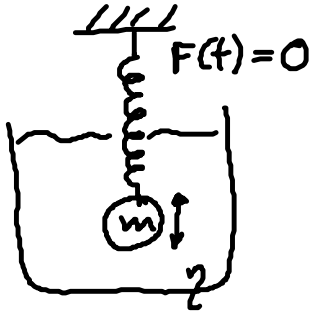


$$x(\omega) = \chi(\omega) F(\omega)$$

• statistische Mechanik: zwei Situationen

(1) System im thermischen GG:

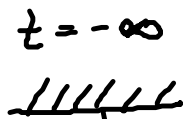


Hamiltonian: $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$

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

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

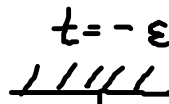
(2) Relaxation ins thermische GG:



Feder + \boxed{F}

 relaxiert in
 neues therm.
 GG.

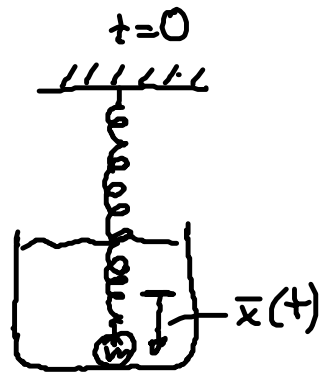
für $t = -\infty + \epsilon$



entferne
 \boxed{F}

Hamiltonian:
 (Oszillator + Last)

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



Nichtgleichgewichtssituation:
 $x(t)$ relaxiert ins
 therm. GG mit $\langle x \rangle$
 [s. Situation (1)]

7.2 Fluktuationen - Dissipations Theorem I:

Onsagers Regressionshypothese

• Modellsystem: charakterisiert durch

(1) dynamische Suszeptibilität:

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

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

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

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

Bem: 1 $\chi(t) = 0, t < 0$... Kausalität!

2 $[Fx] = \text{Energie}$

$$3 \quad \bar{N} = \frac{\omega}{2} F^2(\omega) \chi''(\omega)$$

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

(2) Hamiltonian $H_0(x)$

... Energie von Mikrozuständen mit Ausbleib x

(3) für konstante, von außen wirkende Kraft:

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

• Betrachte Relaxation ins Hem. GG: [vgl. Kap. 7.1]

(1) Präparation des Nicht-GG:

$t = -\infty$: lege konstante Kraft F_{am}

→ $t = -\varepsilon$: konstante mittlere Ausbleib:

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

↑
Bem. Punkt von x um $\bar{x}(0)$

(2) Nicht-GG-Dynamik:

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

• Lösung: für diese Nicht-GG-Dynamik

$$(1) (7.7) \rightarrow \Delta \bar{x}(t) = F \int_0^t \chi(t-t') dt' \quad (7.10)$$

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 Bahn $x(t)$ mit Anfangswert $x(0)$ vorkommt!

$$\frac{\Delta H \ll H_0}{\beta \Delta H \ll 1} \rightarrow$$

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

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

$$= \frac{1 - \beta F \langle x \rangle}{1 - \beta F \langle x \rangle} x(t)$$

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

Führen ein:

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

... zeitliche Autokorrelationsfunktion

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

Führen ein:

$$\Delta x(t) = x(t) - \langle x \rangle \\ C(t) = \langle \Delta x(0) \Delta x(t) \rangle \quad (7.12) \\ = \langle x(0)x(t) \rangle - \langle x \rangle^2$$

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

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

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

(7.12)

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

... Onsagers Regressionshypothese:

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

7.3 Fluktuationen - Dissipations Paradox II

a) Arbeit: • Setze (7.10) = (7.13)

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

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

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

• Betrachte:

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

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

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

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

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

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

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

Fluktuationen
im therm. GG

... Fluktuationen-Dissipations Theorem

Dissipation von Energie