Statische Lineare-Antwort-Relation

Kontext: Dichteänderungen ($\Leftarrow$ externes Potential)

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

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion: $\langle \Delta\hat{\rho}(\underline{r})\Delta\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle$

Null im ungestörten Fall

$$\delta\tilde{\rho}_{\underline{k}} = \beta\rho_0\, S(\underline{k})\, \phi^{ex}_{\underline{k}}$$

dyn. Fall: Mobilität eines Teilchens in einer Flüssigkeit

Konstante Kraft, die bei $t=0$ eingeschaltet wird!

$$\langle V_x(t)\rangle = \langle V(t)\rangle = \beta \int_{-\infty}^{t} dt'\, \phi_{V_x}(t-t')\, F\Theta(t')$$

$\phi_{V_x}(t-t') = \langle V(t)\, \underbrace{\dot{X}(t')}_{V}\rangle = C_{VV}(t-t')$

Autokorr.-Funktion der Geschw.

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

$$\boxed{\mu = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{k_BT} \int_0^t dt'\, \langle V(t)\, V(t')\rangle}$$

Green-Kubo-Relation

Größe, die eigentlich erst ~~...~~ im Nichtgleichgewicht ($F>0$) definiert

Korr.-Funktion (Teilch.-Fluktuation) im Gleichgewicht

Bezug zur Teilchen-Diffusion im Gleichgewicht

Ausgangspunkt: Einstein-Relation für die Diffusionskonstante

$$(*) \qquad D = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left(\underline{r}_i(t)-\underline{r}_i(0)\right)^2 \right\rangle}{6t}$$

mit $\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \left(\underline{r}_i(t)-\underline{r}_i(0)\right)\right\rangle^2$ ist das "mittlere Verschiebungsquadrat" (thermischer Mittelwert + Teilchenmittelwert)

Kleiner Exkurs zur Motivation von (*)

Im Limes langer Zeiten ist die Bewegung von Teilchen in einer Flüssigkeit "rein diffusiv" (random walk, Zufallsbewegung)

$\Rightarrow$ für die Verteilung der Teilchen gilt dann das Diffusionsgesetz

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) + \nabla\cdot \underline{j}(\underline{r},t) = 0$$

Teilchendichte

hier: $\underline{j} = -D\nabla\rho(\underline{r},t)$ Ficksches Gesetz

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\nabla^2\rho(\underline{r},t)$$

Lösung: $$\rho(\underline{r},t)\Big|_{\underline{r}(t=0)=\underline{r}_0} = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} e^{-\frac{(\underline{r}-\underline{r}_0)^2}{4Dt}}$$

$$\Rightarrow \langle(\underline{r}(t)-\underline{r}(0))^2\rangle = \langle(\underline{r}(t)-\underline{r}_0)^2\rangle$$

$$= \ldots = 6Dt$$

Gaussintegral

Folge der Raumdimension: allg. $2\times dt$

gilt für jedes Teilchen i im Langzeitlimes!!

$\Rightarrow$ (*)

Umschreiben des mittleren Verschiebungsquadrats

benutze: $$\underline{r}(t)-\underline{r}(0) = \int_0^t dt'\,\underline{v}(t')$$ betrachte ein Teilchen

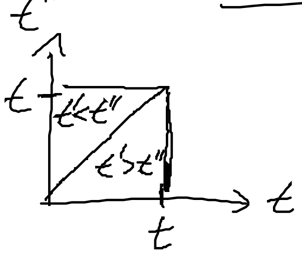
$$\langle(\underline{r}(t)-\underline{r}(0))^2\rangle = \left\langle \int_0^t dt'\,\underline{v}(t')\cdot\int_0^t dt''\,\underline{v}(t'')\right\rangle$$

$$= \int_0^t dt'\int_0^t dt''\,\underbrace{\langle\underline{v}(t')\underline{v}(t'')\rangle}_{C_{vv}(t'-t'')}$$

Mittelwert im Gleichgewicht (System stationär)

Beachte: C_v ist Autokorr.-Fkt. und damit symmetr. in der Zeit!!

