7.3 Fluktuations-Dissipationstheorem II

a) Herleitung:

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

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

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

b) Verallgemeinerung

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

$\xleftrightarrow{FT}$

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

$\longrightarrow$ Fluktuations-Dissipationstheorem: (7.17)

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

c) Wiener-Khintchine-Theorem

- Betrachte: eine Variable, nur Zeit t

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

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

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

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

FT der Auto-Korrelationsfkt.

... Wiener-Kinthine-Theorem

- Verallgemeinerung:

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

- Relevanz: für Experiment, Simulation

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

<u>Bsp:</u> 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

$$C_{EE}(t) \Updownarrow C_{xx}(t)$$

d) Kramers-Kronig-Relation

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

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

- Herleitung:

(1) Definiere: $\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{izt} \chi(t)\, dt = \int_0^{\infty} e^{izt} \chi(t)\, dt$, $\operatorname{Im} z \geq 0$!

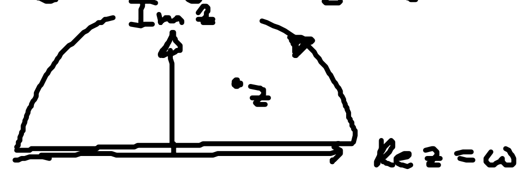
$\longrightarrow \chi(z)$ ist analytisch in $\operatorname{Im} z \geq 0$ Grd: Kausalität

Eigenschaft: $\chi(-z^*) = \chi^*(z)$ (7.21) andere Darstellung:

$$\boxed{\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{\chi(\omega)}{\omega - z}} \quad (7.22)$$

Grd.: Cauchysche Integralformel

$$f(z) = \oint \frac{dz'}{2\pi i} \frac{f(z')}{z' - z}$$



$$\chi(z) = (7.22) + \underbrace{\int_{\frown} \frac{dz'}{2\pi i} \frac{\chi(z')}{z' - z}}_{=0}$$

$= 0$, falls $\chi(\omega) \sim \frac{1}{|\omega|^{1+\delta}}$ für $\omega \to \infty$

$$(2)(7.22) \longrightarrow \chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \chi(\omega) \Big[\frac{1}{\omega - z} \pm \underbrace{\frac{1}{\omega - z^*}}_{} \Big]$$

$\oint \frac{\chi(z)}{z - z^*} = 0$, weil $\frac{\chi(z)}{z - z^*}$ analytisch für $\operatorname{Im} z > 0$

$$\overset{(+)}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi i} \chi(\omega) \operatorname{Re} \frac{1}{\omega - z}}_{} \qquad \overset{(-)}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \chi(\omega) \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - z}}_{}$$

$\left(\chi(\omega) = \operatorname{Re} \chi(\omega) + i \operatorname{Im} \chi(\omega) \right)$

lese ab: $\longrightarrow \operatorname{Re} \chi(z)$ $\qquad \longrightarrow \operatorname{Im} \chi(z)$

$$\text{also: } \chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \operatorname{Im} \chi(\omega) \Big[\operatorname{Re} \frac{1}{\omega - z} + i \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - z} \Big] \quad (7.23)$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - z}} \quad (7.24)$$

... $\chi(z)$ aus $\chi''(\omega)$!

$$\longrightarrow \chi(\omega) = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - (\omega + i\varepsilon)}$$

mit $\lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{x-i\varepsilon} = \lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{x+i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = \underbrace{P\frac{1}{x}} + \pi i\,\delta(x)$ (7.25)

7.26)
$$\boxed{P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x} \dots dx = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_{-\infty}^{-\varepsilon} + \int_{+\varepsilon}^{\infty} \frac{1}{x} \dots dx}$$

... Hauptwert!

$$\longrightarrow \chi(\omega) = P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega} + i\chi''(\omega)$$

$$\boxed{\begin{aligned} \chi'(\omega) &= P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega} \quad \text{(a)} \\ \text{analog: } \chi''(\omega) &= P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega'-\omega} \quad \text{(b)} \end{aligned}} \quad (7.27)$$

... Kramers-Kronig-Relationen

. Wegen: $\chi(-z^*) = \chi^*(z) \xrightarrow{z=\omega} \boxed{\chi''(\omega) = -\chi''(-\omega)}$ (7.28)

... Antisymmetrie

$$(7.27a) \xrightarrow{(7.28)} \chi'(\omega) = P\int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega} + P\int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'+\omega}$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi'(\omega) = 2P\int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\omega'\chi''(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}} \quad (7.29)$$

... nur $\chi''(\omega)$ für $\omega > 0$ nötig!

