

7.3 Fluktuationen - Dissipations Theorem II

a) Ableitung:

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

$$\rightarrow \beta C(t) = - \int_{-\infty}^0 \chi(\tau) d\tau$$

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

b) Verallgemeinerung

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

\xleftrightarrow{FT}

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

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

→ Fluktuationen - Dissipations Theorem:

(7.17)

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

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

c) Wiener - Khintchine - Theorem

• Betrachte: eine Variable, zur Zeit t

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

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

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

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

spektrale Dichte

... Wiener-Kintheven

FT der Auto-Korrelations fkt.

• Verallgemeinerung:

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

• Relevanz: für Experiment, Simulation

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

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

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

$$\updownarrow$$

$$C_{xx}(t)$$

d) Kramers-Kronig-Relation

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

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

• Herleitung:

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

$\rightarrow \chi(z)$ ist analytisch in $\text{Im } z \geq 0$ Grund: Kausalität

$$\text{Eigenschaft: } \chi(-z^*) = \chi^*(z) \quad (7.21)$$

andere Darstellung:

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

Grd.: Cauchysche Integralformel

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



$$\chi(z) = (7.22) + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz'}{2\pi i} \frac{\chi(z')}{z' - z}}_{=0, \text{ falls } \chi(\omega) \sim \frac{1}{|\omega|^{1+\delta}}}$$

für $\omega \rightarrow \infty$

$$(2) (7.22) \rightarrow \chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \chi(\omega) \left[\frac{1}{\omega - z} \pm \frac{1}{\omega - z^*} \right]$$

$$\oint \frac{\chi(z)}{z - z^*} = 0, \text{ weil } \frac{\chi(z)}{z - z^*} \text{ analytisch}$$

$$\left(\begin{array}{l} \chi(\omega) = \text{Re } \chi(\omega) \\ + i \text{Im } \chi(\omega) \end{array} \right)$$

$$\stackrel{(+)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi i} \chi(\omega) \text{Re} \frac{1}{\omega - z}$$

lese ab: $\rightarrow \text{Re } \chi(z)$

$$\stackrel{(-)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \chi(\omega) \text{Im} \frac{1}{\omega - z}$$

$\rightarrow \text{Im } \chi(z)$

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

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

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

$$\rightarrow \chi(\omega) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - (\omega + iz)}$$

$$\text{mit } \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x-i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{x+i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = P \frac{1}{x} + \pi i \delta(x) \quad (7.25) \quad 7.26$$

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x} \dots dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-\varepsilon} + \int_{+\varepsilon}^{\infty} \frac{1}{x} \dots dx$$

... Hauptwert!

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

$$\chi'(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (a) \quad (7.27)$$

analog:

$$\chi''(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (b)$$

... Kramers-Kronig-Relationen

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

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

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

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

7.4. Beispiel: Brownsche Teilchen

System: thermische Bewegung in viskoser Flüssigkeit (Wannebad!!!)



• mögliche dynamische Variable:

$$\langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle = 2 \left[\langle x^2 \rangle - \langle x(0) \cdot x(t) \rangle \right] \quad (7.30)$$
$$= 2 [C(0) - C(t)]$$

... mittlere quadratische Verschiebung

NB: $\langle x(0) - x(t) \rangle = 0!$

• dynamische Suszeptibilität:

vernachlässige Trägheitseffekte von Teilchen und Flüssigkeit

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

↑
Mobilität
 $\frac{1}{6\pi\eta a}$ δ = Kugel

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

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

• FD-Theorem:

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

$$= 3 \times \frac{2k_B T}{\omega} \chi''(\omega) = \frac{6\mu k_B T}{\omega^2}$$

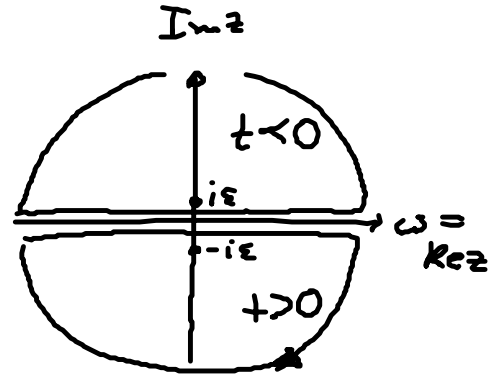
↖
für jede
Rahmdimension

Berechne:

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

$$= 6\mu k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega^2} (1 - e^{-i\omega t}) \frac{d\omega}{2\pi}$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(\omega + i\epsilon)(\omega - i\epsilon)}$$



Residuum
satz = $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} 6\mu k_B T \begin{cases} -\frac{2\pi i}{2\pi} \frac{1 - e^{-\epsilon t}}{-2i\epsilon} = 3\mu k_B T t, & t > 0 \\ \frac{2\pi i}{2\pi} \frac{1 - e^{\epsilon t}}{2i\epsilon} = -3\mu k_B T t, & t < 0 \end{cases}$

(7.30)

$$\langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle = 2[C(0) - C(t)]$$

$$= 6D |t| \dots \text{Diffusion!}$$

mit $D = \mu k_B T \dots$ Einstein-Relation

↑
Fluktuation

↑
Dissipation