

## 7.2 Fluktuation-Dissipationstheorem I:

### Onsagers Regressionshypothese

• Modellsystem:

(1)

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

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

(2)  $H_0(x)$

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

• Weg ins Fernische GG:

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

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

(2) Nicht-GG-Dynamik,

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

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

$$(1) (7.7) \rightarrow \Delta \bar{x}(t) = F \int \chi(t-t') dt' \quad (7.10)$$

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 mikroskop. Dynamik

Wahrscheinlichkeit, mit der  
Kahn  $x(t)$  mit Anfangswert  $x(0)$   
verknüpft!

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

$$\xrightarrow{\Delta H \ll H_0} \bar{x}(t) = \frac{\sum e^{-\beta H_0} (1 - \beta \Delta H + \dots) x(t)}{\sum e^{-\beta H_0} (1 - \beta \Delta H)}$$

-  $Fx(0)$

$$(\sum e^{-\beta H_0}) \left( 1 - \frac{\sum \beta \Delta H e^{-\beta H_0}}{\sum e^{-\beta H_0}} \right)$$

-  $Fx$   
-  $\beta F \langle x \rangle$

$$\left[ \frac{1}{\pi x} \approx 1/x \right] \approx \frac{1}{\sum e^{-\beta H_0}} \left[ \sum e^{-\beta H_0} (1 + \beta F x(0) \dots) x(t) \right] \cdot [1 - \beta F \langle x \rangle]$$

Führe ein

$$\langle x(0) x(t) \rangle = \frac{\sum e^{-\beta H_0} x(0) x(t)}{\sum e^{-\beta H_0}}$$

... zeitliche Autokorrelationsfunktion

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

Führe ein:

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

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

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

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

(7.12)

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

... Ansatz: Regressionshypothese:

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

### 7.3 Fluktuation-Dissipationstheorem II

a) Herleitung:

• Siehe: (7.10) = (7.12)

$$\Delta \bar{x}(t) - C(t) \beta F = F \int_{-\infty}^0 \chi(t-t') \frac{dt'}{-dt'} \quad \text{für } t \geq 0!$$

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

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

• Betrachte:

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

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

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

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

$$\rightarrow \chi''(\omega) = \frac{1}{2i} \left[ \beta i\omega \int_0^{\infty} \dots + \beta i\omega \int_0^{\infty} \underbrace{C(t)}_{C(-t)} e^{-i\omega t} dt \right]$$

$$\underbrace{\int_0^{\infty} C(t) e^{i\omega t} dt}_{-\infty}$$

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

$$\rightarrow C(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \chi''(\omega) \quad (7.15)$$

Fluktuationen im therm. GG  $\uparrow$  ... Fluktuation-Dissipations Theorem  $\uparrow$  Dissipation von Energie

b) Verallgemeinerung:

$$x_i(\underline{k}, \omega) = \chi_{ij}(\underline{k}, \omega) F_j(\underline{k}, \omega) \quad (7.16)$$

FT  $\leftrightarrow$

$$x_i(\underline{r}, t) = \iint d^3r' dt' \chi_{ij}(\underline{r}-\underline{r}', t-t') F_j(\underline{r}', t')$$

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

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

$\rightarrow$  Dissipations-Fluktuationstheorem:

$$C_{ij}(\underline{k}, \omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \chi''_{ij}(\underline{k}, \omega)$$

$$\text{mit } C_{ij}(\underline{k}, \omega) = \iint d^3r dt \langle x_i(\underline{0}, 0) x_j(\underline{r}, t) \rangle e^{i(\omega t - \underline{k} \cdot \underline{r})}$$

(7.17)

c) Wiener-Khinchine-Theorem:

• Betrachte eine Variable, zur Zeit

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

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

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

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

Spektrale  
Dichte

... Wiener-Khintchine-  
Theorem

FT der Autokorrelations-  
fkt.

• Verallgemeinerung:

$$\langle x_i(\xi, \omega) x_j^*(\xi, \omega') \rangle = \int \langle x_i(\xi, \omega) x_j^*(\xi, \omega') \rangle \frac{d\omega'}{2\pi} = C_{ij}(\xi, \omega) \quad (7.19)$$

• Relevanz: für Experiment, Simulation

$$\text{Messe: } [x(t) \rightarrow] x(\omega) \rightarrow \langle |x(\omega)|^2 \rangle \rightarrow C(\omega) \rightarrow C(t)$$

$$\text{Bsp: Lichtbrechung: Messe Streufeld } E(\omega) \rightarrow \langle |E(\omega)|^2 \rangle$$

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

d) Kramers-Kronig-Relationen:

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

$$\text{Kausalität} \rightarrow \chi'(\omega) \leftrightarrow \chi''(\omega) \quad (7.20)$$