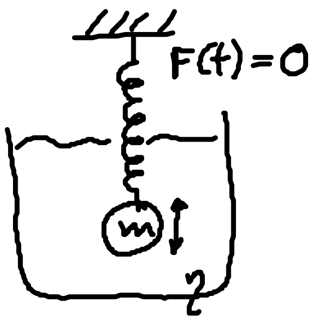
$$x(\omega) = \chi(\omega)\, F(\omega)$$

- statistische Mechanik: zwei Situationen

(1) System im thermischen GG:

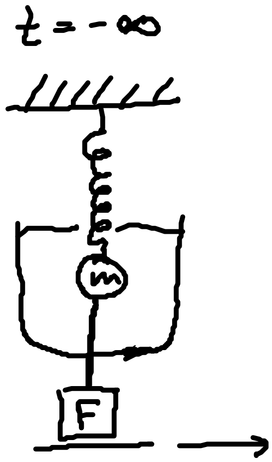


Hamiltonian: $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$

Zitterbewegung im Wärmebad um $\langle x \rangle = 0$:

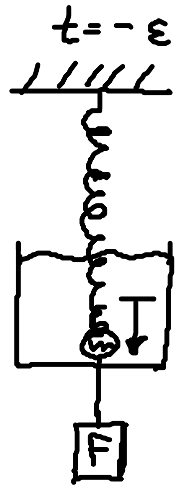
$$C(t) = \langle x(0)\, x(t) \rangle$$

(2) Relaxation ins thermische GG:



für $t = -\infty + \varepsilon$

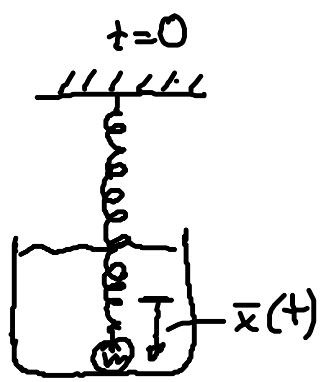
Feder + $\boxed{F}$ relaxiere in neues therm. GG.



$\xrightarrow{\text{entferne}}$ $\boxed{F}$

Hamiltonian: (Oszillator + Last)

$$H = H_0 \underbrace{- F x_0}_{\text{Last verliert an pot. Energie}}$$



Nichtgleichgewichts-situation:
$\bar{x}(t)$ relaxiert ins therm. GG mit $\langle x \rangle$ [s. Situation (1)]

7.2 Fluktuations-Dissipationstheorem I: Onsagers Regressionshypothese

- Modellsystem: charakterisiert durch

(1) dynamische Suszeptibilität:

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta\bar{x}(\omega) &= \chi(\omega)\, F(\omega) \\ \Delta\bar{x}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty}\chi(t-t')F(t')\,dt' \end{aligned}} \quad (7.7)$$

... allgemeinste lineare Relation zwischen generalisierter, von außen einwirkender Kraft $F(t)$ und generalisierter Wegvariable $\Delta\bar{x}(t)$

[mit $\Delta\bar{x}(t) = \bar{x}(t) - \langle x\rangle$]

Mittelwert von x im therm. GG. ohne $F(t)$

Bem.:
1. $\chi(t) = 0,\ t<0$ ... Kausalität!
2. $[Fx]$ = Energie
3. $\boxed{\bar{N} = \frac{\omega}{2} F^2(\omega)\,\chi''(\omega)}$

... die vom System in ein Wärmebad dissipierte Energie [Herleitung: wie für Gl. (7.6)]

(2) Hamiltonian $H_0(x)$

... Energie von Mikrozuständen mit Auslenkung x

(3) für konstante, von außen wirkende Kraft:

Störhamiltonian: $\boxed{\Delta H = -Fx}$ (7.9)

- Betrachte Relaxation ins therm. GG: [vgl. Kap. 7.1]

(1) Präparation des Nicht-GG:

$t=-\infty$: lege konstante Kraft F an

$\longrightarrow$ $t=-\varepsilon$: konstante mittlere Auslenkung:

$$\Delta\bar{x} = \bar{x}(0) - \langle x\rangle$$

therm. Fluktuat. von x um $\bar{x}(0)$

(2) Nicht-GG-Dynamik:

$t=0: \quad F=0 \longrightarrow$ Relaxation von $\bar{x}(0) \longrightarrow \langle x \rangle$

• Lösung: für diese Nicht-GG-Dynamik

(1) (7.7) $\longrightarrow \quad \Delta\bar{x}(t) = F\int_{-\infty}^{0} \chi(t-t')\,dt' \quad (7.10)$

oder (2) Onsagers Regressionshypothese

• Herleitung von (2):

