7.2 Fluktuations-Dissipationstheorem I: Onsagers Regressionshypothese

- Modellsystem:

(1)
$$\boxed{\begin{aligned} \Delta\bar{x}(\omega) &= \chi(\omega)F(\omega) \\ \Delta\bar{x}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty}\chi(t-t')F(t')dt' \end{aligned}} \quad (7.7)$$

mit $\Delta\bar{x}(t) = \bar{x}(t) - \underbrace{\langle x\rangle}_{\text{Mittelwert von } \langle x\rangle \text{ im therm GG}}$

(2) $H_0(x)$

(3) konstante, von außen wirkende Kraft: $\Delta H = -Fx$

- Weg ins thermische GG:

(1) $t = -\infty$: $F \neq 0$

$\longrightarrow t = -\varepsilon$: mittlere Auslenkung: $\Delta\bar{x} = \bar{x}(0) - \langle x\rangle$

(2) Nicht-GG-Dynamik:

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

- Lösung: für Nicht-GG-Dynamik bei $t > 0$:

(1) (7.7) $\longrightarrow$ $\Delta\bar{x}(t) = F\int_{-\infty}^{0}\chi(t-t')dt'$ (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 mikroskop. Dynamik

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

$H_0(x(0)) + \Delta H(x(0))$

$$\xrightarrow{\Delta H \ll H_0} \quad \bar{x}(t) = \frac{\sum e^{-\beta H_0}(1-\beta \overset{-Fx(0)}{\Delta H} + \ldots)\, x(t)}{\sum e^{-\beta H_0}(1-\beta \overset{-Fx}{\Delta H})}$$

$$\left(\sum e^{-\beta H_0}\right)\Big(1 - \underbrace{\frac{\sum \beta \Delta H e^{-\beta H_0}}{\sum e^{-\beta H_0}}}_{-\beta F \langle x \rangle}\Big)$$

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

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

... zeitliche Autokorrelationsfunktion

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

Führe ein:

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

NB: (1) $C(t \to \infty) = 0$

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

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

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

... Onsagers Regressionshypothese:

Eine Nicht-GG-Störung $\Delta\bar{x}(t)$ relaxiert wie zeitlichen Korrelationen von $\Delta x(t)$ im therm. GG

7.3 Fluktuations-Dissipationstheorem II

a) Herleitung:

- Sehe: $(7.10) = (7.13)$

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

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

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

- Betrachte:

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

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

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

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

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

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

$$\longrightarrow \quad \boxed{C(\omega) = \frac{2k_BT}{\omega}\chi''(\omega)} \quad (7.15)$$

... Fluktuations-Dissipations theorem

Fluktuationen im therm. GG

Dissipation von Energie

b) <u>Verallgemeinerung</u>:

$$\boxed{\begin{aligned} x_i(\underline{k},\omega) &= \chi_{ij}(\underline{k},\omega)\, F_j(\underline{k},\omega) \\ \overset{FT}{\longleftrightarrow} \quad x_i(\underline{r},t) &= \iint d^3r'dt'\, \chi_{ij}(\underline{r}-\underline{r}',t-t')\, F_j(\underline{r}',t') \end{aligned}} \quad (7.16)$$

... zeitlich und räumlich nichtlokale lineare Antwort $\underline{x}$ auf generalisierte Kraft $\underline{F}$ in homogenem System

[Argument: $\underline{r}-\underline{r}'$]

$\longrightarrow$ Dissipations-Fluktuationstheorem:

$$\boxed{\begin{aligned} C_{ij}(\underline{k},\omega) &= \frac{2k_BT}{\omega}\chi''_{ij}(\underline{k},\omega) \\ \text{mit } C_{ij}(\underline{k},\omega) &= \iint d^3r\,dt\, \langle x_i(\underline{0},0)\, x_j(\underline{r},t)\rangle e^{i(\omega t-\underline{k}\cdot\underline{r})} \end{aligned}} \quad (7.17)$$

c) <u>Wiener-Khintchine-Theorem</u>:

- Betrachte: eine Variable, nur Zeit

Berechne: $$\langle x(\omega)x^*(\omega')\rangle = \iint \underbrace{\langle x(t)x^*(t')\rangle}_{C(t'-t)=C(t-t')} e^{i(\omega t-\omega' t')}\,dt\,dt'$$

$$= \iint C(t-t')\, e^{i\omega(t-t')}\, e^{i(\omega-\omega')t'}\, d(t-t')\,dt'$$

$$= C(\omega)\, 2\pi\, \delta(\omega-\omega')$$

$$\boxed{\underbrace{\langle |x(\omega)|^2\rangle}_{\text{Spektrale Dichte}} := \int \langle x(\omega) x^*(\omega')\rangle \frac{d\omega'}{2\pi} = C(\omega)} \quad (7.18)$$

... Wiener-Khintchine-Theorem

FT der Autokorrelationsfkt.

• Verallgemeinerung: (7.19)

$$\boxed{\langle x_i(\underline{k},\omega)\, x_j^*(\underline{k},\omega)\rangle := \int \langle x_i(\underline{k},\omega)\, x_j^*(\underline{k},\omega')\rangle \frac{d\omega'}{2\pi} = C_{ij}(\underline{k},\omega)}$$

• Relevanz: für Experiment, Simulation

Messe: $[x(t) \longrightarrow]\; x(\omega) \longrightarrow \langle |x(\omega)|^2\rangle \longrightarrow C(\omega) \longrightarrow C(t)$

Bsp: Lichtstreuung: Messe Streufeld $E(\omega) \longrightarrow \langle |E(\omega)|^2\rangle$

$\longrightarrow C_{EE}(\omega) \longrightarrow C_{EE}(t) \longrightarrow$ Info über Dynamik des Systems

d) Kramers-Kronig-Relationen:

• Motivation: FD-Theorem: $C(\omega) \longrightarrow \chi''(\omega) \xrightarrow[\text{Rel.}]{\text{KK-}} \chi'(\omega)$

$$\boxed{\text{Kausalität} \longrightarrow \chi'(\omega) \longleftrightarrow \chi''(\omega)} \quad (7.20)$$