子对应是什么呢？从2018年开始，陆续有学者关注这个问题[20]。这里只说明最简单的情况[21]，也就是只考虑动能。对这方面内容感兴趣的读者可以参考综述[22]来快速入门有关的研究。我也在这方面做了一些工作[23, 24]。我们假设系统是存在动能这个概念的(也就是说把比如Ising模型排除在外)，那么对于任意一自由度，其动能的量子系综平均值应该是

$$E_\mathrm{k}=\left\langle\frac{\hat{P}^2}{2m}\right\rangle, \tag{65}$$

其中$\hat{P}$是这个自由度的动量算符而m是对应的粒子质量。我们立刻应用Eq. (62)得知

$$E_\mathrm{k}=\frac{1}{2\pi m}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)\coth\frac{\beta\omega}{2}=\frac{1}{2\pi m}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}\coth\frac{\beta\omega}{2} \tag{66}$$

Ref. [21]指出我们可以把Eq. (66)改写为

$$E_\mathrm{k}=\frac{1}{2\pi m}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\frac{4\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}}{\omega}\cdot\frac{\omega}{4}\coth\frac{\beta\omega}{2}=\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\mathbb{P}(\omega)\frac{\omega}{4}\coth\frac{\beta\omega}{2}, \tag{67}$$

其中

$$\mathbb{P}(\omega)=\frac{2\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)}{\pi m\omega} \tag{68}$$

我们可以进一步证明

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\mathbb{P}(\omega)=1. \tag{69}$$

简证如下：我们从复变函数的Kramers–Kronig关系(Kramers–Kronig relations)得知

$$\tilde{\chi}_{PP}(0)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,\frac{\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)}{\omega}=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\frac{\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)}{\omega} \tag{70}$$

第一个等式也可以参考[8]中的Eq. (2.17)。 第二个等式是用到了$\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)$是奇函数的事实。 这是因为根据Eq. (47)我们得知$\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(-\omega)=\tilde{C}_{AB}^{(+)}(-\omega)-\tilde{C}_{BA}^{(+)}(\omega)=-\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)$. 另一方面我们还有

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{PP}(0)&=\int_0^\infty \mathrm{d}t\,\chi_{PP}(t)=i\int_0^\infty \mathrm{d}t\,\langle[\hat{P}(t),\hat{P}(0)]\rangle=i\int_0^\infty \mathrm{d}t\,\langle[m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{X}(t),\hat{P}(0)]\rangle\\&=im\langle[\hat{X}(\infty)-\hat{X}(0),\hat{P}(0)]\rangle=-im\langle[\hat{X}(0),\hat{P}(0)]\rangle=m,\end{aligned} \tag{71}$$

这里$\hat{X}$是指位置算符。为了得到倒数第二个等式，我们要注意到性质Eq. (24)然后再意识到$\langle[\hat{X}(\infty),\hat{P}(0)]\rangle=\langle\hat{X}(\infty)\hat{P}(0)-\hat{P}(0)\hat{X}(\infty)\rangle=\langle\hat{X}(\infty)\rangle\langle\hat{P}(0)\rangle-\langle\hat{P}(0)\rangle\langle\hat{X}(\infty)\rangle=0$.综合Eqs. (70)和(71)我们可以得到Eq. (69). 我们已经证明了函数$\mathbb{P}(\omega)$[cf. Eq. (69)]是归一化的，实际上我们也可以证明它是非负的，因为$C_{PP}^{(+)}(\omega)$是非负[8]，那么根据涨落耗散定理Eq. (48)$\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)$也是非负的从而函数$\mathbb{P}(\omega)$[cf. Eq. (69)]非负。关于为何一般来说关联函数谱的厄米部分是非负的，也可以参考Ref. [25]第三章附录中的证明(这是链接)。

