

Untersuchung der thermischen Fluktuationen in ferroelektrischem Silbernatriumdinitrit und in einer Widerstands-Kapazitäts-Schaltung

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Frau Jumna Mehlis

geb. am 2. August 1982 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Horst Beige
2. Prof. Dr. Steffen Trimper
3. Prof. Dr. Günter Radons

Eingereicht am 19. Juni 2014

Verteidigt am 15. Dezember 2014

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Überblick	1
2. Thermische Fluktuationen	5
2.1 Langevin-Gleichung der Brownschen Bewegung	5
2.2 Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems	6
2.3 Überdämpfte Bewegung des Brownschen Teilchens	7
2.4 Thermische Fluktuationen eines ohmschen Widerstandes	8
2.5 Nyquist-Theorem	10
2.6 Integrales Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion	14
2.7 Detailliertes Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion	21
2.8 Detailliertes Fluktuationstheorem für die Arbeit	24
3. Eigenrauschen von Operationsverstärkern	27
4. Untersuchung des ferroelektrischen Phasenüberganges von Silbernatriumdinitrit mittels dielektrischer Rauschmessungen	31
4.1. Einführung	31
4.2 Thermisches Stromrauschen eines ferroelektrischen Kristalles im Kurzschluss	32
4.3 Silbernatriumdinitrit $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$	34
4.4 Aufbau des Messplatzes	36
4.5 Beschaltung des zur Verstärkung eingesetzten Operationsverstärkers	38
4.6 Eigenrauschen des als Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärkers	40
4.7 Messvorgehen zur Ermittlung der thermischen Rauschstromspektren des Kristalles	42
4.8 Dielektrische Charakterisierung des Phasenüberganges von Silbernatriumdinitrit	46
4.9 Untersuchung der Phasenumwandlung mittels dielektrischer Rauschmessungen	48
4.10 Zusammenfassung	51
5. Untersuchung der thermischen Fluktuationen der Entropieproduktion und der Arbeit in einem elektrischen Schaltkreis	53
5.1 Einführung	53
5.2 Aufbau des Messplatzes	54
5.3 Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung für den Mess-Schaltkreis	56
5.4 Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung für das RC_2 -Glied	57
5.5 Bestimmung der Arbeit und der Entropieproduktion für das RC_2 -Glied	59
5.6 Analyse der Spannung am Ausgang der moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung	61

5.7 Überprüfung der Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle des moderat getriebenen RC ₂ -Parallelschaltkreises.....	65
5.8 Überprüfung der Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle der stark getriebenen RC ₂ -Parallelschaltung	70
5.9 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle des moderat getriebenen RC ₂ -Parallelschaltkreises.....	72
5.10 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit im Falle der moderat getriebenen RC ₂ -Parallelschaltung	75
5.11 Analyse der Spannung am Ausgang eines im Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises	81
5.12 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit des im Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises	86
5.13 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit des außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises	90
5.14 Zusammenfassung.....	92
6. Zusammenfassung	95
7. Ausblick	97
Anhang	99
A.1 Schaltplan des mehrstufigen Spannungsverstärkers.....	99
A.2 Programme zur automatischen Messung und Temperaturregelung	100
A.3 Programme zur statistischen Analyse	113
Literaturverzeichnis	129

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Fläche des Silbernatriumdinitrit-Kristalles
$\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$	Silbernatriumdinitrit
B	Stärke der thermischen Fluktuationen
C	lineare Kapazität
C_{Alu}	Kapazität des Aluminium-Druckguss-Gehäuses
C_{Ges}	Gesamtkapazität
C_{Krist}	ferroelektrische Kapazität des Silbernatriumdinitrit-Kristalles
C_p	Curiekonstante in der paraelektrischen Phase
C_1	Kapazität des Koppelkondensators
C_2	Kapazität der untersuchten Widerstands-Kapazitäts-Schaltung
d	Dicke des Silbernatriumdinitrit-Kristalles
D	Diffusionskonstante
DSO	Digitalspeicheroszilloskop
E_{Kin}	kinetische Energie
$E_{\text{NI}}(f)$	auf den nichtinvertierenden Verstärkereingang bezogene, je Hz Bandbreite auftretende, mittlere Rauschspannung des Operationsverstärkers
E_{R_S}	je Hz Bandbreite auftretende, mittlere, thermische Rauschspannung des Widerstandes R_S
E_{R_2}	je Hz Bandbreite auftretende, mittlere, thermische Rauschspannung des Widerstandes R_2
ENS de Lyon	École Normale Supérieure in Lyon
f	Frequenz
f_A	Abtastrate

f_{Rel}	Relaxationsfrequenz
f_{Res}	Resonanzfrequenz
f_{OG}	obere Grenzfrequenz
f_{S}	Frequenz der treibenden Sinusspannung $U_{\text{E}}(t)$
f_{UG}	untere Grenzfrequenz
$f(x, \lambda)$	nichtkonservative, direkt auf das Brownsche Teilchen wirkende Kraft
$F(x, \lambda)$	auf das Brownsche Partikel wirkende Gesamtkraft
F_{R}	Reibungskraft
G	ohmscher Leitwert
i	imaginäre Einheit
$I(f)$	je Hz Bandbreite auftretender, mittlerer, thermischer Rauschstrom des kurzgeschlossenen Silbernatrindinitrit-Kristalles
$I_{\text{BI}}(f)$	je Hz Bandbreite auftretendes, mittleres Schrotrauschen des Eingangsruhegleichstromes am invertierenden Eingang des Operationsverstärkers
$I_{\text{BN}}(f)$	je Hz Bandbreite auftretendes, mittleres Schrotrauschen des Eingangsruhegleichstromes am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers
$I_{\text{C}_1}(t)$	durch den Kondensator C_1 fließender Strom
$I_{\text{C}_2}(t)$	durch den Kondensator C_2 fließender Strom
$I_{\text{R}}(t)$	durch den Widerstand R fließender Strom
I_{RG}	je Hz Bandbreite auftretender, mittlerer, thermischer Rauschstrom des Widerstandes R_{G}
k	Stärke des harmonischen Potentials
k_{B}	Boltzmann-Konstante ($k_{\text{B}} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$)
L	Induktivität

m	Masse des Brownschen Teilchens
n	natürliche Zahl
$p(x, t)$	Wahrscheinlichkeitsdichte des Brownschen Teilchens
$p(x, 0) \equiv p_0(x)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung zu Beginn des Prozesses
$p(x, \tau) \equiv p_\tau(x) \equiv p_1(x)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung am Ende des Prozesses
$p[x(t) x_0]$	Wahrscheinlichkeit des Vorwärtspfades
$p_1(\tilde{x})$	Wahrscheinlichkeitsverteilung zu Beginn des Umkehrprozesses
$p_0(\tilde{x})$	Wahrscheinlichkeitsverteilung am Ende des Umkehrprozesses
$\tilde{p}[\tilde{x}(t) \tilde{x}_0]$	Wahrscheinlichkeit des Rückwärtspfades
$p(q, 0) \equiv p_0(q)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der durch den Widerstand fließenden Ladung $q(t)$ zu Beginn des Prozesses
$p(q, \tau) \equiv p_\tau(q) \equiv p_1(q)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der durch den Widerstand fließenden Ladung $q(t)$ am Ende des Prozesses
$p(W)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Arbeit $W(\tau)$
$p(\Delta s_{\text{tot}})$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$
$p_F(\Delta s_{\text{tot}})$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ des Vorwärtsprozesses
$p_R(\Delta s_{\text{tot}})$	Wahrscheinlichkeitsverteilung der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ des Rückwärtsprozesses
P	virtueller Massepunkt
$P_{\text{inj}}(t)$	in das System injizierte Leistung
$q(t)$	durch den Widerstand R fließende Ladung

$q_{C_2}(t)$	auf den Kondensator C_2 fließende Ladung
$q_{Ges}(t)$	auf den Kondensator C_1 fließende Ladung
$q'_{Ges}(t)$	in die Widerstands-Kapazitäts-Schaltung fließende Gesamtladung
q_0	Wert der durch den Widerstand R fließenden Ladung zu Trajektorienbeginn
q_τ	Wert der durch den Widerstand R fließenden Ladung am Trajektorienende
$Q(\tau)$	Wärme
R	ohmscher Widerstandswert
R_G	Widerstand zur Einstellung der Spannungsverstärkung des Operationsverstärkers
R_L	ohmscher Wirkwiderstand der Spule
R_S	thermisch rauschender, ohmscher Widerstand
R_2	Gegenkopplungswiderstand des Operationsverstärkers
$R_2(f)$	Strom-Spannungsübertragungsfunktion des Strom-Spannungswandlers
$s(t)$	stochastische, trajektorienabhängige Entropie des Systems
$S(t)$	Gibbs'sche Entropie im Nichtgleichgewicht
$S(W)$	Symmetriefunktion der Arbeit $W(\tau)$
$S(\Delta S_{tot})$	Symmetriefunktion der totalen Entropieproduktion $\Delta S_{tot}(\tau)$
$S_1(f)$	spektrale Dichtefunktion der Stromfluktuationen
$S_U(f)$	spektrale Dichtefunktion der Spannungsfluktuationen
t	Zeit
T	absolute Temperatur
T_S	Periode der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$

$U(x, \lambda)$	innere Energie des Systems
$U_A(t)$	fluktuierende Spannung am Ausgang des Systems
$U_E(t)$	treibende Sinusspannung am Eingang des Systems
U_E^{\max}	Amplitude der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$
$v(t)$	Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens
v_0	Anfangsgeschwindigkeit des Brownschen Partikels
$V(x, \lambda)$	potentielle Energie des Systems
$V_U(f)$	nichtinvertierende Spannungsverstärkung des Operationsverstärkers
$V_{U,inv}(f)$	invertierende Spannungsverstärkung des Operationsverstärkers
$V_{U,I}(f)$	Strom-Spannungsübertragungsfunktion
$W(\tau)$	Arbeit
$W_I(f)$	thermisches Stromrauschspektrum im Kurzschluss
$W_{I,Inv}(f)$	Schrotrauschspektrum des Eingangsruhegleichstromes am invertierenden Eingang des Operationsverstärkers
$W_{I,Nichtinv}(f)$	Schrotrauschspektrum des Eingangsruhegleichstromes am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers
W_{I,R_G}	thermisches Stromrauschspektrum des ohmschen Widerstandes R_G
$W_Q(\omega)$	thermisches Ladungs- bzw. Polarisationsrauschspektrum im Kurzschluss
$W_U(f)$	thermisches Spannungsrauschspektrum im Leerlauf
$W_{U,Ges}(f)$	Spannungsrauschspektrum am Ausgang des Operationsverstärkers
$W_{U,OV}(f)$	Spektraldichte der auf den nichtinvertierenden Verstärkereingang bezogenen Rauschspannungsquelle des Operationsverstärkers

W_{U,R_S}	thermisches Spannungsrauschspektrum des ohmschen Widerstandes R_S
W_{U,R_2}	thermisches Spannungsrauschspektrum des Gegenkopplungswiderstandes R_2
$x(t)$	eindimensionale Ortskoordinate des Brownschen Teilchens
$x(0) \equiv x_0$	Ort des Brownschen Partikels zu Beginn der Trajektorie
$x(\tau) \equiv x_\tau$	Ort des Brownschen Teilchens am Ende der Trajektorie
$\tilde{x}(t) \equiv x(\tau - t)$	Umkehrtrajektorie
$\tilde{x}(0) \equiv \tilde{x}_0$	Ort des Brownschen Partikels zu Beginn der Umkehrtrajektorie
$\tilde{x}(\tau) \equiv \tilde{x}_\tau$	Ort des Brownschen Teilchens am Ende der Umkehrtrajektorie
$X \equiv \{x(t): 0 \leq t \leq \tau\}$	Trajektorie bzw. Pfad des Brownschen Partikels
$Y(f)$	komplexe Admittanz
$Y_{\text{Ges}}(f)$	komplexe Gesamtadmittanz
$Z(f)$	komplexe Impedanz
$Z_{\text{EG}}(f)$	Gleichtakteingangswiderstand des Operationsverstärkers
$Z_{\text{Ges}}(f)$	komplexe Gesamtimpedanz
$Z_L(f)$	komplexe Impedanz der Spule
α_W	Anstieg der Symmetriefunktion der Arbeit $W(\tau)$
$\alpha_{\Delta S_{\text{tot}}}$	Anstieg der Symmetriefunktion der totalen Entropieproduktion $\Delta S_{\text{tot}}(\tau)$
γ	Reibungskoeffizient
Γ	Phasenraum

