IV.3. Statisches Fluktuations-Dissipations-Theorem: Beispiele

Im statischen Grenzfall gilt (s. Kap. IV.1) mit $B = A$
$\omega \to 0$

B: Antwort; A: ~~Ko~~ zum Störterm konjugierte Observable

Suszeptibilität:

$$\chi'_{AA}(\underline{k}, \omega=0) = \mathrm{Re}\, \chi_{AA}(\underline{k}, \omega=0)$$

$$= \frac{1}{V} \langle A_{\underline{k}} A_{-\underline{k}} \rangle$$

Fluktuationen im Gleichgewicht bei $t=0$

stat. Fluktuations-Dissipations-Theorem:

$$\boxed{\langle \Delta A_{\underline{k}} \rangle = \beta/V \langle A_{\underline{k}} A_{-\underline{k}} \rangle V_{\underline{k}}}$$

Beispiele

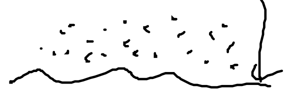
1) Dichteänderung in einem Fluid infolge eines externen Potentials

- Betrachte zunächst homogenes Fluid mit konstanter mittlerer Dichte $\rho(\underline{r}) = \rho_0$

- Einführung einer externen Störung $\phi^{ext}(\underline{r})$

$$\underbrace{H_0}_{\text{System ohne Störung}} \longrightarrow H_0 + H' \quad \text{mit } H' = -\sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i)$$

z.B. Oberfläche



Umschreiben von H' durch
Einführen des mikroskop. Dichteoperators

$$\hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

$$\rho(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$$

$$\Longrightarrow H' = -\int d\underline{r}\; \hat{\rho}(\underline{r})\, \phi^{ext}(\underline{r})$$

$\Longrightarrow$ die konjugierte Observable (A) ist hier $\hat{\rho}(\underline{r})$!

oder auch: $H' = -\int d\underline{r}\; \Delta\hat{\rho}(\underline{r})\, \phi^{ext}(\underline{r}) - \rho_0 \cancel{\overbrace{\int d\underline{r}\; \phi^{ext}(\underline{r})}^{\text{konstant}}}$ nur Verschiebung der Energie

Gesucht:
Änderung der mittleren Dichte, also

$$\delta\rho(\underline{r}) = \rho(\underline{r}) - \underbrace{\rho_0}_{\text{Dichte bei } \phi^{ext}=0}$$

$$= \underbrace{\langle \hat{\rho}(r) \rangle}_{\text{Dichte im Falle } \phi^{ext} \neq 0} - \rho_0 = \langle \underbrace{\hat{\rho}(\underline{r}) - \rho_0}_{\Delta\hat{\rho}(\underline{r})} \rangle$$

Statisches FDT Fluktuations-Dissipations-Theorem

im Ortraum:

$$(*) \quad \delta\rho(\underline{r}) = \beta \int d\underline{r}' \, \langle \Delta\hat{\rho}(\underline{r}) \, \Delta\hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \, \phi^{ext}(\underline{r}')$$

gebildet bei $\phi^{ext} = 0$

bzw

$$(**) \quad \delta\hat{\rho}_{\underline{k}} = \beta \, \chi_{\rho\rho}(\underline{k}) \, \hat{\phi}^{ext}_{\underline{k}}$$

$$\text{mit } \chi_{\rho\rho}(\underline{k}) = \frac{1}{V} \langle \Delta\rho_{\underline{k}} \Delta\rho_{-\underline{k}} \rangle$$

Fouriertransf. von $\langle \Delta\hat{\rho}(\underline{r}) \Delta\hat{\rho}(\underline{r}') \rangle$

Die hier auftauchende Antwortfunktion ist uns wohl bekannt!

Erinnerung an Diskussion von Phasenübergängen in Fluid. Dort hatten wir kennengelernt

$$G(\underline{r},\underline{r}') = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle$$

alle Mittelwert gebildet im Gleichgewicht ($\phi^{ext} = 0$)

$$= \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \rho_0^2$$

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$G(\underline{r},\underline{r}') = \langle (\hat{\rho}(\underline{r}) - \rho_0)(\hat{\rho}(\underline{r}') - \rho_0) \rangle$$

$$= \langle \Delta\hat{\rho}(\underline{r})\, \Delta\hat{\rho}(\underline{r}') \rangle = G(\underline{r}-\underline{r}')$$

Translationsinvarianz

$\Rightarrow$ Wir können (*) schreiben als:

$$\delta\rho(\underline{r}) = \beta \int d\underline{r}'\, G(\underline{r}-\underline{r}')\, \phi^{ext}(\underline{r}')$$

Die Dichte-Dichte-Korr.-Funktion spielt also die Rolle einer Antwortfunktion im (klassen) äußeren Feld!