细心的读者可能会有疑问：我们不是约定使用了Eq. (25)处理这里的$\hat{P}$算符了吗？如果真的是这样$\langle\hat{P}^2\rangle$应该被理解为$\langle\hat{P}^2\rangle-\langle\hat{P}\rangle^2$才对，那我们求出来的就相比动能差一项。事实上我们很容易说明[cf. Eq. (31)]$\langle\hat{P}\rangle\propto\langle\dot{\hat{Q}}\rangle=0$，所以这样的变换是没有影响的。从另一个角度说明这个事实或许更有启发性。我们知道$\langle\hat{P}\rangle=\operatorname{tr}\hat{P}\rho(\hat{P})$，这里我们写出$\rho(\hat{P})$是因为密度算符是哈密顿量的函数，后者又是$\hat{P}$的二次函数(因为$\hat{P}$出现在动能中)。如果我们定义算符$\hat{P}'=-\hat{P}$再讨论

$$\langle\hat{P}'\rangle=\operatorname{tr}\hat{P}'\rho(\hat{P})=\operatorname{tr}\hat{P}'\rho(\hat{P}')\overset{\hat{P}'\rightleftarrows\hat{P}}{=}\operatorname{tr}\hat{P}\rho(\hat{P})=\langle\hat{P}\rangle \tag{72}$$

便知道必有$\langle\hat{P}\rangle=0$。这样的讨论不局限于动量算符$\hat{P}$,实际上是普遍的。比如对于谐振子系统的位置算符$\hat{Q}$也可以做这样的讨论。有的读者可能又有疑惑，那如果谐振子的势能部分偏偏就是正比于$(\hat{Q}-a)^2$不是二次函数怎么办呢？这说明我们需要做类似于经典力学中变换参考系的操作消除这个因素。

既然函数$\mathbb{P}(\omega)$[cf. Eq. (69)]非负且归一，那么Eq. (67)就可以用统计学语言表述为

$$E_{\mathrm{k}}=\mathbb{E}\left[\frac{\omega}{4}\coth\frac{\beta\omega}{2}\right], \tag{73}$$

这里$\mathbb{E}[\bullet]$代表函数$\bullet$在$\mathbb{P}(\omega)$概率分布下的期望值。如果我们将$\hbar$写进去以恢复国际单位制

$$E_{\mathrm{k}}=\mathbb{E}\left[\frac{\hbar\omega}{4}\coth\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right], \tag{74}$$

就可以清楚的看到为什么Eq. (74)可以被视作能均分定理的量子推广。我们注意到的确对于不同的自由度，Eq. (74)右边的值是不一样的。因为分布函数Eq. (69)中的m和$\tilde{\chi}_{PP}^{(-)}(\omega)$可以设想都是与自由度有关的。如果我们取经典极限

$$\lim_{\hbar\to0}E_{\mathrm{k}}=\lim_{\hbar\to0}\mathbb{E}\left[\frac{\hbar\omega}{4}\coth\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right]=\lim_{\hbar\to0}\mathbb{E}\left[\frac{1}{2\beta}\right]=\frac{1}{2\beta}. \tag{75}$$

我们仍然可以回到经典的能均分定理，即任意自由度的动能都等于$1/2\beta$. 这是因为，即使分布函数与自由度有关，我们的目标函数$(\hbar\omega/4)\coth(\hbar\beta\omega/2)$却是和**自由度无关**的。这也正是量子意义下能均分的含义。还需要指出的是，我们的推导甚至没有假设系统是准封闭系统(经典的能均分定理一般是指准封闭系统，因为只有这样才能应用正则系综)，只需要$\hat{P}$所属的系统由吉布斯态描述即可。通常来说，对于系统中的粒子$\hat{P}\in H_{\mathrm{S}}$而$\rho_{\mathrm{S}}\propto e^{-\beta H_{\mathrm{S}}}$我们的讨论是成立的。但是哪怕粒子是热库的粒子，甚至只是存在于相互作用中的“假想粒子”，只要$\rho_{\mathrm{T}}\propto e^{-\beta H_{\mathrm{T}}}$我们就可以在总空间中重复这里的推导。还需要指出，使用涨落耗散定理于具体讨论的内容和达到平衡之前的动力学过程无关，文献甚至出现了电路的能均分定理[26].