$\delta I(t)$	bei Kurzschluss eines ohmschen Widerstandes fließender thermischer Rauschstrom
$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle$	Autokorrelationsfunktion der Stromfluktuationen
$\delta U(t)$	thermische Leerlaufrauschspannung eines ohmschen Widerstandes
$\langle \delta U(t) \delta U(t') \rangle$	Autokorrelationsfunktion der Spannungsfluktuationen
Δs	Entropieänderung des Systems
$\Delta s_{\text{Res}}(\tau)$	Entropieänderung des Wärmereservoirs
$\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$	Entropieänderung des aus dem System und dem Wärmereservoir bestehenden Gesamtsystems
Δs_{totF}	unter dem Vorwärtsprotokoll auftretende Entropieänderung des Gesamtsystems
Δs_{totR}	unter dem Rückwärtsprotokoll auftretende Entropieänderung des Gesamtsystems
ΔU	Änderung der inneren Energie des Systems
$\Delta \varepsilon$	Differenz zwischen dem statischen Wert ε_s und dem hochfrequenten Grenzwert ε_∞ der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$
$\Delta \vartheta$	absolute Ungenauigkeit der Temperaturmessung
$\varepsilon(\omega)$	dielektrische Funktion
ε_s	statischer Wert der dielektrischen Funktion
ε_0	elektrische Feldkonstante ($\varepsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$)
ε_∞	hochfrequenter Grenzwert der dielektrischen Funktion
$\varepsilon'(\omega)$	Realteil der dielektrischen Funktion
$\varepsilon''(\omega)$	Imaginärteil der dielektrischen Funktion
$\eta(t)$	mit der Reibung γ skalierte, stochastische Kraft
$\tilde{\eta}(t)$	stochastische Kraft

ϑ	Temperatur
ϑ_{krit}	kritische Temperatur
ϑ_{P}	paraelektrische Phasenübergangstemperatur
$\lambda(t)$	Vorwärtsprotokoll
$\lambda(0) \equiv \lambda_0$	Startpunkt des Vorwärtsprotokolles
$\lambda(\tau) \equiv \lambda_\tau$	Endpunkt des Vorwärtsprotokolles
$\tilde{\lambda}(t) \equiv \lambda(\tau - t)$	Rückwärts- bzw. Umkehrprotokoll
$\tilde{\lambda}(0) \equiv \tilde{\lambda}_0$	Startpunkt des Umkehrprotokolles
$\tilde{\lambda}(\tau) \equiv \tilde{\lambda}_\tau$	Endpunkt des Umkehrprotokolles
μ	Beweglichkeit des Brownschen Teilchens
σ_q	Standardabweichung der Ladung $q(t)$
σ_{U_A}	Standardabweichung der Spannung $U_A(t)$
σ_W	Standardabweichung der Arbeit $W(\tau)$
$\sigma_{\Delta s_{\text{tot}}}$	Standardabweichung der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$
τ	Prozessdauer bzw. Trajektorienlänge bzw. Integrationszeit
τ_{Rel}	Relaxationszeit
τ_ε	dielektrische Relaxationszeit
ω	Kreisfrequenz

1. Einleitung und Überblick

Im Jahr 1827 beobachtete Robert Brown, dass in einem Wassertropfen suspendierte Bestandteile von Pollen sich ständig unregelmäßig bewegten. Diese nach ihm benannte Bewegung kolloidaler Teilchen wird durch die ungeordneten Stöße der das Partikel umgebenden, thermisch angeregten Atome der Flüssigkeit verursacht. Im Allgemeinen unterliegen Teilchen in der Größenordnung von ca. 10 nm bis 10 μm der Brownschen Bewegung [1]. Diese Fluktuationen mesoskopischer Partikel lassen sich durch den wichtigsten Spezialfall des im thermischen Gleichgewichtszustand eines Systems gültigen Fluktuations-Dissipations-Theorems beschreiben. Demnach ist die Stärke der thermischen Fluktuationen mit der Dissipation in Form des Reibungskoeffizienten des umgebenden Mediums verknüpft. Das bedeutet, dass es nur dann zu thermischen Schwankungen des eigentlich in Ruhe befindlichen Teilchens kommen kann, wenn beim Ziehen des Teilchens durch das Medium eine dissipative Reibungskraft auftritt. Sowohl die Fluktuationen des Partikels als auch die Dissipation haben ihren Ursprung in den Zusammenstößen bzw. der Wechselwirkung des Teilchens mit den thermisch angeregten Atomen des Mediums [2].

Der Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems für das thermische Rauschen eines sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen, ohmschen Widerstandes wurde 1928 von John B. Johnson und Harry Nyquist gefunden. Die verallgemeinerte Form dieser Nyquist-Beziehung gilt für beliebige passive Zweipole, wie zum Beispiel für ein mit Elektroden versehenes, verlustbehaftetes Dielektrikum. Demgemäß wird das thermische Spannungs- bzw. Stromrauschen eines passiven Zweipoles bei gegebener Temperatur ausschließlich durch den Realteil seiner komplexen Impedanz bzw. seines komplexen Leitwertes bestimmt, unabhängig davon, wie der Zweipol im Einzelnen aufgebaut ist [3].

Jedoch befindet sich die Mehrzahl der Systeme in Natur und Technik nur selten im thermischen Gleichgewicht, sondern meistens in einem von diesem weit entfernten Zustand [1]. Daher hat man innerhalb der letzten 20 Jahre den Einfluss der thermischen Atombewegung auf das Verhalten kleiner Objekte bzw. Systeme in Nichtgleichgewichtszuständen theoretisch und experimentell untersucht: Lässt man zusätzlich eine äußere, deterministische Kraft auf ein der Brownschen Bewegung unterworfenen Teilchen wirken, kommt es zu einer Überlagerung der stochastischen und der deterministischen Bewegung. Dominiert die letztere nicht zu sehr, dann beobachtet man eine sogenannte Driftdiffusion [1]. Das Teilchen bewegt sich dann meistens in der Richtung der treibenden Kraft, vereinzelte Male aber unter der Verrichtung einer Arbeit auch entgegengesetzt dazu. Letzteres und damit das Auftreten negativer Werte für die Arbeit wird durch die Wechselwirkung des Partikels mit dem Wärmebad bzw. den sich thermisch bewegenden Atomen des Mediums für kurze Strecken möglich. Somit kann für dissipative Vorgänge nicht nur eine Zunahme, sondern auch eine Abnahme der Entropie des abgeschlossenen, aus dem Teilchen und dem Wärmebad bestehenden Gesamtsystems auftreten. Die vereinzelt stattfindenden Vorgänge mit einer negativen Entropieproduktion werden in den sogenannten Fluktuationstheoremen berücksichtigt und kommen gemäß diesen nicht zufällig vor. So wird beispielsweise in den sogenannten detaillierten Fluktuationstheoremen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines mit einer Entropieabnahme verbundenen Vorganges auf die für das Auftreten eines mit einer Entropiezunahme verbundenen Ereignisses bezogen.

Für den makroskopischen Grenzfall sind die thermischen Fluktuationen nun nur noch vernachlässigbar klein und damit verbunden ergeben die Fluktuationsrelationen für diesen Fall, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines entropiereduzierenden Vorganges nur noch minimal ist. Somit ist das Auftreten eines solchen Ereignisses im Makroskopischen zwar prinzipiell möglich, aber praktisch nicht mehr beobachtbar. Damit bestätigen die Fluktuationstheoreme den für makroskopische Systeme geltenden zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und die Betrachtung desselben als eine Wahrschein-

lichkeitsaussage. Dieser Hauptsatz besagt, dass bei dissipativen und damit im Makroskopischen irreversiblen Vorgängen in einem abgeschlossenen System die Entropie nur zunehmen kann.

Die Entdeckung der Fluktuationsrelationen, welche als Verallgemeinerung des Fluktuations-Dissipations-Theorems auch für beliebige, weit aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand getriebene Systeme gelten, stellte einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik dar. Im Gegensatz zum heutzutage weitgehend abgeschlossenen Bereich der Gleichgewichts-Thermodynamik sind in der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik noch grundsätzliche Fragen ungelöst und insbesondere fehlt ein tieferes Verständnis der Entropieproduktion in Nichtgleichgewichtsvorgängen. Man erhofft sich, dieses im Zusammenhang mit der Erforschung der Fluktuations-theoreme zu erhalten.

Diese Nichtgleichgewichts-Fluktuationsrelationen haben zwar eine generelle Gültigkeit, jedoch sind sie vor allem für kleine Systeme, in denen Fluktuationen eine wesentliche Rolle spielen, von Bedeutung. Mit kleinen Systemen sind nicht notwendigerweise solche gemeint, die nur aus wenigen Molekülen bestehen oder von molekularer Größe sind. Entscheidend für das Vorliegen eines kleinen Systems ist, dass die mit der Umgebung ausgetauschte Energie in der Größenordnung der thermischen Energie liegt und damit deren Fluktuationen beobachtbar sind [4]. Somit können für den Fall der Injizierung einer ausreichend kleinen Energie auch makroskopische Objekte, wie beispielsweise ein Torsionspendel [5, 6, 7, 8, 9], als experimentelle Realisierungen eines kleinen Systems angesehen werden [10]. Jedoch arbeitet ein Großteil der existierenden Messanordnungen zur experimentellen Untersuchung der Fluktuationsbeziehungen mit kolloidalen Systemen [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Von dieser Art waren auch die ersten, um das Jahr 2000 herum zum Nachweis der neuartigen Fluktuationsrelationen durchgeführten Experimente [18, 19]. Die Fluktuationstheoreme sind ein vergleichsweise junges Gebiet der Thermodynamik und sowohl die theoretischen als auch vielmehr die experimentellen Untersuchungen der Nichtgleichgewichts-Fluktuationsrelationen befinden sich noch in einer relativ frühen Phase.