bzw aus (**):

$$\delta\hat{\rho}_{\underline{k}} = \beta\, \chi_{\rho\rho}(\underline{k})\, \hat{\phi}^{ext}_{\underline{k}}$$

$$= \beta\, \hat{G}(\underline{k})\, \hat{\phi}^{ext}_{\underline{k}}$$

es gilt:

Verbindungsvektor

$$\tilde{S}(\underline{k}) = \frac{1}{\rho_0} \int d\underline{R}\, G(\underline{R})\, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}}$$

Statischer Strukturfaktor

(zur Erinnerung: Die Streuintensität bei einem Streuexperiment ist gegeben durch $I(\underline{k}) = f(\underline{k})\tilde{S}(\underline{k})$)

$$= \frac{1}{\rho_0}\, \hat{G}(\underline{k})$$

Oder insgesamt:

$$\boxed{\delta\tilde{\rho}_{\underline{k}} = \beta\rho_0\, \hat{S}(\underline{k})\, \tilde{\Phi}^{ext}_{\underline{k}}}$$

Beispiel 2

Makroskopische Polarisation einer Flüssigkeit infolge eines elektrischen Feldes

- Betrachte Fluid aus Teilchen (Atome, Moleküle, Kolloide) mit permanenten Dipolmoment $\underline{\mu}_i$ } „dipolares Fluid"

  Bsp: Wasser, Chloroform, Kolloide

  häufig permanentes magnet. Moment

mikroskop. Dichteoperator

$$\hat{\rho}(\underline{r}, \omega) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)\, \delta(\omega - \omega_i)$$

Beschreibt die Orientierung der μ_i, z.B. durch Eulerwinkel (z.B. lineare Moleküle $\omega = (\vartheta, \varphi)$)

- Ohne äußeres Feld sei das Fluid im Mittel homogen und isotrop, d.h.

$$\rho^0(\underline{r}, \omega) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}, \omega) \rangle_0 = \rho_0 / 4\pi$$

(so dass $\int d\omega \frac{\rho_0}{4\pi} = \rho_0$)

• Betrachte Einfluss eines elektr. Feldes (im Falle eines Magnetfeldes ist alles analog!)

$$H' = -\sum_{i=1}^{N} \mu_i \cdot \underline{E}(\underline{r}_i)$$

$$= -\int d\underline{r} \int d\omega \; \hat{\rho}(\underline{r}, \omega) \, \underline{\mu}(\omega) \cdot \underline{E}(\underline{r})$$

$$= -\int d\underline{r} \int d\omega \; \overbrace{\Delta\hat{\rho}(\underline{r}, \omega)}^{A} \, \overbrace{\underline{\mu}(\omega) \cdot \underline{E}(\underline{r})}^{\text{Störung}}$$

$$\cancel{+ \; \rho_0/4\pi \underbrace{\int d\underline{r} \int d\omega \, \underline{\mu}(\omega) \cdot \underline{E}(\underline{r})}_{\text{Konstant}}}$$

• Frage: Welche makroskop. Polarisation wird induziert?

Mittelwert über alle Teilchen und über thermo. Fluktuation?

$$\delta \underline{P}(\underline{r}) = \underline{P}(\underline{r}) - \underbrace{\underline{P}_0}_{\text{Null}} = \underline{P}(\underline{r})$$

mikroskop.

$$\hat{\underline{P}}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \, \underline{\mu}_i$$

$$= \int d\omega \; \hat{\rho}(\underline{r}, \omega) \, \underline{\mu}(\omega)$$

$$\delta \underline{P}(\underline{r}) = \int d\omega \; \underbrace{\delta \rho(\underline{r}, \omega)}\, \underline{\mu}(\omega)$$ Antwort des Systems!

$$\rho(\underline{r}, \omega) - \frac{\rho_0}{4\pi}$$

Wir gewinnen die mittlere Polarisation also durch "Projektion" der Dichte!

Fluktuationsrelation?

Benutze Verallg. der entsprechenden Relation aus Beispiel 1)!

$$(*) \quad \delta \rho(\underline{r}, \omega) = \beta \int d\underline{r}' \int d\omega' < \Delta\hat{\rho}(\underline{r}, \omega) \Delta\hat{\rho}(\underline{r}', \omega')> \phi^{ext}(\underline{r}', \omega')$$

$$= \beta \int d\underline{r}' \int d\omega' \; G(\underline{r}, \underline{r}', \omega, \omega') \, \phi^{ext}(\underline{r}', \omega')$$