即使是近些年，涨落耗散定理也还在发展。在随机热力学中涨落耗散定理的对应物也被一些学者讨论。还有学者热衷于推广涨落耗散定理的前提条件，比如考虑稳态的涨落耗散定理。限于我的水平和讲义的篇幅，我无法详细介绍更多。感兴趣的读者可以参考综述[4]来获取更多内容。最后强调一下，在现代热力学的发展中，还出现一组涨落定理(fluctuation theorem)可以从涨落轨迹(fluctuation trajectory)的层次讨论可逆性与时间箭头问题，请不要将涨落定理与涨落耗散定理相混淆。对前者感兴趣的读者除了参考综述[4]或专著[27].

V　习题：自由能谱理论

近几年的文献中[28]讨论的所谓自由能谱理论其实就是涨落耗散定理的推论。由于其内容有趣且不需要太多背景介绍(在本讲义的基础上)，这里将其中的内容推广并改编成习题供大家参考。

<u>**题目**</u> 考虑一个依赖参数λ的哈密顿量$H(\lambda)$，如果非常平滑缓慢的变化参数λ，这个过程可以被认为是可逆过程。我们假设系统总是处于依赖于λ的吉布斯态$\rho(\lambda) = e^{-\beta H(\lambda)}/\operatorname{tr} e^{-\beta H(\lambda)}$，其中$\beta$是常数。对于任意一个算符，无论其是否依赖于于$\lambda$，不妨都将其记作$\hat{O}(\lambda)$。我们总可以定义其系综平均为$\langle\hat{O}(\lambda)\rangle := \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\rho(\lambda)$。

<u>**问题1**</u> 试求出这个此系综平均$\langle\hat{O}(\lambda)\rangle$对参数$\lambda$的一阶导数。

<u>**问题2**</u> 类比经典热力学，自由能可以定义为$A(\lambda) := -\beta^{-1}\ln\operatorname{tr} e^{-\beta H(\lambda)}$。为了使之适用于上题中的结论，我们取$\hat{O}(\lambda) = A(\lambda)\mathbb{1}$，其中$\mathbb{1}$是单位算符。请利用上题中的结论计算此时$\langle\hat{O}(\lambda)\rangle \equiv \langle A(\lambda)\mathbb{1}\rangle$的一阶导数，从而得到$A(\lambda)$的一阶导数。

<u>**问题3**</u> 考虑开放系统$H(\lambda) = H_{\mathrm{S}} + H_{\mathrm{B}} + \lambda\hat{S}\hat{B}$，其中$\hat{S}$与$\hat{B}$分别是体系与环境的算符。在$\lambda = 0$缓慢变为$\lambda = 1$的过程中，利用上题所得到的结论，将自由能的变化量用已知量表示出来。我们已知$\hat{S}$与$\hat{B}$在$\rho(\lambda)$下的所有系综平均和关联函数。

<u>**解答1**</u> 我们很容易写出$\langle\hat{O}(\lambda)\rangle$导数的表达式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\langle\hat{O}(\lambda)\rangle = \operatorname{tr}\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\rho(\lambda) + \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}\rho(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}, \tag{76}$$

在接下来的推导中我们记$Z(\lambda) = \operatorname{tr} e^{-\beta H(\lambda)}$。如此就有$\rho(\lambda) = e^{-\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-1}$。Equation (76)中的第一项是容易处理的，就等于$\langle\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)/\mathrm{d}\lambda\rangle$。我们再来看Eq. (76)第二项。后者可以进一步计算为

$$\begin{aligned}\operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}\rho(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} &= \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}e^{-\beta H(\lambda)}}{\mathrm{d}\lambda}\cdot Z(\lambda)^{-2} + \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-\beta H(\lambda)}\cdot(-1)\cdot Z(\lambda)^{-2}\cdot\frac{\mathrm{d}Z(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\\ &= \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}e^{-\beta H(\lambda)}}{\mathrm{d}\lambda}\cdot Z(\lambda)^{-1} - \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-2}\cdot\frac{\mathrm{d}Z(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda},\end{aligned} \tag{77}$$