Die Fluktuationstheoreme haben für die Biophysik und für die Nanotechnologie eine große Bedeutung, da sowohl biologische Systeme als auch Nanomaterialien und Nanogeräte in dem Größenbereich von 10 nm bis 1 μm der Brownschen Bewegung unterworfen sind [1]. Diese Objekte, welche mit ihrer näheren Umgebung ein abgeschlossenes System bilden, befinden sich meist nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern in einem Nichtgleichgewichtszustand. Im Folgenden wird beispielsweise ein physikalischer Nanomotor, der in einer bestimmten Drehrichtung angetrieben wird, betrachtet. Hierzu

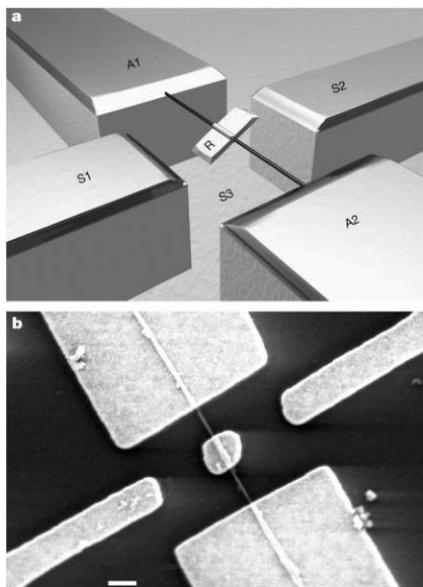


Abbildung 1.1 Berkeley-Nanomotor [20]. a) Konzeptionierung des Nanomotors. Das Rotorblatt (R) aus Gold in der Mitte hat eine Länge von ca. 300 nm und ist an einer Kohlenstoff-Nanoröhre als Achse angebracht. Diese hat eine Dicke von 5 bis 10 nm und ist in den Blöcken A1 und A2 verankert. Auf den Siliziumdioxidoberflächen S1 und S2 befindet sich jeweils eine Elektrode. Eine dritte befindet sich verdeckt unterhalb der Oberfläche. b) Rasterelektronenmikroskopische Abbildung des Nanomotors

ist in der Abbildung 1.1 als Beispiel der erste, im Jahr 2003 von der Gruppe um Alex Zettl an der University of California at Berkeley entwickelte Nanomotor [20] gezeigt. Die zusätzlich wirkende Brownsche Bewegung kann dann zu einer zur Sollrichtung entgegengesetzten Bewegung des Motors führen. Mithilfe der Fluktuationsbeziehungen ist man in der Lage, mit guter Gewissheit voraussagen zu können, unter welchen Bedingungen und wie oft sich im Mittel der Nanomotor entgegengesetzt zur Richtung der wirkenden deterministischen Kraft bewegen und damit eine Störung auftreten wird [1]. Dies ist für die Entwicklung von Strategien und Vorrichtungen, die solche Störungen unwirksam machen, nötig. Bevor die Fluktuationstheoreme auf komplexe Systeme in der Nanotechnologie oder in der Biophysik angewendet werden können, ist es jedoch wichtig, diese zuvor in unterschiedlichen einfachen Systemen, für welche die theoretischen Vorhersagen genau überprüft werden können, zu testen.

Ziele der vorliegenden Arbeit

Zum einen wurde, durch Prof. Dr. Jörn Petersson von der Universität des Saarlandes in Saarbrücken angeregt, das Ziel verfolgt, die thermischen Polarisationsfluktuationen eines Silbernatriumdinitrit-Kristalles und damit eines festen kristallinen Ferroelektrikums erstmals durch die Messung des bei Kurzschluss des Kristalles resultierenden Rauschstromes experimentell nachzuweisen. Dies stellt in experimenteller Hinsicht eine besondere Herausforderung dar, da aufgrund der Kleinheit der thermischen Stromschwankungen von Silbernatriumdinitrit bzw. von Ferroelektrika im Allgemeinen diese messtechnisch nur schwer erfassbar sind. Bei erfolgreicher Bestimmung des Rauschstromes des sich in einem thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen, kurzgeschlossenen Kristalles kann darauf aufbauend untersucht werden, ob sich dessen Spektrum nicht nur außerhalb, sondern auch in der Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges durch die verallgemeinerte Nyquist-Beziehung als ein Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems beschreiben lässt. Damit verbunden ist im Falle einer für alle untersuchten Kristalltemperaturen vorliegenden Gültigkeit des allgemeinen Nyquist-Theorems zu überprüfen, ob die Form der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Stromrauschspektren mit der in diesem Fall unter Einbeziehung der kritischen Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Größen des Ferroelektrikums theoretisch zu erwartenden übereinstimmt. Des Weiteren soll in diesem Zusammenhang untersucht werden, ob eine Korrelation des Verhaltens der Rauschstromspektren mit dem Abstand zur Phasenumwandlungstemperatur des ferroelektrischen Kristalles vorliegt.

Zum anderen bot sich im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sergio Ciliberto an der École Normale Supérieure in Lyon die Möglichkeit, die Gültigkeit von Fluktuationstheoremen für ein nun sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befindliches System in der Form einer sinusgetriebenen RC-Parallelschaltung experimentell zu untersuchen. Hierbei stellen die thermischen Schwankungen des ohmschen Widerstandes R die Fluktuationen des Systems dar. Indem in den Schaltkreis eine Energie in der Größenordnung der thermischen Energie injiziert wird, ergibt sich die experimentelle Realisierung eines kleinen Systems. Diese zu untersuchende elektrische, makroskopische Schaltung stellt eine grundlegende Erweiterung des Spektrums der zum Nachweis von Fluktuationsbeziehungen durchgeführten Experimente dar, welche im Üblichen aus mesoskopischen Partikeln bestehen. Gegenüber letzteren haben elektrische Schaltkreise den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Handhabung und Kontrollierbarkeit und bieten sich somit regelrecht für einen Test der Nichtgleichgewichts-Fluktuationsrelationen an. Über die Variation der Frequenz der anliegenden Sinusspannung wurde die RC-Parallelschaltung sowohl moderat als auch stark getrieben und der jeweilige eingeschwungene Zustand betrachtet. Dieser wurde zunächst hinsichtlich des Fluktuationstheorems für die injizierte Energie und in einer anschließenden Zusammenarbeit mit Dr. Léo Granger und Prof. Dr. Holger Kantz am Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in Dresden in einem umfassenderen Rahmen hinsichtlich der allgemeineren Fluktuationstheoreme für die fundamentale Größe der Entropieproduktion untersucht.

Die Untersuchung der thermischen Fluktuationen in einer RC-Schaltung sind nicht zuletzt auch in der Hinsicht relevant, dass von Laszlo B. Kish und Claes-Göran Granqvist neue, rein elektrische und damit verbesserte Realisierungen des Maxwellschen Dämons [21], [22] und des Szilard-Motors [23] vorgeschlagen werden, die auf einer Schaltung aus RC-Gliedern basieren [24]. Hierbei wird die Produktion einer Temperaturdifferenz bzw. einer Arbeit durch die kontrollierte Ausnutzung der thermischen Rauschspannung eines ohmschen Widerstandes R möglich, die zu einer Aufladung des Kondensators C führt.

2. Thermische Fluktuationen

In dem vorliegenden Kapitel wird durchgängig ein in einem großen Wärmebad eingebettetes, kleines System betrachtet. Das Bad habe eine konstante Temperatur und es wird so groß gewählt, dass die Zufuhr einer endlichen Energiemenge zu keiner Änderung seiner Temperatur führt. Für das kleine System sei ein Energieaustausch in Form von Wärme erlaubt. Somit stellt dieses ein kanonisches System dar. Das aus diesem kleinen System und dem Wärmereservoir bestehende Gesamtsystem sei abgeschlossen und damit mikrokanonisch.

2.1 Langevin-Gleichung der Brownschen Bewegung

In den folgenden drei Abschnitten wird zur Beschreibung der thermischen Fluktuationen analog zu [25] vorgegangen. Hierbei wird als kleines System ein mesoskopisches Teilchen in einer viskosen Flüssigkeit als Wärmebad betrachtet. Der Ort des Teilchens zum Zeitpunkt t sei durch die eindimensionale Koordinate $x(t)$ gegeben und die umgebende Flüssigkeit habe eine konstante, absolute Temperatur T und den von Null verschiedenen Reibungskoeffizienten γ . Der Mittelwert der zeitlichen Verrückung des Partikels im Quadrat kann mithilfe der Diffusionskonstanten D in der Form

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt \quad (2.1)$$

beschrieben werden.

Die folgende Newtonsche Bewegungsgleichung für das Teilchen mit der Masse m

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} \quad (2.2)$$

besagt, dass auf ein sich anfangs mit der konstanten, von Null verschiedenen Geschwindigkeit v_0 in der viskosen Flüssigkeit bewegendes Teilchen eine zur Teilchengeschwindigkeit proportionale Reibungskraft F_R mit einer negativen Beschleunigung wirkt. Die Lösung der Bewegungsgleichung (2.2) ergibt sich zu

$$\dot{x} \equiv v(t) = v_0 e^{-t/\tau_{\text{Rel}}}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist

$$\tau_{\text{Rel}} \equiv \frac{m}{\gamma} \quad (2.4)$$

die Relaxationszeit. Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 des Partikels nimmt mit zunehmender Zeit ab, bis schließlich für $t \gg \tau_{\text{Rel}}$ der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht wird. Jedoch wird für ein sich im thermischen Gleichgewicht befindliches, mesoskopisches Teilchen kein Stillstand, sondern eine Zitterbewegung beobachtet [25]. Diese stellt die Brownsche Bewegung dar, die das Partikel aufgrund der zufälligen Zusammenstöße mit den umgebenden, thermisch angeregten Molekülen der Flüssigkeit ausführt. Daher ist die beobachtete Geschwindigkeit $v(t)$ des Teilchens im thermischen Gleichgewichtszustand

$$\langle v(t) \rangle = 0 \quad (2.5)$$

nur im Mittel Null. Dieser Einfluss des Wärmebades auf das Partikel muss zusätzlich in der Bewegungsgleichung in der Form einer stochastischen Kraft $\tilde{\eta}(t)$

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + \tilde{\eta}(t) \quad (2.6)$$

berücksichtigt werden. Für deren Mittelwert gilt

$$\langle \tilde{\eta}(t) \rangle = 0. \quad (2.7)$$

Die Lösung dieser stochastischen Bewegungsgleichung, der sogenannten Langevin-Gleichung, ist

$$v(t) = e^{-t/\tau_{\text{Rel}}} \left[v(0) + \frac{1}{m} \int_0^t dt \tilde{\eta}(t) e^{t/\tau_{\text{Rel}}} \right]. \quad (2.8)$$

Die momentane Geschwindigkeit $v(t)$ des Brownschen Teilchens hängt also nun zusätzlich vom Rauschen $\tilde{\eta}(t)$ für $0 \leq t \leq \tau$ ab. Durch die Hinzunahme der fluktuierenden Kraft $\tilde{\eta}(t)$ in Gleichung (2.6) ist aus dem deterministischen ein stochastisches System geworden.

Der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates ist

$$\langle v^2(t) \rangle = e^{-2t/\tau_{\text{Rel}}} \left[v_0^2 + \frac{1}{m^2} \int_0^t dt \int_0^t dt' \langle \tilde{\eta}(t) \tilde{\eta}(t') \rangle e^{(t+t')/\tau_{\text{Rel}}} \right]. \quad (2.9)$$

2.2 Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems

Es wird angenommen, dass die Zusammenstöße des Teilchens mit den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen zu verschiedenen Zeiten und damit die zu unterschiedlichen Zeiten auftretenden fluktuierenden Kräfte völlig unabhängig voneinander sind. Dann gilt für die Korrelationen zweier zu verschiedenen Zeiten auftretenden Kräfte $\tilde{\eta}(t)$ und $\tilde{\eta}(t')$

$$\langle \tilde{\eta}(t) \tilde{\eta}(t') \rangle \sim \delta(t - t') \quad (2.10)$$

bzw.

$$\langle \tilde{\eta}(t) \tilde{\eta}(t') \rangle = 2B\delta(t - t') \quad (2.11)$$

mit B als der Stärke der thermischen Fluktuationen [25]. Damit ergibt sich nun das mittlere Geschwindigkeitsquadrat (2.9) zu

$$\langle v^2(t) \rangle = e^{-2t/\tau_{\text{Rel}}} \left[v_0^2 + \frac{2B}{m^2} \int_0^t dt \int_0^t dt' \delta(t - t') e^{(t+t')/\tau_{\text{Rel}}} \right]. \quad (2.12)$$

Für große Zeiten $t \gg \tau_{\text{Rel}}$, für die das Brownsche Teilchen den thermischen Gleichgewichtszustand erreicht, wird Gleichung (2.12) zu

$$\langle v^2 \rangle = \frac{B\tau_{\text{Rel}}}{m^2}. \quad (2.13)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz gilt im thermodynamischen Gleichgewicht für die mittlere kinetische Energie E_{Kin} des Teilchens im Eindimensionalen

$$E_{\text{Kin}} = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.14)$$

bzw. für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Teilchens

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}. \quad (2.15)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Durch Gleichsetzen von (2.13) und (2.15) erhält man für die Stärke der thermischen Fluktuationen B mit (2.4)

$$B = \frac{mk_B T}{\tau_{\text{Rel}}} = \gamma k_B T \quad (2.16)$$

und damit den einfachsten Fall des Fluktuations-Dissipations-Theorems: die Stärke der thermischen Schwankungen B eines sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen Partikels ist mit der Dissipation γ verknüpft [25]. Demnach kann es nur zu thermischen Fluktuationen des eigentlich in Ruhe befindlichen Partikels kommen, wenn beim Ziehen des Partikels durch die Flüssigkeit in eine gegebene Richtung eine dissipative Reibungskraft auftritt. Sowohl die Dissipation als auch die Schwankungen des Teilchens haben ihren Ursprung in den Zusammenstößen bzw. der Wechselwirkung des Partikels mit den thermisch angeregten Molekülen der Flüssigkeit [2].