(i) Anfangswert $\bar{x}(0)$:

$$\bar{x}(0) = \frac{\sum e^{-\beta(H_0+\Delta H)} x(0)}{\sum e^{-\beta(H_0+\Delta H)}}$$

(ii) zeitlicher Verlauf von $\bar{x}(t)$

$$\bar{x}(t) = \frac{\sum e^{-\beta(H_0+\Delta H)} x(t)}{\sum e^{-\beta(H_0+\Delta H)}}$$

zeitlicher Verlauf von $x(t)$ aufgrund mikroskopischer Dynamik

Wahrscheinlichkeit, mit der kahn $x(t)$ mit Anfangswert $x(0)$ vorkommt!

$$\xrightarrow[\beta\Delta H \ll 1]{\Delta H \ll H_0} \bar{x}(t) = \frac{\sum e^{-\beta H_0}(1-\beta\overset{-Fx(0)}{\Delta H}+\dots)\,x(t)}{\underbrace{\sum e^{-\beta H_0}(1-\beta\Delta H)}_{(\sum e^{-\beta H_0})\left(1-\underbrace{\frac{\sum \beta\overset{-Fx}{\Delta H}\, e^{-\beta H_0}}{\sum e^{-\beta H_0}}}_{-\beta F\langle x\rangle}\right)}}$$

$$\left[\frac{1}{1+x} \approx 1-x\right] \quad \approx \frac{1}{\sum e^{-\beta H_0}}\left[\sum e^{-\beta H_0}\left(1+\beta F x(0) \ldots\right) x(t)\right]$$

$$* \left[1-\beta F \langle x \rangle \ldots\right]$$

Führe ein: $$\boxed{\langle x(0) x(t) \rangle = \frac{\sum e^{-\beta H_0} x(0) x(t)}{\sum e^{-\beta H_0}}} \quad (7.11)$$

... zeitliche Autokorrelationsfunktion

$$\rightarrow \bar{x}(t) \approx \langle x \rangle + \beta F\left[\langle x(0) x(t) \rangle - \langle x \rangle^2\right] + O((\beta F)^2)$$

Führe ein:
$$\boxed{\begin{aligned} \Delta x(t) &= x(t) - \langle x \rangle \\ C(t) &= \langle \Delta x(0)\, \Delta x(t) \rangle \\ &= \langle x(0) x(t) \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}} \quad (7.12)$$

<u>NB</u>: (1) $C(t \to \infty) = 0$

... Verlust von Korrelationen zwischen $\Delta x(0)$ und $\Delta x(t)$

(2) $C(t) = C(-t)$

$$\xrightarrow{(7.12)} \quad \boxed{\Delta \bar{x}(t) = C(t)\, \beta F + O((\beta F)^2)} \quad (7.13)$$

... Onsagers Regressionshypothese:
Eine Nicht-GG-Störung $\Delta \bar{x}(t)$ relaxiert wie zeitliche Korrelation von $\Delta x(t)$ im therm. GG

7.3 Fluktuations-Dissipations Theorem II

a) Herleitung: • Sehe (7.10) = (7.13)

$$\Delta \bar{x}(t) = C(t)\, \beta \cancel{F} = \cancel{F} \int_{-\infty}^{0} \chi(\underbrace{t-t'}_{\tau})\, \underbrace{dt'}_{-d\tau}$$

$$\longrightarrow \quad \beta C(t) = -\int_{\infty}^{t} \chi(\tau)\, d\tau$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{d}{dt} C(t), & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}} \qquad (7.14)$$

- Betrachte:

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2i}\left[\chi(\omega) - \chi^*(\omega)\right]$$

$$\text{mit } \chi(\omega) \overset{(7.14)}{=} -\beta \int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dt} C(t)\right] e^{i\omega t}\, dt$$

$$= -\beta \left[C(t) e^{i\omega t}\Big|_0^{\infty} - i\omega \int_0^{\infty} C(t) e^{i\omega t}\, dt \right]$$

$$\overset{C(\infty)=0}{=} \beta C(0) + \beta i\omega \int_0^{\infty} C(t) e^{i\omega t}\, dt$$

$$\longrightarrow \chi''(\omega) = \frac{1}{2i}\Big[\beta(i\omega)\int_0^{\infty} \dots + \underbrace{\beta(i\omega)\int_0^{\infty} \underbrace{C(t)}_{C(-t)} e^{-i\omega t}\, dt}_{\int_{-\infty}^{0} C(t) e^{i\omega t}\, dt} \Big]$$

$$= \frac{\beta\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C(t)\, dt$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{C(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega}\, \chi''(\omega)} \qquad (7.15)$$

… Fluktuations-Dissipations-Theorem

Fluktuationen im therm. GG

Dissipation von Energie