接下来就不好处理了，因为遇到形如$\mathrm{d}e^{-\beta H(\lambda)}/\mathrm{d}\lambda$这样的导数。幸运的是我们有恒等式

$$\frac{\mathrm{d}e^{\hat{O}(\lambda)}}{\mathrm{d}\lambda} = \int_0^1 \mathrm{d}s\, e^{(1-s)\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{s\hat{O}(\lambda)}. \tag{78}$$

为了行文流畅，我们留到最后再证明Eq. (78)。利用Eq. (78)我们得出Eq. (77)第一项为

$$\begin{aligned}\text{Eq. (77)第一项} &= \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}e^{-\beta H(\lambda)}}{\mathrm{d}\lambda}\cdot Z(\lambda)^{-1}\\ &= \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)\int_0^1 \mathrm{d}s\, e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}[-\beta H(\lambda)]}{\mathrm{d}\lambda}e^{-s\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-1}\\ &= -\beta\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{-s\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-1}.\end{aligned} \tag{79}$$

为了计算Eq. (77)第二项，我们需要先计算

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}Z(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\operatorname{tr} e^{-\beta H(\lambda)}\\ &= -\beta\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr} e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{-\beta s H(\lambda)}\\ &= -\beta\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr} e^{-s\beta H(\lambda)}e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\\ &= -\beta\operatorname{tr} e^{-\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda},\end{aligned} \tag{80}$$

于是有

$$\begin{aligned}\text{Eq. (77)第二项} &= -\operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-1}\cdot\frac{\mathrm{d}Z(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\cdot Z(\lambda)^{-1}\\ &= -\operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-\beta H(\lambda)}\cdot Z^{-1}(\lambda)\cdot\left(-\beta\operatorname{tr}e^{-\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right)\cdot Z(\lambda)^{-1}\\ &= \beta\langle\hat{O}(\lambda)\rangle\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle. \end{aligned}\tag{81}$$

注意我们用到对于任何算符而言$\operatorname{tr}\hat{A}e^{-\beta H(\lambda)}\cdot Z(\lambda)^{-1} = \langle\hat{A}\rangle$ 于是综合Eqs. (79)和(81)并考虑Eq. (76)中第一项，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\langle\hat{O}(\lambda)\rangle = \left\langle\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle - \beta Z^{-1}(\lambda)\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr}\hat{O}(\lambda)e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{-s\beta H(\lambda)} + \beta\langle\hat{O}(\lambda)\rangle\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle.\tag{82}$$

最后，恒等式(84)简证如下(这部分参考了这个网页)。首先注意到Eq. (78)实际上就是如下等式在$t = 1$时的情况：

$$e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)} = \int_0^t \mathrm{d}s\, e^{-s\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{s\hat{O}(\lambda)}.\tag{83}$$

所以我们只需要证明Eq. (83)即可。我们又注意到Eq. (83)两边在$t = 0$时显然成立，所以我们只需要证明两边对t的导数总相等即可，Eq. (83)两边对t求导后得到

$$-\hat{O}(\lambda)e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)} + e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left[\hat{O}(\lambda)e^{t\hat{O}(\lambda)}\right] = e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)},\tag{84}$$

于是

$$\text{Eq. (84)的左边} = -\hat{O}(\lambda)e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)} + e^{-t\hat{O}(\lambda)}\frac{\mathrm{d}\hat{O}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)} + e^{-t\hat{O}(\lambda)}\hat{O}(\lambda)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}e^{t\hat{O}(\lambda)} = \text{Eq. (84)的右边}\tag{85}$$

这里我们用到了一般来说算符$\hat{O}(\lambda)$和$e^{-t\hat{O}(\lambda)}$总是对易的这一事实。于是我们证明了Eq. (84)。