2.3 Überdämpfte Bewegung des Brownschen Teilchens

Für ein überdämpftes Teilchen vereinfacht sich die Langevin-Gleichung (2.6) zu

$$\gamma \dot{x} = \tilde{\eta}(t). \quad (2.17)$$

Wird die stochastische Kraft $\tilde{\eta}(t)$ mit der Reibung γ skaliert

$$\dot{x} = \frac{\tilde{\eta}(t)}{\gamma} = \eta(t) \quad (2.18)$$

und (2.18) über die Zeit t integriert und die erhaltene zeitliche Verrückung des Partikels quadriert, ergibt sich für den Mittelwert davon

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt \int_0^t dt' \langle \tilde{\eta}(t) \tilde{\eta}(t') \rangle = \frac{2Bt}{\gamma^2}. \quad (2.19)$$

Durch Vergleich mit (2.1) folgt im überdämpften Fall für die Diffusionskonstante mit (2.16)

$$D = \frac{B}{\gamma^2} = \frac{k_B T}{\gamma} = \mu k_B T. \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) ist die sogenannte Einstein-Beziehung, welche die Diffusionskonstante D mit dem Kehrwert der Dissipation $\frac{1}{\gamma}$ bzw. mit der Beweglichkeit μ des Teilchens verknüpft. Diese stellt den Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems für den überdämpften Fall dar. Nach (2.20) ergibt sich dann für die Korrelationen zweier zu verschiedenen Zeiten auftretenden Kräfte $\eta(t)$ und $\eta(t')$ mit (2.18) und (2.11)

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \langle \tilde{\eta}(t)\tilde{\eta}(t') \rangle = 2 \frac{B}{\gamma^2} \delta(t-t') = \frac{2k_B T}{\gamma} \delta(t-t') = 2\mu k_B T \delta(t-t') = 2D\delta(t-t') \quad (2.21)$$

nun mit der Diffusionskonstanten D als der Stärke der thermischen Fluktuationen. Weiterhin gilt auch hier für den Mittelwert der fluktuierenden Kraft $\eta(t)$

$$\langle \eta(t) \rangle = 0. \quad (2.22)$$

2.4 Thermische Fluktuationen eines ohmschen Widerstandes

Von den thermischen Schwankungen eines Brownschen Teilchens wird nun zu den Fluktuationen eines sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen ohmschen Widerstandes übergegangen. Das thermische Widerstandsrauschen wird hierbei durch die ungeordnete Wärmebewegung der Ladungsträger hervorgerufen. In der Abbildung 2.1 ist dies für den Spezialfall eines Metalldrahtwiderstandes dargestellt [3]. Dessen Rauschen kann dabei einerseits durch die zwischen den beiden offen

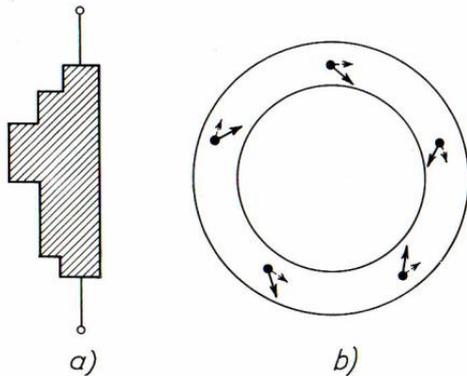


Abbildung 2.1 Rauschen eines metallischen Leiters [1].

a) im Leerlauf auftretende thermische Rauschspannung, b) thermischer Rauschstrom eines ringförmigen Leiters, Momentaufnahme der Geschwindigkeitsvektoren der Leitungselektronen mit ihren Zirkularkomponenten

gelassenen Leiterenden entstehende, statistische Spannung beschrieben werden. Diese nennt man die thermische Leerlaufrauschspannung $\delta U(t)$ des Widerstandes. Sie kommt durch die zufälligen momentanen Änderungen der Lage der Leitungselektronen und der damit verbundenen Verschiebung des gemeinsamen Ladungsschwerpunktes in die Richtung des einen der beiden Drahtenden zustande [3]. Andererseits kann das Widerstandsrauschen auch durch den in einem ringförmigen Leiter bzw. bei Kurzschluss eines Widerstandes fließenden thermischen Rauschstrom $\delta I(t)$ charakterisiert werden. Für den in der Abbildung 2.1 dargestellten, ringförmigen Widerstand sind in einer Momentaufnahme die Zirkularkomponenten der thermischen Geschwindigkeitsvektoren einzelner Leitungselektronen gezeigt. Für diesen Augenblick ergibt die Summe aller Zirkularkomponenten einen Strom in der einen Richtung, während im nächsten Moment ein Ladungstransport und damit ein Strom in der entgegengesetzten Richtung erfolgen kann [3]. In dem Ring fließt damit aufgrund der thermischen Bewegung ein elektrischer Strom, welcher im zeitlichen Mittel verschwindet.

Für den offen gelassenen, ohmschen Widerstand R im thermodynamischen Gleichgewichtszustand lässt sich die folgende Langevin-Gleichung (analog zu [26])

$$R\dot{q} = -\delta U(t) \quad (2.23)$$

für die sich durch den Widerstand bewegende Ladung $q(t)$ aufstellen. Für die thermischen Spannungsfuktuationen gilt

$$\langle \delta U(t) \rangle = 0. \quad (2.24)$$

Wenn analog zu dem in Abschnitt 2.3 behandelten Fall eines überdämpften Brownschen Teilchens vorgegangen und die thermische Rauschspannung $\delta U(t)$ mit dem Widerstandswert R skaliert wird, erhält man

$$\dot{q} = -\frac{\delta U(t)}{R} = -\delta I(t) \quad (2.25)$$

den bei Kurzschluss des Widerstandes fließenden thermischen Rauschstrom $\delta I(t)$. Auch die Fluktuationen des Stromes verschwinden im Mittel

$$\langle \delta I(t) \rangle = 0. \quad (2.26)$$

Aus dem Vergleich von (2.17) bzw. (2.18) mit (2.23) bzw. (2.25) ergibt sich eine Analogie des thermisch rauschbehafteten, ohmschen Widerstandes zu einem überdämpften Brownschen Teilchen gemäß Tabelle 2.1. Demnach folgt analog zu (2.21) für die Korrelationen der Stromschwankungen $\delta I(t)$ des sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen Widerstandes R

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = \frac{2k_B T}{R} \delta(t - t') = 2D \delta(t - t') \quad (2.27)$$

mit dem nun folgenden Ausdruck für die Diffusionskonstante D als der Stärke des thermischen Stromrauschens

$$D = \frac{k_B T}{R}. \quad (2.28)$$

Entsprechend erhält man mit (2.25) und (2.27) für die thermischen Fluktuationen der Spannung $\delta U(t)$

$$\langle \delta U(t) \delta U(t') \rangle = R^2 \langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = 2k_B T R \delta(t - t') = 2D \delta(t - t'), \quad (2.29)$$

wobei sich die Diffusionskonstante D als der Stärke des thermischen Spannungsruschens jetzt zu

$$D = k_B T R \quad (2.30)$$

ergibt. Der in (2.29) auf der linken Seite auftretende Term $\langle \delta U(t) \delta U(t') \rangle$ wird hierbei als die Autokorrelationsfunktion der thermischen Spannungsschwankungen bezeichnet. Gleichungen (2.28) und (2.30) repräsentieren den Spezialfall des im thermodynamischen Gleichgewichtszustand gültigen Fluktuations-Dissipations-Theorems für einen ohmschen Widerstand. Die Diffusionskonstante D als der Stärke der thermischen Fluktuationen ist hierbei mit der Dissipation R verknüpft. Demnach tritt für den Widerstand R aufgrund dessen, dass beim Anlegen einer externen Spannung eine elektrische Leistung verbraucht und damit Wärme erzeugt wird, nun in der Abwesenheit einer Spannungsquelle eine Rauschspannung an seinen Klemmen auf [3].

$q(t)$	R	$-\delta U(t)$	$-\delta I(t)$	T
$x(t)$	γ	$\tilde{\eta}(t)$	$\eta(t)$	T

Tabelle 2.1 Analogie eines thermisch rauschbehafteten, ohmschen Widerstandes zu einem überdämpften Brownschen Teilchen

2.5 Nyquist-Theorem

Zur Behandlung der Nyquist-Beziehung wurde für den vorliegenden Abschnitt [3] herangezogen. Zunächst wird die Darstellung der Rauschspannung $\delta U(t)$ durch ein Fourier-Integral

$$\delta U(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_h(f) e^{i2\pi ft} df$$

mit

$$K_h(f) = \int_{-h}^{+h} \delta U(t) e^{-i2\pi ft} dt \quad (2.31)$$

in einem endlichen Zeitintervall $-h \leq t \leq h$ betrachtet. Die Fourier-Entwicklung von $\delta U(t)$ im Intervall $-\infty < t < +\infty$ konvergiert nicht, jedoch existiert der Grenzwert [3]

$$S_U(f) = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{2h} \langle K_h(f) K_h^*(f) \rangle. \quad (2.32)$$

$S_U(f)$ ist die spektrale Dichtefunktion der Spannungsfuktuationen $\delta U(t)$. Der Mittelwert in (2.32) muss vor dem Grenzübergang $h \rightarrow \infty$ gebildet werden [27]. Mit (2.31) ergibt sich (2.32) zu

$$S_U(f) = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{2h} \iint_{-h}^{+h} \langle \delta U(t) \delta U(t') \rangle e^{-i2\pi f(t-t')} dt dt'.$$

Im Falle einer nur von $t - t'$ abhängigen Autokorrelationsfunktion

$$\langle \delta U(t) \delta U(t') \rangle = \rho(t - t') \quad (2.33)$$

liefert die Transformation $\kappa = t - t'$, $\nu = t + t'$ [1]

$$S_U(f) = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{4h} \int_{-2h}^{+2h} \rho(\kappa) e^{-i2\pi f\kappa} \int_{-2h+2|\kappa|}^{2h-2|\kappa|} d\nu d\kappa = \lim_{h \rightarrow \infty} \int_{-2h}^{+2h} \rho(\kappa) \left(1 - \frac{|\kappa|}{h}\right) e^{-i2\pi f\kappa} d\kappa.$$

Für $h \rightarrow \infty$ resultiert [27]

$$S_U(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\kappa) e^{-i2\pi f\kappa} d\kappa \quad (2.34)$$

mit der Umkehrung

$$\rho(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_U(f) e^{i2\pi f\kappa} df. \quad (2.35)$$

Mit (2.29) und (2.33) ergibt sich (2.34) zu

$$S_U(f) = 2k_B TR \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\kappa) e^{-i2\pi f\kappa} d\kappa = 2k_B TR e^{-i2\pi f0} = 2k_B TR \quad (2.36)$$

als der Spektraldichte der thermischen Spannungsschwankungen eines ohmschen Widerstandes R im Leerlauf.

