7.2 Fluktuations-Dissipationstheorem I: Onsagers Regressionshypothese

· Hamiltonian H_0, Störhamiltonian $\Delta H = -Fx$ (7.9)

(1) [von $t=-\infty$ bis $-\varepsilon$]

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

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

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

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

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

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

... zeitliche Autokorrelationsfunktion

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

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

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

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

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

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

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

7.3 Fluktuations-Dissipationstheorem II

a) Herleitung: • Setze: (7.10) = (7.13)

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

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

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

• Betrachte:

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

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

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

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

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

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

$$\xrightarrow{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad \boxed{C(\omega) = \frac{2 k_B T}{\omega}\, \chi''(\omega)} \quad (7.15)$$

... Fluktuations-Dissipationstheorem

Fluktuationen im therm. GG

Dissipation von Energie

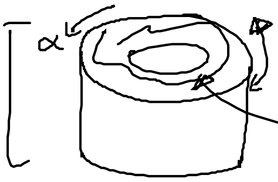
b) Verallgemeinerung:

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

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

$\longrightarrow$ Dissipations-Fluktuationstheorem:

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



Rheometer

$$\alpha(\omega) = \chi(\omega)\, T(\omega)$$

c) Wiener-Khintchine-Theorem

• Betrachte: eine Variable, nur Zeit

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

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

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

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

.. Wiener-Khintchine-Theorem

FT der Autokorrelations-fkt.

• Verallgemeinerung:

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

• Relevanz: für Experiment, Simulationen

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

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