解答2 依题意将$\hat{O}(\lambda) = \ln Z(\lambda)\mathbb{1}$代入Eq. (82)得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\langle\hat{O}(\lambda)\rangle &= \left\langle\frac{\mathrm{d}(-\beta^{-1}\ln Z(\lambda)\mathbb{1})}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle - \beta Z(\lambda)^{-1}\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr}(-\beta^{-1}\ln Z(\lambda)\mathbb{1})e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{-s\beta H(\lambda)}\\ &\quad + \beta\langle(-\beta^{-1}\ln Z(\lambda)\mathbb{1})\rangle\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle\\ &= -\beta^{-1}Z(\lambda)^{-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}Z(\lambda) + Z(\lambda)^{-1}\ln Z(\lambda)\int_0^1 \mathrm{d}s\ \operatorname{tr}e^{-(1-s)\beta H(\lambda)}\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}e^{-s\beta H(\lambda)}\\ &\quad - \ln Z(\lambda)\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle\\ &= \left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle + \ln Z(\lambda)\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle - \ln Z(\lambda)\left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle\\ &= \left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle. \end{aligned}\tag{86}$$

所以结论是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}A(\lambda) = \left\langle\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle.\tag{87}$$

可见自由能的导数可以由哈密顿量导数来简单地表达。

解答3 利用Eq. (87)得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}A(\lambda) = \langle\hat{S}\hat{B}\rangle, \tag{88}$$

其积分就是所谓变化量

$$\Delta A \coloneqq \int_0^1 \mathrm{d}\lambda\,\langle\hat{S}\hat{B}\rangle, \tag{89}$$

这里要注意右边的平均是在$\rho(\lambda)$上求的，所以并不是常量，无法直接求出积分。但是注意到现在系统处于吉布斯态，则可以利用涨落耗散定理的推论[cf. Eq. (61)]得到

$$\frac{1}{2}\langle\{\delta\hat{S}, \delta\hat{B}\}\rangle = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\ \mathrm{Re}[\tilde{\chi}^{(-)}_{SB}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2} \tag{90}$$

这里我们重新记作$\delta\hat{S} \equiv \hat{S} - \langle\hat{S}\rangle\mathbb{1}$与$\delta\hat{B} \equiv \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\mathbb{1}$来强调我们在使用涨落耗散定理时已经做了Eq. (25)那样的变换。既然$\hat{S}$和$\hat{B}$分别属于系统与环境，他们必然对易，那么就有

$$\frac{1}{2}\langle\{\delta\hat{S}, \delta\hat{B}\}\rangle = \langle\delta\hat{S}\delta\hat{B}\rangle = \langle\hat{S}\hat{B}\rangle - \langle\hat{S}\rangle\langle\hat{B}\rangle \tag{91}$$

综合Eqs. (90)和(91)并代入Eq. (89)我们得到

$$\Delta A = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda\left[\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\ \mathrm{Re}[\tilde{\chi}^{(-)}_{SB}(\omega)]\coth\frac{\beta\omega}{2} + \langle\hat{S}\rangle\langle\hat{B}\rangle\right]. \tag{92}$$

注意到根据条件我们已经知道所有系综平均与关联函数，其中$C_{SB}(t)$可以通过Eqs. (43)和(47)来表示$\tilde{\chi}^{(-)}_{SB}(\omega)$，于是我们断言Eq. (92)中所有量都是已知量。

讨论 题干中所给的物理过程可以理解为在初始时候体系没有和热库接触，最终体系与热库一起达到吉布斯态。求这一弛豫过程中总系统自由能的变化量。文献[28]将Eq. (92)第一项进一步变形，最终结果称之为自由能谱并做了进一步分析。感兴趣的读者可以参考原文。实际上用第一题的结论Eq. (82)我们还可以讨论别的物理量。比如冯-诺依曼熵$S^{\mathrm{vN}}(\lambda) = -\langle\ln\rho(\lambda)\rangle$和内能$U(\lambda) = \langle H(\lambda)\rangle$。进一步地还可以验证热力学熵$S^{\mathrm{th}}(\lambda) = \beta U(\lambda) - A(\lambda)$与冯诺依曼熵是恒等的。这也是符合预期的。由于计算较为繁琐，所以这样不再讨论。感兴趣的读者可以自己尝试一下。本题中引入别的参数λ来表示体系缓慢变化的手段，被称作Kirkwood热力学积分形式(thermodynamic integration formalism)[29]，也可参考专著[30]。