Da $\rho(\kappa)$ eine reelle und in der Zeit t gerade Funktion ist, ist auch ihre Fourier-Transformierte $S_U(f)$

eine reelle und in der Frequenz f gerade Funktion. Daher kann man beide Funktionen (2.34) und (2.35) auch durch Integration nur über die positiven Frequenzen zu

$$S_U(f) = 2 \int_0^{\infty} \rho(\kappa) \cos(2\pi f \kappa) d\kappa$$

und zu

$$\rho(\kappa) = 2 \int_0^{\infty} S_U(f) \cos(2\pi f \kappa) df = \int_0^{\infty} W_U(f) \cos(2\pi f \kappa) df$$

mit [3]

$$W_U(f) = 2S_U(f)$$

bestimmen. Für die so definierte spektrale Dichtefunktion $W_U(f)$ ergibt sich in dem Fall der thermischen Spannungsfluktuationen eines ohmschen Widerstandes R im Leerlauf mit (2.36)

$$W_U = 2S_U = 4k_B T R. \quad (2.37)$$

In analoger Weise folgt für die Spektraldichte eines Rauschstromes $\delta I(t)$

$$S_I(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\kappa) e^{-i2\pi f \kappa} d\kappa \quad (2.38)$$

im Falle einer nur von $t - t'$ abhängigen Autokorrelationsfunktion der Stromschwankungen

$$\langle \delta I(t) \delta I(t') \rangle = \rho(t - t') = \rho(\kappa). \quad (2.39)$$

Mit (2.27) und (2.39) ergibt sich (2.38) zu

$$S_I(f) = \frac{2k_B T}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\kappa) e^{-i2\pi f \kappa} d\kappa = \frac{2k_B T}{R} e^{-i2\pi f 0} = \frac{2k_B T}{R}$$

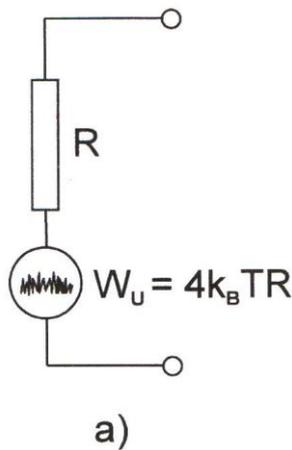
als der Spektraldichte der thermischen Stromfluktuationen eines ohmschen Widerstandes R im Kurzschluss und somit die gemäß

$$W_I(f) = 2S_I(f)$$

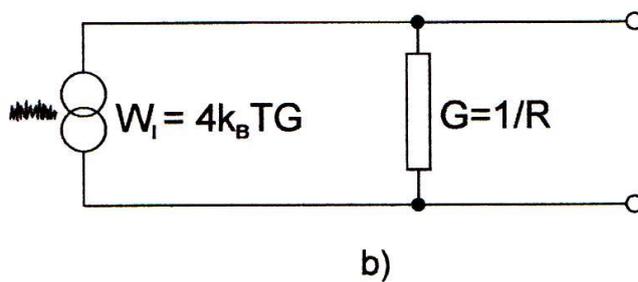
definierte spektrale Dichtefunktion $W_I(f)$ zu

$$W_I = 2S_I = \frac{4k_B T}{R} = 4k_B T G. \quad (2.40)$$

Hierbei ist $G = \frac{1}{R}$ der Leitwert des ohmschen Widerstandes R . Die sogenannte Nyquist-Beziehung (2.37) bzw. (2.40) stellt die spektrale Version des Spezialfalles des Fluktuations-Dissipations-Theorems für einen ohmschen Widerstand dar. Demnach ist die Spektraldichte im Falle der thermischen Schwankungen ohmscher Widerstände unabhängig von der Frequenz. Damit liegt für diesen Fall ein sogenanntes weißes Rauschen vor. Hierbei wird das thermische Widerstandsrauschen bei gegebener Temperatur T nur durch den ohmschen Widerstands- bzw. Leitwert bestimmt, unabhängig vom speziellen Leitungsmechanismus [3].



a)



b)

Abbildung 2.2 Ersatzschaltbild zur rauschfreien Darstellung eines ohmschen Widerstandes (analog zu [3]). Beschreibung des thermischen Widerstandsrauschens durch a) eine zum Widerstand in Reihe geschaltete Spannungsquelle, b) eine zum Widerstand parallel geschaltete Stromquelle

Zur rauschfreien Darstellung ohmscher Widerstände werden diesen, wie in der Abbildung 2.2 gezeigt, Quellen zur Beschreibung des thermischen Widerstandsrauschens zugeordnet [3]. Zu dessen Darstellung durch eine Rauschspannung wird eine Spannungsquelle zu dem Widerstand R in Reihe geschaltet. Letzterer wird zu einem rauschfreien Widerstand, indem der Spannungsquelle die Spektraldichte (2.37) zugeordnet wird. Da diese einen Innenwiderstand von Null hat, entspricht der resultierende Widerstandswert zwischen den Klemmen dieser Ersatzschaltung, wie gefordert, dem Widerstandswert R . Zu der Beschreibung des thermischen Widerstandsrauschens durch einen Rauschstrom wird dem Widerstand R eine Stromquelle mit der spektralen Dichtefunktion (2.40) parallel geschaltet. Da jene einen unendlich hohen Innenwiderstand aufweist, ergibt sich auch hier der Widerstandswert R zwischen den Klemmen. Die beiden erläuterten Darstellungen für einen Widerstand mit seiner Rauschquelle sind gleichwertig und beschreiben den Widerstand auch dann vollständig, wenn dieser in eine Schaltung eingebaut ist (nach [3]).

Bis jetzt wurde ausschließlich der Fall eines ohmschen Widerstandes betrachtet. Die für dessen thermische Schwankungen geltende Nyquist-Beziehung stellt den Spezialfall des verallgemeinerten Nyquist-Theorems

$$W_U(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{Z\} \quad \text{und} \quad W_I(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{Y\} \quad (2.41)$$

dar, welches die thermischen Rauschspektren beliebiger, passiver Zweipole beschreibt. Hierbei sind $W_U(f)$ bzw. $W_I(f)$ die frequenzabhängigen Spektraldichten der Rauschspannung im Leerlauf bzw. des Rauschstromes im Kurzschluss. Demnach sind die thermischen Fluktuationen eines passiven Dipoles bei gegebener Temperatur T ausschließlich durch den Realteil $\operatorname{Re}\{Z\}$ der komplexen Impedanz Z bzw. den Realteil $\operatorname{Re}\{Y\}$ des komplexen Leitwertes Y bestimmt. Nur dann, wenn der Zweipol beim Anlegen einer externen Spannung bzw. dem Einspeisen eines Stromes von außen eine elektrische Leistung verbraucht und somit Wärme dissipiert, weist er in der Abwesenheit einer Quelle an seinen Klemmen

ein Rauschen auf [3]. Aus diesem Grunde werden in passiven Netzwerken, welche aus (als ideal angenommenen) Kondensatoren, Luftspulen und Widerständen bestehen, nur den letzteren Bauelementen Rauschquellen zugeordnet.

Analog zu der rauschfreien Darstellung ohmscher Widerstände können auch einem beliebigen, passiven Dipol für eine gegebene Temperatur T , wie in der Abbildung 2.3 wiedergegeben, Quellen zur Beschreibung seines thermischen Rauschens zugewiesen werden [3]. Zu dessen Darstellung durch eine Rauschspannung bzw. einen Rauschstrom wird dem Zweipol eine Spannungsquelle in Reihe bzw. eine Stromquelle parallel geschaltet. Indem den Quellen die Rauschspektren (2.41) zugewiesen werden, wird dieser zu einem rauschfreien Zweipol. Betrachtet man beispielsweise als Dipol eine Parallelschaltung aus einem Widerstand R und einem Kondensator C , dann erhält man die gesuchte Darstellung durch einen vom thermischen Spannungsrauschen freien Zweipol, indem zur komplexen Impedanz

$$\underline{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R}{1 + i\omega CR} = \frac{R - i\omega R^2 C}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.42)$$

der Parallelschaltung eine Spannungsquelle mit dem sich nach (2.41) ergebenden Rauschspektrum

$$W_U(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Z}\} = 4k_B T \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.43)$$

in Reihe geschaltet wird [3]. Hierbei stellt $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz dar.

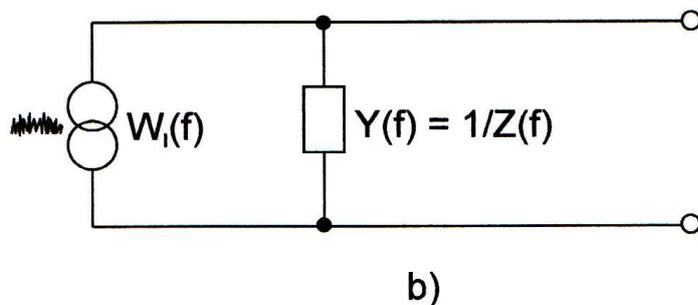
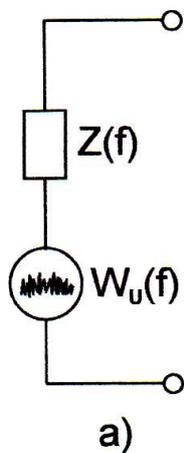


Abbildung 2.3 Ersatzschaltbild zur rauschfreien Darstellung eines passiven Zweipoles mit der komplexen Impedanz $Z(f)$ bzw. dem komplexen Leitwert $Y(f)$ (analog zu [3]). Beschreibung seines thermischen Rauschens durch a) eine zum Zweipol in Reihe geschaltete Spannungsquelle, b) eine zum Zweipol parallel geschaltete Stromquelle

2.6 Integrales Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion

Für die folgenden Betrachtungen wird wieder zu dem in Abschnitt 2.1 eingeführten Brownschen Teilchen, welches im Kontakt zu einem Wärmebad konstanter Temperatur T steht, übergegangen und sich hierbei für den anschließenden Absatz an [25] orientiert. Zur Reibungskraft und der fluktuierenden Kraft in (2.6) sollen jetzt zusätzlich externe Kräfte auf das mesoskopische Partikel, dessen Ort zum Zeitpunkt t durch die eindimensionale Koordinate $x(t)$ gegeben ist, wirken. Das den inneren und äußeren Kräften unterliegende Teilchen durchläuft mit der Zeit eine kontinuierliche Reihe von Zuständen, die Trajektorie

$$X \equiv \{x(t): 0 \leq t \leq \tau\}. \quad (2.44)$$

Diese stellt eine von vielen möglichen Realisierungen eines gegebenen Prozesses dar. Die Menge aller prinzipiell möglichen Zustände

$$x \in \Gamma$$

bildet den Phasenraum Γ . Ein Zustand des Teilchens zu einer Zeit t wird also durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt. Wird nun ein Ensemble identischer Teilchen bzw. identischer Systeme, die sich zeitgleich unter denselben physikalischen Gesetzen entwickeln, betrachtet, werden aufgrund der stochastischen Dynamik für den gleichen Zeitverlauf unterschiedliche Trajektorien beobachtet. Sei $p(x, t)$ die Phasenraumdichte, dann ist der Wert $p(x, t)dx$ der Bruchteil der Ensemblemitglieder im Phasenraumvolumen dx um x zum Zeitpunkt t . Dann kann $p(x, t)$ auch als Besetzung des Zustandes x aufgefasst werden [25]. Löst man sich von der Ensembleinterpretation, wird $p(x, t)$ zur Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Wahrscheinlichkeit, das System bzw. das Teilchen in einem Zustand im Phasenraumvolumen dx um x zu beobachten, ist dann

$$p(x, t)dx, \quad (2.45)$$

mit der Normierung

$$\int_{\Gamma} dx p(x, t) = 1. \quad (2.46)$$

Zur Herleitung des integralen Fluktuationstheorems wird im vorliegenden Abschnitt analog zu [28] verfahren und hierfür als Beispiel der in Abschnitt 2.3 behandelte überdämpfte Fall des Brownschen Teilchens betrachtet. Dazu wird dessen eindimensionale Bewegung $x(t)$ in dem Zeitraum

$$0 \leq t \leq \tau \quad (2.47)$$

bzw. dessen Trajektorie (2.44) nun unter der zusätzlichen Wirkung einer äußeren Kraft

$$F(x, \lambda) = -\partial_x V(x, \lambda) + f(x, \lambda) \quad (2.48)$$

untersucht. Diese Kraft kann sich aus einer sich aus einem vorliegenden Potential $V(x, \lambda)$ ergebenden Kraft $-\partial_x V(x, \lambda)$ und einer nichtkonservativen, direkt auf das Partikel wirkenden Kraft $f(x, \lambda)$ zusammensetzen. Die Zeitabhängigkeit der Kraft $F(x, \lambda)$ ist hierbei durch die Abhängigkeit von einem

externen Kontrollparameter $\lambda(t)$ gegeben. Dieser wird nach einem vorgeschriebenen experimentellen Protokoll von

$$\lambda(0) \equiv \lambda_0 \quad \text{zu} \quad \lambda(\tau) \equiv \lambda_\tau \quad (2.49)$$

variiert. Für das überdämpfte Brownsche Teilchen ergibt sich die Langevin-Gleichung (2.18) unter Hinzunahme der nun wirkenden Kraft $F(x, \lambda)$ zu

$$\dot{x} = \frac{F(x, \lambda)}{\gamma} + \frac{\tilde{\eta}(t)}{\gamma} = \mu F(x, \lambda) + \eta(t). \quad (2.50)$$