Integrationsgebiet:



es genügt, über das untere Dreieck zu integrieren!

$$\langle (\underline{r}(t)-\underline{r}(0))^2 \rangle = 2\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \underline{v}(t')\,\underline{v}(t'')\rangle$$

Umbenennung: $s = t'-t''$

$dt'' = -ds$

$t''=0 \Rightarrow s = t'$

$t''=t' \Rightarrow s=0$

$$= 2\int_0^t dt' \underbrace{\int_0^{t'} ds\, C_v(s)}_{G(t')}$$

Partielle Integration bzgl. t'

$$= 2\left[t' G(t')\right]_0^t - 2\int^t dt'\, t'\, G'(t')$$

$$= 2t \underbrace{\int_0^t ds\, C_v(s)}_{G(t)} - 2\int_0^t dt'\, t'\, C_v(t')$$

Umbenennung $t' \to s$

$$= 2t \int_0^t ds\, C_v(s) - 2\int_0^t ds\, s\, C_v(s)$$

$$\Rightarrow \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle = 2t \int_0^t ds \left(1 - \frac{s}{t}\right) C_v(s)$$

Betrachte nun den Limes $t \to \infty$

$\Rightarrow$ 2. Term im Integranden verschwindet

$$\Rightarrow \lim_{t\to\infty} \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle = \lim_{t\to\infty} 2t \int_0^t ds\, C_v(s)$$

Kombiniere mit der Einstein-Relation (⊛)

$$\Rightarrow D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt\, C_v(t) \quad \text{mit } C_v(t) = \langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0) \rangle$$

in drei Raumdimensionen!

unabhängig von der konkreten Dynamik der Teilchen!
(Newton-artig, stochastisch überdämpft, stochastisch nicht gedämpft)

Schließlich:
Bezug zur Mobilität $\mu = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{k_BT} \int_0^t dt' \langle v_x(t) v_x(t')\rangle$

für ein-dimensionale Bewegung!

Im homogenen, isotropen Fluid gilt bei $F=0$:

$$\langle v_x(t) v_x(0)\rangle = \langle v_y(t) v_y(0)\rangle$$
$$= \langle v_z(t) v_z(0)\rangle$$

$$\Rightarrow \mu = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{k_BT} \frac{1}{3} \int_0^t dt' \langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(t')\rangle$$

$$= \frac{1}{k_BT} \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \underline{v}(t) \cdot \underline{v}(0)\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = \frac{D}{k_BT}}$$ Einstein-Smoluchowski-Beziehung

auch dies ist wieder Beispiel einer Fluktuations-Dissipations-~~relat~~ relation.

D: Fluktuationsgröße (Orts-Fluktuation bzw. integrierte Geschwindigkeitsfluktuation im Gleichgewicht)

μ: Transportgröße, mit Dissipation verbunden (da die Fluss eine endliche Viskosität η hat!)

2) Leitfähigkeit in einem Fluid geladener Teilchen

betrachte Einfluß eines (evtl.) zeitabhängigen, räumlich homogenen elektrischen Feldes $\underline{E}(t)$ auf Teilchen (Ionen) mit Ladungen $q_i = z_i e_0$

Ladungszahl (z_i), Elementarladung (e_0)

Lokales (zeitabhängiges) Dipolmoment

$$\underline{\mu}_i = q_i \underline{r}_i$$ (Zeitabhängig durch die Bewegung der Teilchen!)

Störterm im Hamiltonian

$$H'(t) = -\sum_{i=1}^{N} \underline{\mu}_i \cdot \underline{E}(t)$$

$$= -\underline{P}\cdot\underline{E}(t) \quad \text{mit} \quad \underline{P} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i$$

Konjugierte Observable (zu $\underline{E}$)!

Frage: Was ist hier die "Antwort" des Systems?

Physikalisch (E-Dynamik!)