7.4. Beispiel: Brownsche Teilchen

. System: thermische Bewegung in viskoser Flüssigkeit (Wärmebad!!!)

• mögliche dynamische Variable:

$$\boxed{\begin{aligned}\langle |x(t)-x(0)|^2\rangle &= 2\left[\langle x^2\rangle - \langle \underline{x}(0)\cdot\underline{x}(t)\rangle\right] \\ &= 2\left[C(0) - C(t)\right]\end{aligned}} \quad (7.30)$$

... mittlere quadratische Verschiebung

NB: $\langle \underline{x}(0)\cdot\underline{x}(t)\rangle = 0$!

• dynamische Suszeptibilität:

vernachlässige Trägheitseffekte von Teilchen und Flüssigkeit

$$\longrightarrow \quad \underline{v}(t) = \mu\, \underline{F}(t) \quad \longrightarrow \quad \frac{d\,\underline{x}(t)}{dt} = \mu\, F(t)$$

Mobilität

$\frac{1}{6\pi\eta a}$ für Kugel

$$\xrightarrow{FT} \quad -i\omega\,\underline{x}(\omega) = \mu\,\underline{F}(\omega)$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\underline{x}(\omega) = i\underbrace{\frac{\mu}{\omega}}_{\chi''(\omega)}\underline{F}(\omega)} \quad (7.31)$$

• FD-Theorem:

$$C(\omega) = \int \langle \underline{x}(0)\cdot\underline{x}(t)\rangle e^{i\omega t}\,dt$$

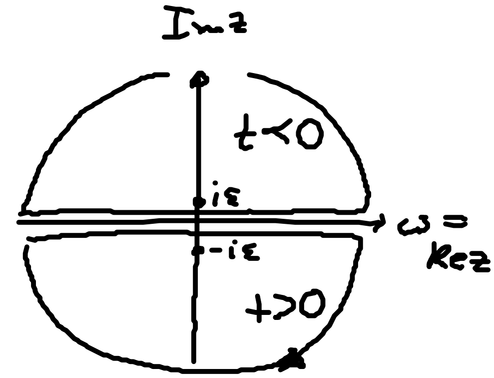
$$= 3\times\frac{2k_BT}{\omega}\,\chi''(\omega) = \frac{6\mu k_BT}{\omega^2}$$

für jede Raumdimension

Berechne:

$$C(0) - C(t) = \int C(\omega)\left(1-e^{-i\omega t}\right)\frac{d\omega}{2\pi}$$

$$= 6\mu k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{\omega^2}}_{\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{(\omega+i\varepsilon)(\omega-i\varepsilon)}} \left(1-e^{-i\omega t}\right)\frac{d\omega}{2\pi}$$



$$\overset{\text{Residuensatz}}{=} \lim_{\varepsilon\to 0} 6\mu k_B T \begin{cases} -\dfrac{2\pi i}{2\pi}\,\dfrac{1-e^{-\varepsilon t}}{-2i\varepsilon} = 3\mu k_B T\, t\,, & t>0 \\[2ex] \dfrac{2\pi i}{2\pi}\,\dfrac{1-e^{\varepsilon t}}{2i\varepsilon} = -3\mu k_B T\, t\,, & t<0 \end{cases}$$

(7.30)
$$\boxed{\begin{aligned} \langle |x(t)-x(0)|^2\rangle &= 2\left[C(0)-C(t)\right] \\ &= 6D\,|t| \quad \dots \text{ Diffusion!} \\ \text{mit } \underbrace{D}_{\text{Fluktuation}} &= \underbrace{\mu}_{\text{Dissipation}} k_B T \quad \dots \text{ Einstein-Relation} \end{aligned}}$$