Hierbei wird ein gaußverteiltes, weißes Rauschen $\eta(t)$, für welches (2.21) gilt, angenommen. Jene Beziehung (2.21) für die Korrelationen der fluktuierenden Kraft $\eta(t)$ wurde in Abschnitt 2.1 für den thermischen Gleichgewichtszustand aufgestellt. An dieser Stelle wird jedoch davon ausgegangen, dass die Fluktuationen ihre Stärke und Korrelationen auch bei einem Übergang in einen Nichtgleichgewichtszustand beibehalten und somit die Relation (2.21) auch für letzteren gilt. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass die Rückwirkung des Systems auf das Wärmereservoir vernachlässigbar ist (nach [25]).

Um die Wahrscheinlichkeit $p(x, t)$ zu bestimmen, das Partikel am Ort x zur Zeit t zu finden, wird die Fokker-Planck-Gleichung

$$\partial_t p(x, t) = -\partial_x (\mu F(x, \lambda) - D \partial_x) p(x, t) \quad (2.51)$$

betrachtet. Die Fokker-Planck-Gleichung ist eine deterministische Differentialgleichung für die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte einer zufälligen Variablen x und stellt eine weitere, zur Langevin-Gleichung äquivalente Möglichkeit dar, die stochastische Dynamik eines Systems zu beschreiben. Diese partielle Differentialgleichung muss um eine normalisierte Anfangswahrscheinlichkeitsverteilung

$$p(x, 0) \equiv p_0(x) \quad (2.52)$$

erweitert werden. Hierbei wird die von dieser gegebenen Anfangsbedingung abhängige, dynamische Lösung $p(x, t)$ von (2.51) von der stationären Lösung $p_S(x, \lambda)$ unterschieden, welche für den Fall eines konstanten Wertes des Kontrollparameters λ vorliegt. Für diesen Fall liegt eine zeitunabhängige Kraft $F(x, \lambda)$ und damit auch nach (2.50) ein stationärer Zustand für das Teilchen vor. Für

$$f(x, \lambda) \neq 0 \quad (2.53)$$

entspricht dieser einem stationären Nichtgleichgewichtszustand. Ist dagegen

$$f(x, \lambda) = 0, \quad (2.54)$$

liegt für das Teilchen der stationäre Zustand in der Form des thermodynamischen Gleichgewichtes vor. Ist zusätzlich dazu

$$-\partial_x V(x, \lambda) = 0, \quad (2.55)$$

also auch keine konservative Kraft vorhanden, wird die Langevin-Gleichung (2.50) wieder zu (2.18).

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik als eine Energie-Bilanzgleichung für einen Prozess lässt sich auf die mikroskopische Ebene übertragen und gilt auch entlang einer fluktuierenden Trajektorie [29], [30].

$$\Delta U = W - Q. \quad (2.56)$$

Hierbei ist ΔU die Änderung der inneren Energie und W die von außen zugeführte Energieänderung des Partikels bzw. des Systems und die Größe Q die zwischen diesem und seiner Umgebung entlang der Trajektorie ausgetauschte Wärme. In differenzieller Form ergibt sich der erste Hauptsatz der Thermodynamik (2.56) zu

$$dU = dW - dQ. \quad (2.57)$$

Zur Kennzeichnung der infinitesimalen Änderung der inneren Energie dU als einer Zustandsgröße wird ein vollständiges Differential d , dessen Wert unabhängig von dem im Zustandsraum zurückgelegten Weg ist, verwendet. Zur Beschreibung der differenziellen Größen der Wärme und der Arbeit, welche als Prozessgrößen von dem im Zustandsraum zwischen zwei Punkten zurückgelegten Weg abhängen, kann dieses jedoch nicht genutzt werden [1]. Stattdessen wird zu deren Bezeichnung ein unvollständiges Differential d eingesetzt. Hierbei wird die Konvention, dass sowohl die dem System zugeführte Arbeit als auch die von diesem an das Reservoir abgegebene Wärme als positiv gezählt werden, verwendet.

Zur Bestimmung der in (2.57) aufgeführten Größen für ein überdämpftes Brownsches Teilchen als System wird im folgenden Absatz analog zu [10] vorgegangen. Dessen innere Energie $U(x, \lambda)$ ist nur durch

$$U(x, \lambda) = V(x, \lambda) \quad (2.58)$$

seine potentielle Energie $V(x, \lambda)$ gegeben. Für ein zeitabhängiges λ bzw. eine zeitabhängige Kraft $F(x, \lambda)$ und damit einen zeitabhängigen Nichtgleichgewichtszustand ergibt sich für die resultierende Änderung der potentiellen Energie des Partikels

$$dV(x, \lambda) = \frac{\partial V(x, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial V}{\partial x} dx. \quad (2.59)$$

Dabei ist der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung der durch die Variation von λ bedingte Änderungsanteil der potentiellen Energie. Da die Arbeit dW als die von außen verursachte Energieänderung des Systems definiert ist, entspricht dieser Term der zugeführten Arbeit

$$dW \equiv \frac{\partial V(x, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (2.60)$$

Wirkt zusätzlich eine nichtkonservative Kraft $f(x, \lambda)$ auf das Teilchen, welche keine Änderung der potentiellen Energie bewirkt, erweitert sich (2.60) zu

$$dW \equiv \frac{\partial V(x, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda + f(x, \lambda) dx. \quad (2.61)$$

Gemäß dem ersten Hauptsatz (2.57) ergibt sich dann die infinitesimale Größe dQ der an das Reservoir abgegebenen Wärme mit (2.58), (2.59) und (2.61) zu

$$\dot{d}Q \equiv -(dU - \dot{d}W) = -\frac{\partial V(x,\lambda)}{\partial x} dx + f(x,\lambda) dx = (-\partial_x V(x,\lambda) + f(x,\lambda)) dx = F(x,\lambda) dx. \quad (2.62)$$

Demnach wird auch die von der konservativen Kraft $-\partial_x V(x,\lambda)$ an dem Teilchen verrichtete mechanische „Arbeit“, welche nicht der im Rahmen des ersten Hauptsatzes definierten Arbeit $\dot{d}W$ entspricht [10], in Wärme umgewandelt.

Die übliche Definition einer makroskopischen Gibbs'schen Entropie $S(t)$ im Nichtgleichgewicht

$$S(t) \equiv -k_B \int dx p(x,t) \ln p(x,t) \equiv \langle s(t) \rangle \quad (2.63)$$

suggeriert die Definition einer stochastischen, trajektorienabhängigen Teilchen-Entropie in der Form

$$s(t) = -k_B \ln p(x(t), t), \quad (2.64)$$

wonach die Entropie eines Teilchenzustandes proportional dem Logarithmus seiner thermodynamischen Wahrscheinlichkeitsdichte ist [28]. Mit der Definition (2.64) ergibt sich für die Änderung der Entropie Δs des Partikels entlang einer einzelnen, fluktuierenden Trajektorie

$$\Delta s = -k_B \ln p(x_\tau, \tau) + k_B \ln p(x_0, 0) = k_B \ln \frac{p(x_0, 0)}{p(x_\tau, \tau)}. \quad (2.65)$$

Geht man wieder zu der Betrachtung eines durch die Verteilung $p_0(x)$ des Anfangszustandes charakterisierten Ensembles identischer Teilchen bzw. Systeme über, werden, verbunden mit den unterschiedlichen Trajektorien der Ensemblemitglieder, die aus der klassischen Thermodynamik bekannten, trajektorienabhängigen Größen der Arbeit, Wärme und Entropieproduktion zu fluktuierenden Größen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Die vom Partikel entlang einer Trajektorie an das Wärmereservoir insgesamt abgegebene Wärme Q führt zu einer Entropiezunahme des Reservoirs. Diese kann nach der Formel von Clausius

$$\Delta S_{\text{Res}} = \frac{Q}{T} \quad (2.66)$$

berechnet werden, da sich das Wärmebad während des Prozesses bzw. die ganze Zeit im thermischen Gleichgewichtszustand bei der konstanten Temperatur T befindet.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen unter einem vorgegebenen Protokoll (2.49) von $\lambda(t)$ eine

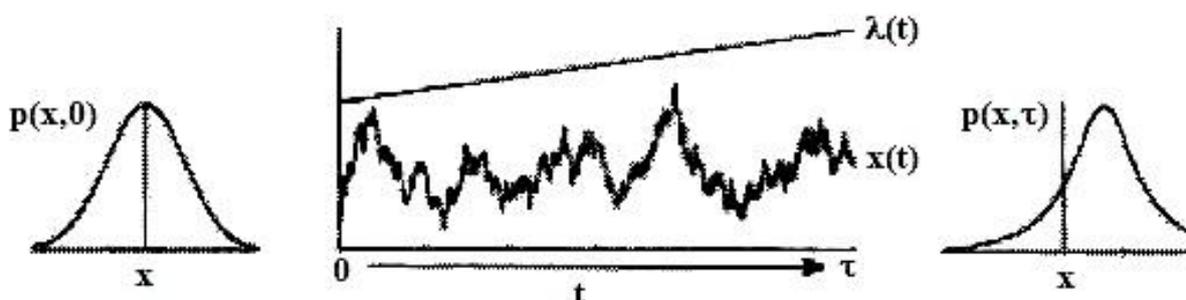


Abbildung 2.4 Darstellung einer Trajektorie $x(t)$ für ein gegebenes Vorwärtsprotokoll $\lambda(t)$ als eine bestimmte Realisierung des Vorwärtsprozesses (analog zu [31]). Dessen Anfangswahrscheinlichkeitsdichte $p_0(x)$ entwickelt sich unter dem Vorwärtsprotokoll $\lambda(t)$ in dem Zeitintervall τ zu der am Ende des Protokolles vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_\tau(x)$ [31].

bestimmte Trajektorie von einem gegebenen Anfangswert

$$x(0) \equiv x_0 \quad \text{zu einem bestimmten Endwert} \quad x(\tau) \equiv x_\tau \quad (2.67)$$

durchläuft, ist durch die Pfadwahrscheinlichkeit $p[x(t)|x_0]$ gegeben. In der Abbildung 2.4 ist eine Beispieltrajektorie $x(t)$ für ein gegebenes Protokoll $\lambda(t)$ dargestellt [31]. Des Weiteren zeigt die Abbildung 2.4 die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(x)$ am Anfang und die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

$$p(x, \tau) = p_\tau(x) = p_1(x) \quad (2.68)$$

am Ende des Prozesses.