Benutze:

$$\delta P(\underline{r}) = \int d\omega \; \delta \rho(\underline{r}, \omega) \, \underline{\mu}(\omega)$$

$$\phi^{ext}(\underline{r}, \omega) = \underline{\mu}(\omega) \cdot \underline{E}(\underline{r})$$ (Kann man ablesen aus dem Ausdruck für H')

Multipliziere $(*)$ mit $\underline{\mu}(\omega)$ und integriere über ω

$$\Rightarrow \int d\omega\, \delta\rho(\underline{r},\omega)\,\underline{\mu}(\omega) = \delta\underline{P}(\underline{r})$$

$$= \beta \int d\underline{r}' \int d\omega \int d\omega'\; G(\underline{r},\underline{r}',\omega,\omega')\,\underline{\mu}(\omega)\cdot\underbrace{\left(\underline{\mu}(\omega')\cdot\underline{E}(\underline{r}')\right)}_{\phi^{ext}(\underline{r}',\omega')}$$

definiere:

$$\underline{\underline{G}}_{PP}(\underline{r}-\underline{r}') = \int d\omega \int d\omega'\; G(\underline{r}-\underline{r}',\omega,\omega')\,\underline{\mu}(\omega)\,\underline{\mu}(\omega')$$

$$\left(\underline{\underline{G}}_{PP}\right)_{\alpha\beta} = \int d\omega \int d\omega' \ldots \mu_\alpha \mu_\beta$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta\underline{P}(\underline{r}') = \beta \overset{\int d\underline{r}'}{\underline{\underline{G}}}_{PP}(\underline{r}-\underline{r}')\;\underline{E}(\underline{r}')}$$

<u>Alternativ</u>: Einfach den direkten Linear-Response-Formalismus benutzen

$$\delta\underline{P}(\underline{r}) = \beta \int d\underline{r}' \underbrace{\langle \hat{\underline{P}}(\underline{r})\cdot\hat{\underline{P}}(\underline{r}')\rangle}_{}\; \underline{E}(\underline{r}')$$

Polarisations-Fluktuationen!

"Warnung:"

~~Das~~ Die hier berechnete Suszeptibilität ist bezogen auf ein <u>extern kontrolliertes</u> elektrisches Feld!
~~Die~~ Zu unterscheiden von der Suszeptibilität bezgl. des inneren ~~Feld~~ Feldes!

IV.4. Transportkoeffizienten

1) Mobilität eines Teilchens in einer viskosen Flüssigkeit

Betrachte Teilchen, was mit einer konstanten Kraft F durch eine Flüssigkeit gezogen wird

Annahme: Die Kraft wird $t=0$ eingeschaltet!

$$H'(t) = -Fx(t)\,\underbrace{\Theta(t)}_{\text{Stufenfunktion } \Theta(x)=1,\ x>0;\ =0,\ x\leq 0}$$

Eindim. Bewegung $\underline{F} = F\underline{e}_x$

Betrachte nun als Antwort die "Driftgeschwindigkeit"

$$\langle V_x(t)\rangle = \langle V(t)\rangle$$

(Annahme: isotropes Fluid $\Rightarrow \langle \underline{V}\rangle$ hat im Mittel die Richtung der Kraft)

Zugehöriges Experiment: "Mikrorheologie"

Ziel: Benutze gezogenes Teilchen als "Sonde", um etwas über die Struktur der umgebenden Flüssigkeit zu erfahren!

hochaktuell!! z.B. mit Polymer, Flüssigkristalle, Gläser bzw. unterkühlte Flüss., aktive Suspension

Aus dem allg. Formalismus folgt sofort.

$$\underset{\Delta B}{\underline{\langle v(t)\rangle}} = \beta \int_{-\infty}^{t} \Phi_{vx}(t-t')\, \underbrace{F\,\Theta(t')}_{V(t')}\, dt'$$

$$= \beta F \int_{0}^{t} dt'\, \Phi_{vx}(t-t')$$

$$\text{mit } \Phi_{vx}(t-t') = \langle v(t)\dot{x}(t')\rangle$$

$$= \langle v(t)\, v(t')\rangle$$

$$= C_{vv}(t-t')$$

Zeitl. Autokorrelations-Funktion!

Definiere nun die Mobilität
(Beispiel eines Transportkoeffizient!)

$$\mu = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle v(t)\rangle}{F}$$

Man sieht:

$$\boxed{\mu = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{k_B T} \int_{0}^{t} dt'\, \langle v(t)\, v(t')\rangle}$$

Linke Seite:

Transportkoeffizient $\hat{=}$ Größe, die eigentlich nur im Nichtgleichgewicht ($F \neq 0$) definiert ist!

Rechte Seite:

Integral über eine Autokorrelationsfkt, d.h. Zeitabhängige Fluktuation im Gleichgewicht!

Beispiel einer Green-Kubo-Relation