VI 总结，致谢与后记

总结

本讲义粗略介绍了涨落耗散定理并简单讨论了其应用。在论证与文字介绍的过程中我尽量避免繁难的数学计算，也尽力绕开抽象的概念。原本我还打算加上非马尔科夫动力学与自由能谱理论的内容。但是由于时间实在仓促，我仅在六天前被告知参加讨论班，实在是没有太多的时间完成剩下的部分。考虑到赶工出来的话质量也较差，不如暂时搁置以后再补上。当然，还有一个重要的原因是我水平也受限，无法驾驭太多的话题，我从未掩饰这一点。我还在讲义最后附上了涨落耗散定理的极简史。如果读者希望在论文中引用涨落耗散定理，这一小节将会很有帮助。

致谢

•感谢各位同学们参加讨论班。

•感谢武汉大学21级郑卜凡同学邀请我参加讨论班。他对讲义初稿做出的反馈使得我坚持以一致的写作风格完成这份讲义。郑同学还向我介绍讨论班学生的基础水平，这也对讲义的完成有重大指导意义。如果没有这些关键的信息，可能讲义的参考价值将大打折扣。同时郑同学还指出了讲义中Eq. (44)的数学严格性问题。

•感谢qq好友李推荐本征态热化，out of time order关联函数等文献。李还帮我指出很多笔误，大大提升了讲义的可读性。李基础很扎实，博闻强识，了解很多前沿话题，我经常在与他的交流中受益。此次他推荐的文献更是使得讲义不会太过“古董”。

•感谢东京大学龚宗平教授(Prof. Zongping Gong)指出若干笔误，以及一些科学性与逻辑性错误。龚学长是统计物理与凝聚态理论的知名专家。虽说不可迷信权威，但是那是对科研来说。写讲义这种叙述早已成熟结果的事情，还是找一位资深人士来“把关”为好。

•最后，感谢玻尔兹曼，麦克斯韦和吉布斯，以及众多科学前驱为我们揭示物质世界美妙的规律。我在追寻这些伟大学者的脚步而完成讲义的过程中也收获良多，甚至产生了新课题的想法。哪怕“拾人牙慧”也能“满载而归”，可能这就是“人类群星闪耀时”吧。

后记

我第一次翻开苏汝铿老师统计物理教材[1]时还是大一的寒假，就被统计物理学深深地吸引。后来坚定地走上了统计物理学研究的道路(真不愧是“苏入坑”)。现在我研究生第一年的寒假都快过去，虽然学了四年多，可是现在才算是了解涨落耗散定理。我甚至都不敢说我熟练了苏汝铿教材上的有关章节。时间过的太快，但是我学的，研究的却太慢！不得不感叹统计物理学的博大精深。本科的时候经常苦于难以得到统计物理杰出学者们的指点。现在进入了研究生院，虽然接触到更好的科研平台，但是做学生的感觉是和本科时不一样的。我时常回到武大拜访之前的同学。大家都感慨哪怕是再走进武大都有一种陌生的感觉，好像我没有读过武大一般。

武汉大学的同学们学习能力较强，在选课上总是出现“欲求不满”的情况。于是物理系的学生们总是会自发组织理论物理的讨论班。虽然杜一剑老师带领我们先后举办过规范场论和代数拓扑的讨论班。可是最让我印象深刻的却是完全由我们19级学生在大二暑假时组织的高等量子力学讨论班。其中，第一次我有幸主讲。记得我们只能借到夜晚的“阳光房”，在昏暗的灯光下我向大家介绍表象理论，量子力学基本假设等等。有同学夸奖我将了好多“干货”，还有同学批评我基本没谈过测量理论......现在21级的学生也是一样的。他们也自发组织了以统计物理为主题的讨论班。他们是幸运的，因为可以借到更好的场所。而我更是幸运，因为住在武汉，寒假回国期间得以再次回到讨论班。