Zur Ableitung von Fluktuationstheoremen betrachtet man zusätzlich die Wahrscheinlichkeit, dass unter einem umgekehrten Protokoll

$$\tilde{\lambda}(t) \equiv \lambda(\tau - t) \quad (2.69)$$

von

$$\tilde{\lambda}(0) \equiv \tilde{\lambda}_0 = \lambda(\tau) \quad \text{zu} \quad \tilde{\lambda}(\tau) \equiv \tilde{\lambda}_\tau = \lambda(0) \quad (2.70)$$

die umgekehrte Trajektorie

$$\tilde{x}(t) \equiv x(\tau - t) \quad (2.71)$$

von

$$\tilde{x}(0) \equiv \tilde{x}_0 = x_\tau \quad \text{zu} \quad \tilde{x}(\tau) \equiv \tilde{x}_\tau = x_0 \quad (2.72)$$

auftritt, also die in Abbildung 2.4 dargestellte Vorwärtstrajektorie rückwärts bzw. im umgekehrten Sinne durchlaufen und die bei dieser von dem Teilchen an das Reservoir abgegebene Wärme nun aufgenommen wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer solchen Rückwärtstrajektorie ist durch die Pfadwahrscheinlichkeit $\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]$ gegeben. Hierbei stellt die am Ende des Vorwärtsprozesses vorliegende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_1(x)$

$$p_1(\tilde{x}) = p_1(x) \quad (2.73)$$

die Anfangswahrscheinlichkeitsverteilung $p_1(\tilde{x})$ des umgekehrten Prozesses dar. Die Rückwärtstrajektorie repräsentiert eine mögliche Realisierung dieses Umkehrprozesses, in dessen Verlauf sich die zugehörige Anfangswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_1(\tilde{x})$ unter dem Rückwärtsprotokoll $\tilde{\lambda}(t)$ in dem Zeitintervall τ zu der am Ende des Protokolles vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(\tilde{x})$ entwickelt [31]. Diese entspricht im Allgemeinen nicht der zu Beginn des Vorwärtsprozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_0(x)$

$$p_0(\tilde{x}) \neq p_0(x). \quad (2.74)$$

Man kann also bei einer Umkehrung des Protokolles nicht generell davon ausgehen, dass wieder die zu Beginn des Vorwärtsprozesses vorliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung erreicht wird.

Nach [32] ergibt sich für das logarithmische Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Vorwärtspfades $p[x(t)|x_0]$ und des Rückwärtspfades $\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]$

$$k_B \ln \frac{p[x(t)|x_0]}{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]} = \frac{1}{T} \int_0^\tau F(x, t) \dot{x} dt. \quad (2.75)$$

Setzt man (2.62) ein, entspricht dieses Verhältnis der gesamten, auf die Temperatur bezogenen Wärme

$$k_B \ln \frac{p[x(t)|x_0]}{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]} = \frac{Q}{T} \quad (2.76)$$

und damit nach (2.66) der entlang der Teilchentrajektorie auftretenden Änderung der Entropie des Wärmebades

$$k_B \ln \frac{p[x(t)|x_0]}{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]} = \Delta S_{\text{Res}}. \quad (2.77)$$

Demnach wird das logarithmische Verhältnis aus der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Vorwärtstrajektorie und der Wahrscheinlichkeit, dass unter einem Rückwärtsprotokoll die dazu umgekehrte Trajektorie auftritt, durch die Wärme Q , die entlang des Vorwärtspfades an das Reservoir der konstanten Temperatur T abgegeben wird bzw. durch die damit verbundene Entropieproduktion des Reservoirs ΔS_{Res} bestimmt [33].

Wenn man dieses Verhältnis um die Werte der zu dem gegebenen x_0 bzw. \tilde{x}_0 gehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten $p_0(x_0)$ bzw. $p_1(\tilde{x}_0)$ erweitert, ergibt sich die folgende Definition

$$\widehat{R}[x(t), \lambda(t); p_0, p_1] \equiv k_B \ln \frac{p[x(t)|x_0] p_0(x_0)}{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0)} = \Delta S_{\text{Res}} + k_B \ln \frac{p_0(x_0)}{p_1(\tilde{x}_0)} \quad (2.78)$$

für eine Größe \widehat{R} . Da die Endverteilung des Vorwärtsprozesses die Anfangsverteilung des Rückwärtsprozesses darstellt (2.73), entsprechen sich mit (2.72) die Werte

$$p_1(\tilde{x}_0) = p_1(x_\tau) \quad (2.79)$$

und damit resultiert (2.78) zu

$$\widehat{R}[x(t), \lambda(t); p_0, p_1] = \Delta S_{\text{Res}} + k_B \ln \frac{p_0(x_0)}{p_1(x_\tau)}. \quad (2.80)$$

Im Folgenden wird die Boltzmann-Konstante auf den Wert 1 gesetzt. Für den Mittelwert von

$$\langle e^{-\widehat{R}} \rangle \equiv \sum_{x(t), x_0} p[x(t)|x_0] p_0(x_0) e^{-\widehat{R}} \quad (2.81)$$

folgt mit (2.78)

$$\langle e^{-\widehat{R}} \rangle = \sum_{\tilde{x}(t), \tilde{x}_0} \tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0) = 1 \quad (2.82)$$

als integrale Fluktuationsbeziehung für die Größe \widehat{R} . Mit (2.65) ergibt sich der letzte Term in (2.80) zu der Entropieänderung des Teilchens Δs entlang der Vorwärtstrajektorie und somit (2.80) zu

$$\widehat{R}[x(t), \lambda(t); p_0, p_1] = \Delta S_{\text{Res}} + \Delta s. \quad (2.83)$$

Definiert man die Summe auf der rechten Seite der Gleichung (2.83) als

$$\Delta s_{\text{tot}} \equiv \Delta s_{\text{Res}} + \Delta s \quad (2.84)$$

die Änderung der gesamten Entropie Δs_{tot} des aus dem Partikel und dem Wärmebad bestehenden und damit abgeschlossenen Gesamtsystems entlang eines gegebenen, stochastischen Vorwärtspfades, resultiert für diese die ganz allgemein für die Größe \hat{R} hergeleitete integrale Fluktuationsrelation

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}} \rangle = 1. \quad (2.85)$$

Dieses im Jahr 2005 von Udo Seifert hergeleitete integrale Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion Δs_{tot} ist nach [28] universell gültig. Demnach gilt es für beliebige Anfangsbedingungen, für eine beliebige Zeitabhängigkeit der treibenden Kraft und für beliebige Trajektorienlängen τ . Damit ist dieses Theorem nicht nur für sich im thermischen Gleichgewichtszustand oder in einem stationären Nichtgleichgewicht befindliche Systeme, sondern auch für beliebige, zeitabhängige Nichtgleichgewichtszustände gültig. Für die Gültigkeit der integralen Fluktuationsrelation ist es auch nicht erforderlich, nach einer erfolgten Kraftänderung die Relaxation des Systems in den stationären Zustand abzuwarten [28]. Entscheidend für diese Universalität ist die Identifikation des letzten Termes in (2.80) als die Entropieänderung des Teilchens, welche in der Herleitung explizit berücksichtigt wird. Das integrale Fluktuationstheorem (2.85) impliziert, dass für den betrachteten dissipativen Prozess des Partikels nicht nur entropieproduzierende Trajektorien mit positiven Werten für Δs_{tot} , sondern auch entropievernichtende Trajektorien mit negativen Werten für Δs_{tot} auftreten, da der resultierende Mittelwert $\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}} \rangle$ ansonsten kleiner als 1 wäre. Die zwar selten auftretenden, aber exponentiell gewichteten, negativen Werte der Änderung der Gesamtentropie Δs_{tot} tragen also wesentlich zu der Erfüllung der integralen Fluktuationsrelation bei. Die Mittelung erfolgt hierbei über alle Trajektorien einer gegebenen, festen Länge τ bzw. über alle die dabei erzeugten, zu den jeweiligen Trajektorien gehörigen Werte Δs_{tot} .

Geht man nun zu (2.78) zurück und ersetzt die Größe \hat{R} durch Δs_{tot} , folgt

$$e^{\Delta s_{\text{totF}}} = \frac{p[x(t)|x_0]p_0(x_0)}{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]p_1(\tilde{x}_0)}. \quad (2.86)$$

Hierbei und im Folgenden wird die unter dem Vorwärtsprotokoll $\lambda(t)$ auftretende Änderung der gesamten Entropie Δs_{totF} von der unter dem Rückwärtsprotokoll $\tilde{\lambda}(t)$ mit dem Wert Δs_{totR} auftretenden unterschieden [34]. Demnach erhält man die entlang einer gegebenen Vorwärtstrajektorie erzeugte totale Entropieproduktion Δs_{totF} , indem man zusätzlich die von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, dass unter einem Rückwärtsprotokoll die umgekehrte Trajektorie auftritt, betrachtet und diese zu der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Vorwärtstrajektorie ins logarithmische Verhältnis setzt. Umgekehrt betrachtet, kann (2.86) für den Fall, dass die am Ende des Rückwärtsprozesses vorliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p_0(\tilde{x}) = p_0(x) \quad (2.87)$$

der zu Beginn des Vorwärtsprozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_0(x)$ entspricht und somit die Vorwärtstrajektorie durch eine Umkehrtrajektorie ungeschehen gemacht werden kann, als ein Maß für die Umkehrbarkeit dissipativer Trajektorien angesehen werden.

Mit zunehmender Trajektorienlänge erhöht sich die von dem Partikel entlang der Trajektorie dissipierte, mittlere Wärme $\langle Q \rangle$ und damit nach (2.66) die mittlere Entropiezunahme des Reservoirs

$\langle \Delta S_{\text{Res}} \rangle$. Somit ist mit der Zunahme der Pfadlänge nach (2.84) auch eine Erhöhung des positiven Mittelwertes der Gesamtentropieänderung $\langle \Delta S_{\text{totF}} \rangle$ verbunden [34]. Demzufolge ergibt sich mit (2.86), dass mit zunehmender Länge τ einer dissipativen Trajektorie die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer umgekehrten Trajektorie unter einem Rückwärtsprotokoll, bezogen auf die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Vorwärtstrajektorie unter dem Hinprotokoll, exponentiell kleiner wird. Diese ist schließlich für den makroskopischen Grenzfall $\tau = \infty$ nur noch minimal und somit eine damit verbundene Umkehrung der Hintrajektorie zwar prinzipiell möglich, aber praktisch nicht mehr beobachtbar. Dies stimmt damit überein, dass im Makroskopischen eine Umkehrung eines dissipativen Vorganges nicht mehr beobachtet und dieser somit im Rahmen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik als nicht umkehrbar bzw. irreversibel angesehen wird.

Für die entlang der Rückwärtstrajektorie erzeugte totale Entropieproduktion ergibt sich analog zu (2.86)

$$\Delta S_{\text{totR}} = \ln \frac{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0)}{p[x(t)|x_0] p_0(\tilde{x}_\tau)}. \quad (2.88)$$

Hierbei ist $p_0(\tilde{x}_\tau)$ der zu dem gegebenen Endpunkt der Rückwärtstrajektorie $\tilde{x}_\tau = x_0$ gehörige Wert der am Ende des Rückwärtsprozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(\tilde{x})$. Letztere stellt die Anfangswahrscheinlichkeitsdichtefunktion des an die Rückwärtstrajektorie anknüpfenden Vorwärtspfades als deren Umkehrung dar. Ist für das vorliegende System (2.87) und damit

$$p_0(\tilde{x}_\tau) = p_0(x_0). \quad (2.89)$$

erfüllt, wird (2.88) zu

$$\Delta S_{\text{totR}} \equiv \ln \frac{\tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0)}{p[x(t)|x_0] p_0(x_0)} = -\Delta S_{\text{totF}} \quad (2.90)$$

und damit die totale Entropieproduktion invariant gegenüber einer Umkehrung der Trajektorie [34].