Für ein geladenes Teilchen erzeugt bereits ~~eine~~ ein homogenes elektr. Feld eine Kraft (anders als für neutrale Teilchen!) auf das Teilchen

$\Rightarrow$ Ladungsstrom!

$$j(t) = \sum_{i=1}^{N} \overbrace{z_i e_0}^{q_i} \dot{\underline{r}}_i(t) = \dot{\underline{P}}(t) \;!!$$

(Bem: $\langle j \rangle = 0$ im Gleichgewicht, d.h. $\underline{E} = 0$)

Linear-Response-Relation (für monochromatisches Feld $\underline{E}(t) = E_0\, e^{-i\omega t}$)

$$\langle j(t) \rangle = \beta\, \chi_{jP}(\omega)\, E_0\, e^{-i\omega t}$$

dynamische Suszeptibilität

wobei

$$\chi_{jP}(\omega) = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt \; \phi_{jP}(t)\, e^{i\omega t}$$

Feld wird bei $t=0$ angeschaltet

$$= \frac{1}{V}\int_0^\infty dt \; \langle \underline{j}(t) \cdot \dot{\underline{P}}(0) \rangle \, e^{i\omega t}$$

$$\chi_{jP}(\omega) = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt \; \underbrace{\langle \hat{\underline{j}}(t) \cdot \underline{j}(0) \rangle}_{} \, e^{i\omega t}$$

(kollektive) Autokorrelationsfunktion bzw. zeitliche Fluktuation des Ladungsstroms !!

Bezug zur Leitfähigkeit

benutze als Definition der Leitfähigkeit σ:

$$\underline{j} = \sigma \underline{E} \quad \text{bzw.} \quad \underline{j}(\omega) = \sigma(\omega) \underline{E}(\omega)$$

Es folgt: durch Komb. mit der Linear-Response-Gl.

$$\boxed{\sigma(\omega) = \frac{\beta}{V}\int_0^\infty dt \; \langle \underline{j}(t) \cdot \underline{j}(0) \rangle \, e^{i\omega t}}$$

Statische Leitfähigkeit: $\sigma = \lim_{\omega \to 0} \sigma(\omega)$

Green-Kubo-Relation!

(anderes Beispiel:

$$\eta \sim \int_0^\infty dt \, \langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$$)

Element des Drucktensors

Die wichtigen Größen sowohl im statischen als auch im dynamisch Fall der Green-Antwort Theorie sind offensichtl. die stat. bzw. dynamisch Korrelationsfunktion!

- Numerische Behandlung z.B. im Rahmen von Molekulardynamik-Simulation (numerische Lösung der Newtonsch BWGL)

→ entweder Berechnung der relevanten Korrelation im ungestörten Fall (Gleichgewicht), daraus Berechnung der Transportgröße durch Integration

(häufig schwierig, da Korr.-Fkt. gerade im kollektiven Fall ~~[illegible]~~ sehr schlechte Statistik!)

→ oder direkte Simulation der Nichtgleichgewichtssituation (Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik!)

Berechnung der Korr.-Funktionen mit anderen Mitteln?

- statischer Fall:

$$G(r_1, r_2) = G(r_1 - r_2) = \langle \Delta\hat{\rho}(r_1)\Delta\hat{\rho}(r_2)\rangle$$

gute Näherungsmethoden für kondensierte Fluide!

enger Zusammenhang zw. G und Paarkorr.-Fkt.

$$g(r_1 - r_2) = g(r_{12}) = 1 + h(r_{12})$$

exakte Gl. für $h(r_{12})$:

Ornstein-Zernike-Gleichung (exakt!)

$$h(r_{12}) - \underbrace{c(r_{12})}_{\text{direkte Korrelationsfunktion}} = \rho \int dr_3\, h(r_{13})\, c(r_{32})$$

gängige Näherungen:

- $c(r_{12}) = -\beta \underbrace{u(r_{12})}_{\text{Paarpotential}}$ Meanfield-Näherung!
- $c(r_{12}) = e^{-\beta u(r_{12})} - 1$ Grenzfall kleiner Dichte
- $g(r_{12}) = e^{-\beta u(r_{12}) + h(r_{12}) - c(r_{12})}$

Hypernetted-Chain-Näherung!

Dynamische Korrelationen:

~~Ber~~ Zugang noch nicht so entwickelt, aber Gegenstand aktueller Forschung in der Statist. Physik!

(z.B. Verallgemeinerung der ~~Ornstein~~-Zernike-Gl.)