在武汉大学的最后一晚，我人生中第一篇论文被接收了。室友们都向我表示庆祝。我们晚上绕着武大转，凌晨三点才回去睡觉。醒来的时候一个室友已经离开。那时我是绝不会想到武汉大学还能是一个陌生的大学。

但是我相信这次回到武汉大学的讨论班，不会有那种陌生的感觉。

童心海　　2024年3月7日

即将前往珞珈山

A 涨落耗散定理的极简史

电弱统一理论的建立者之一，伟大的物理学家史蒂文·温伯格(Steven Weinberg)曾建议[31]研究人员应当了解一些科学史，至少自己研究领域的历史。所以，让我们来简单了解一下涨落耗散定理的前世今生。

Figure 1: 如果对于气体理论的一时不喜欢而把它埋没，对科学将是一个悲剧。例如，由于牛顿的权威而使波动理论受到的待遇就是一个教训。我意识到我只是一个软弱无力的与时代潮流抗争的个人，但仍在力所能及的范围内做出贡献，使得一旦气体理论复苏，不需要重新发现许多东西 —**路德维希·爱德华·玻尔兹曼(Ludwig Eduard Boltzmann 1844.2.20–1906.9.5)**
•1905年, 借助玻尔兹曼的统计力学, 爱因斯坦建立了布朗运动理论[32]
•1906年, 或许由于自己支持的“原子论”遭到学界强烈质疑而心力交瘁, 玻尔兹曼在度假时自杀[33]
•1908年, 佩兰通过实验证明爱因斯坦理论的正确性, 有力地证明了物质是由原子构成的[34]
•1926年, 薛定谔发表了以他名字命名的方程, 他本想成为玻尔兹曼的学生[35]
•1928年, 约翰逊与尼奎斯解释了他们在电路中发现的噪声现象, 现在这种噪声以他们的名字命名[36, 37]
•1951年, 卡伦与韦尔顿认为布朗运动理论和电路噪声可以统一起来, 他们的结果被称之为**涨落耗散定理**[18]
•1966年, 久保亮五推广了涨落耗散定理并给出其基于量子统计的普遍证明[19]
•1993年, 库利亚多洛与库尔昌通过定义等效温度将涨落耗散定理推广到自旋玻璃系统[38]
•2024年, 从玻尔兹曼开始的统计物理学还在发展中, 不知道下一次突破在哪里
图中出现的杰出学者从上到下，从左到右依次是：玻尔兹曼*(Ludwig Boltzmann)*、爱因斯坦*(Albert Einstein)*、薛定谔*(Erwin Schrödinger)*、佩兰*(Jean Perrin)*、约翰逊*(John Johnson)*、尼奎斯*(Harry Nyquist)*、卡伦*(Herbert Callen)*、韦尔顿*(Theodore Welton)*、久保亮五*(Ryogo Kubo)*、库利亚多洛*(Leticia Cugliandolo)*和库尔昌*(Jorge Kurchan)*

[1] 苏汝铿. 统计物理学. 高等教育出版社, 2019.5.

[2] Luca D'Alessio, Yariv Kafri, Anatoli Polkovnikov, and Marcos Rigol. From quantum chaos and eigenstate thermalization to statistical mechanics and thermodynamics. *Advances in Physics*, 65(3):239–362, 2016.

[3] Rahul Nandkishore and David A Huse. Many-body localization and thermalization in quantum statistical mechanics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 6(1):15–38, 2015.

[4] Udo Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Reports on progress in physics*, 75(12):126001, 2012.

[5] Hayato Kinkawa. Derivation of the GKSL equation with the effective Liouvillian of open quantum systems. Master's thesis, University of Tokyo, 2024.

[6] GW Ford and M Kac. On the quantum langevin equation. *Journal of statistical physics*, 46:803–810, 1987.

[7] Howard Carmichael. *An open systems approach to quantum optics: lectures presented at the Université Libre de Bruxelles, October 28 to November 4, 1991*, volume 18. Springer Science & Business Media, 2009.

[8] YiJing Yan and RuiXue Xu. Quantum mechanics of dissipative systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56:187–219, 2005.

[9] Dmitrii Nikolaevich Zubarev. Nonequilibrium statistical thermodynamics. *Nonequilibrium statistical thermodynamics Transl. into ENGLISH from unidentified Russian book*, 1973.

[10] Ryogo Kubo, Morikazu Toda, and Natsuki Hashitsume. *Statistical physics II: nonequilibrium statistical mechanics*, volume 31. Springer Science & Business Media, 2012.

[11] Leo P Kadanoff. *Quantum statistical mechanics*. CRC Press, 2018.

[12] Alex Kamenev. *Field theory of non-equilibrium systems*. Cambridge University Press, 2023.

[13] Mark Srednicki. *Quantum field theory*. Cambridge University Press, 2007.

[14] Mehran Kardar. *Statistical physics of fields*. Cambridge University Press, 2007.

[15] Joseph I Kapusta and PV Landshoff. Finite-temperature field theory. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, 15(3):267, 1989.

[16] Shenglong Xu and Brian Swingle. Scrambling dynamics and out-of-time-ordered correlators in quantum many-body systems. *PRX quantum*, 5(1):010201, 2024.

[17] Ignacio García-Mata, Rodolfo A. Jalabert, and Diego A. Wisniacki. Out-of-time-order correlators and quantum chaos. *Scholarpedia, 18(4):55237 (2023)*, September 2022.

[18] Herbert B Callen and Theodore A Welton. Irreversibility and generalized noise. *Physical Review*, 83(1):34, 1951.

[19] Rep Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, 29(1):255, 1966.

[20] P Bialas, J Spiechowicz, and J Łuczka. Quantum analogue of energy equipartition theorem. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 52(15):15LT01, 2019.

[21] Jerzy Łuczka. Quantum counterpart of classical equipartition of energy. *Journal of Statistical Physics*, 179(4):839–845, 2020.

[22] Aritra Ghosh, Malay Bandyopadhyay, Sushanta Dattagupta, and Shamik Gupta. Quantum brownian motion: A review. June 2023.

[23] Xin-Hai Tong. Quantum counterpart of equipartition theorem in quadratic systems. September 2023.

[24] Xin-Hai Tong and Yao Wang. On quantum equipartition theorem for general systems. November 2023.

[25] 王尧. *开放体系量子力学: 耗散子理论*. PhD thesis, 中国科学技术大学, 2020.

[26] Aritra Ghosh. Generalised energy equipartition in electrical circuits. *Pramana*, 97(2):82, 2023.

[27] Naoto Shiraishi. *An Introduction to Stochastic Thermodynamics: From Basic to Advanced*, volume 212. Springer Nature, 2023.

[28] Hong Gong, Yao Wang, Hou-Dao Zhang, Rui-Xue Xu, Xiao Zheng, and YiJing Yan. Thermodynamic free-energy spectrum theory for open quantum systems. *The Journal of Chemical Physics*, 153(21), 2020.

[29] John G Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *The Journal of chemical physics*, 3(5):300–313, 1935.

[30] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Row, 1976.

[31] Steven Weinberg. Four golden lessons. *Nature*, 426(6965):389–389, 2003.

[32] Albert Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Corporation, 1956.

[33] Carlo Cercignani. *Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms.* OUP Oxford, 2006.

[34] The Nobel Prize in Physics 1926. The nobel prize in physics 1926 was awarded to jean baptiste perrin ”for his work on the discontinuous structure of matter, and especially for his discovery of sedimentation equilibrium”. https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1926/summary/.

[35] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6):1049, 1926.

[36] John Bertrand Johnson. Thermal agitation of electricity in conductors. *Physical review*, 32(1):97, 1928.

[37] Harry Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Physical review*, 32(1):110, 1928.

[38] Leticia F Cugliandolo and Jorge Kurchan. Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Physical Review Letters*, 71(1):173, 1993.