2.7 Detailliertes Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion

Zur Herleitung weiterer Fluktuationstheoreme wird in den beiden folgenden Abschnitten analog zu [34] vorgegangen und nicht mehr die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Pfades, sondern nun die allgemeinere Wahrscheinlichkeitsverteilung der totalen Entropieproduktion $p_F(\Delta S_{\text{tot}})$ des Vorwärtsprozesses für eine gegebene Prozessdauer τ bestimmt. Für die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines bestimmten Wertes ΔS_{tot} unter dem Vorwärtsprotokoll $\lambda(t)$ werden alle Vorwärtspfade einer gegebenen Länge τ im Phasenraum bzw. die dazugehörigen erzeugten Werte ΔS_{totF} betrachtet. Diese Wahrscheinlichkeit kann als eine über das Ensemble von Vorwärtspfaden gemittelte δ -Funktion

$$p_F(\Delta S_{\text{tot}}) = \langle \delta(\Delta S_{\text{tot}} - \Delta S_{\text{totF}}) \rangle_F = \iiint_{x_0}^{x_\tau} p[x(t)|x_0] p_0(x_0) \times \delta(\Delta S_{\text{tot}} - \Delta S_{\text{totF}}) D[x(t)] dx_0 dx_\tau \quad (2.91)$$

geschrieben werden. Hierbei wird für ein gegebenes Zeitintervall τ mit $\iiint_{x_0}^{x_\tau} \dots D[x(t)] dx_0 dx_\tau$ ein entsprechendes, normalisiertes Integral über alle Pfade und alle Anfangs- und Endpunkte des Phasenraumes bezeichnet. Mit (2.86) folgt aus (2.91)

$$\begin{aligned}
p_F(\Delta S_{\text{tot}}) &= \iiint_{x_0}^{x_\tau} \tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0) \times \delta(\Delta S_{\text{tot}} - \Delta S_{\text{tot}_F}) e^{\Delta S_{\text{tot}_F} D[x(t)]} dx_0 dx_\tau \\
&= e^{\Delta S_{\text{tot}}} \iiint_{x_0}^{x_\tau} \tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0) \times \delta(\Delta S_{\text{tot}} - \Delta S_{\text{tot}_F}) D[x(t)] dx_0 dx_\tau
\end{aligned} \tag{2.92}$$

als einer Mittelung über die zugehörigen Umkehrpfade. Dabei erlaubt die δ -Funktion, dass der $e^{\Delta S_{\text{tot}}}$ -Term in der zweiten Zeile vor das Integral gezogen werden kann. Ist für die jeweiligen, aus der Hin- und Umkehrtrajektorie bestehenden Paare (2.87) und damit (2.90) erfüllt, ergibt sich (2.92) zu

$$\begin{aligned}
p_F(\Delta S_{\text{tot}}) &= e^{\Delta S_{\text{tot}}} \iiint_{x_0}^{x_\tau} \tilde{p}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0) \times \delta(\Delta S_{\text{tot}} + \Delta S_{\text{tot}_R}) D[x(t)] dx_0 dx_\tau \\
&= e^{\Delta S_{\text{tot}}} \langle \delta(\Delta S_{\text{tot}} + \Delta S_{\text{tot}_R}) \rangle_R = e^{\Delta S_{\text{tot}}} p_R(-\Delta S_{\text{tot}}),
\end{aligned} \tag{2.93}$$

woraus ein weiteres Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion ΔS_{tot}

$$\frac{p_F(\Delta S_{\text{tot}})}{p_R(-\Delta S_{\text{tot}})} = e^{\Delta S_{\text{tot}}} \tag{2.94}$$

folgt. Hierbei stellt $p_R(-\Delta S_{\text{tot}})$ die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Wertes ΔS_{tot} in negativer Form bei einer Protokollumkehrung dar. Dieses allgemeine Fluktuationstheorem für die Entropieänderung des aus dem Partikel und dem Wärmebad bestehenden Gesamtsystems wurde schon im Jahr 1999 von Gavin E. Crooks [34] hergeleitet. Allerdings machte er dabei zusätzliche Annahmen über die Dynamik des Systems. Mithilfe von [28] lässt sich die Fluktuationsbeziehung (2.94) jedoch nun ganz allgemein, ohne Heranziehung spezieller Annahmen, ableiten. Beim Übergang vom integralen Fluktuationstheorem (2.85) zu der hier dargestellten Fluktuationsrelation (2.94) wird die universelle Gültigkeit des ersteren nur durch die zusätzliche Bedingung (2.90) des Vorliegens einer Umkehrsymmetrie für die gesamte Entropieänderung ΔS_{tot} eingeschränkt. Somit gilt (2.94) für Systeme, welche sich nach einer Umkehrung des Prozesses wieder in der zu dessen Beginn vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung befinden. Die Beziehung (2.94) besagt, dass verglichen zur Wahrscheinlichkeit $p_F(\Delta S_{\text{tot}})$ für das Auftreten eines bestimmten Wertes ΔS_{tot} unter dem Vorwärtsprotokoll, die von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit $p_R(-\Delta S_{\text{tot}})$ für das Auftreten der Negation von ΔS_{tot} unter dem Rückwärtsprotokoll exponentiell kleiner ist.

Betrachtet man nun den Fall einer zeitunabhängigen treibenden Kraft, wird das System schließlich in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren. Da für diesen zum einen das nach (2.69) definierte Rückwärtsprotokoll $\tilde{\lambda}(t)$ zu jedem Zeitpunkt t dem Hinprotokoll $\lambda(t)$ entspricht und zum anderen für eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung (2.87) automatisch erfüllt ist, ist der Umkehrprozess nun zu dem Vorwärtsprozess identisch. Damit entspricht die Wahrscheinlichkeitsverteilung der gesamten Entropieproduktion $p_R(\Delta S_{\text{tot}})$ des Rückwärtsprozesses

$$p_R(\Delta S_{\text{tot}}) = p_F(\Delta S_{\text{tot}}) = p(\Delta S_{\text{tot}}) \tag{2.95}$$

der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der totalen Entropieänderung $p_F(\Delta S_{\text{tot}})$ des Vorwärtsprozesses. Da mit (2.87) die Beziehung (2.90) erfüllt ist, gilt im stationären Nichtgleichgewichtszustand für eine gegebene Pfadlänge τ die allgemeine Fluktuationsrelation (2.94) mit (2.95) in der Form [34]

$$\frac{p(\Delta S_{\text{tot}})}{p(-\Delta S_{\text{tot}})} = e^{\Delta S_{\text{tot}}} . \tag{2.96}$$

Die Beziehung (2.96) wird als das detaillierte Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion bezeichnet. Hierbei wird vorausgesetzt, dass sich zum betrachteten Zeitpunkt schon der stationäre Zustand für das getriebene System eingestellt hat. Demnach gilt für diesen Zustand die detaillierte Fluktuationsrelation für beliebige Trajektorienlängen τ . Jene bezieht für ein gegebenes Protokoll $\lambda(t)$ die von Null verschiedene Wahrscheinlichkeitsdichte $p(-\Delta s_{\text{tot}})$ für das Auftreten eines Ereignisses mit einer um den Wert Δs_{tot} verbundenen Entropieabnahme auf die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\Delta s_{\text{tot}})$ für das Auftreten eines den gleichen Betrag an Entropie erzeugenden Vorganges. Gemäß (2.96) werden mit zunehmender Länge τ der dissipativen Trajektorie entropievernichtende Ereignisse, verglichen mit der Probabilität entropieproduzierender Vorgänge, exponentiell weniger wahrscheinlich. Für den makroskopischen Grenzfall $\tau = \infty$ ist die Wahrscheinlichkeit der mit einer Entropieabnahme verbundenen Ereignisse schließlich nur noch minimal und damit deren Auftreten zwar prinzipiell möglich, aber praktisch nicht mehr messbar. Somit können im makroskopischen Grenzfall für dissipative und damit im Makroskopischen irreversible Prozesse nur noch Vorgänge mit einer Entropiezunahme beobachtet werden. Dies stimmt mit dem im Makroskopischen geltenden zweiten Hauptsatz der Thermodynamik überein, wonach in einem abgeschlossenen System die Entropie bei einer irreversiblen Veränderung stets nur zunehmen kann.

In [34] wird postuliert, dass das allgemeine Fluktuationstheorem (2.94) nicht nur für den stationären Nichtgleichgewichtszustand gültig ist, sondern auch für ein System unter der Wirkung einer zeitabhängigen, periodisch treibenden Kraft gelten kann. Dazu wird vorausgesetzt, dass sich das gemäß einem periodischen Protokoll getriebene System zu dem betrachteten Zeitpunkt in einem eingeschwungenen Zustand befindet, (2.87) gilt und das Protokoll, wie in dem Falle des stationären Nichtgleichgewichtszustandes, symmetrisch gegenüber einer Umkehrung ist, also das nach (2.69) definierte Umkehrprotokoll zu jedem Zeitpunkt t

$$\tilde{\lambda}(t) = \lambda(t) \quad (2.97)$$

dem Vorwärtsprotokoll entspricht. In diesem Fall ist das ganze System dann invariant gegenüber einer Umkehrung des Protokolles und der Umkehrprozess wieder zu dem Hinprozess identisch [34]. Dies impliziert, dass die am Ende einer Umkehrtrajektorie vorliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung der am Anfang des Vorwärtspfades vorliegenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion entspricht (2.87) und damit (2.90) erfüllt ist und folglich (2.94) gilt. Mit der Ununterscheidbarkeit des Vor- und Rückwärtsprozesses ist des Weiteren (2.95) erfüllt. Somit ergibt sich letztendlich das detaillierte Fluktuationstheorem der gesamten Entropieänderung (2.96) auch für diesen betrachteten Spezialfall eines nun zeitabhängigen Nichtgleichgewichtszustandes. Im Gegensatz zu einem stationären Zustand, für welchen (2.96) für beliebige Pfadlängen gültig ist, gilt das detaillierte Fluktuationstheorem (2.96) in einem periodisch getriebenen Zustand nach [34] nur für eine Pfadlänge $\tau = \tau_{\text{symm}}$ als Abstand des symmetrischen Punktes des Protokolles $\lambda(t)$ zu dessen Startpunkt bzw. für die jeweiligen, um den Abstand einer Periode T_S der treibenden Kraft verlängerten Pfadlängen

$$\tau = \tau_{\text{symm}} + nT_S \quad \text{mit} \quad n = 1; 2; 3 \dots, \quad (2.98)$$

da nur für diese ein gegenüber der Umkehrung symmetrisches Protokoll vorliegt.

2.8 Detailliertes Fluktuationstheorem für die Arbeit

Da das System sowohl im stationären Nichtgleichgewicht als auch im periodisch getriebenen Zustand für eine Trajektorienlänge $\tau = \tau_{\text{Symm}}$ bzw. für (2.98) unter einem gegebenen Protokoll $\lambda(t)$ in der gleichen Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p_0(x) = p_1(x) \quad (2.99)$$

startet und endet, verschwindet nach (2.65) die Größe Δs bei einer Mittelung

$$\langle \Delta s \rangle = 0 \quad (2.100)$$

über die fluktuierenden Trajektorien aller Ensemblemitglieder. Demnach hängt die totale Entropieproduktion im Mittel mit (2.84) und (2.66)

$$\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle = \langle \Delta s_{\text{Res}} \rangle = \frac{\langle Q \rangle}{T} \quad (2.101)$$

nur von der mittleren Menge der gesamten Wärme $\langle Q \rangle$, die vom Teilchen ins Reservoir transferiert wird, ab [34]. Für einen einzelnen stochastischen Pfad, für den mit $\Delta s \neq 0$ Gleichung (2.84) gilt, wird mit zunehmender Pfadlänge die vom Partikel dissipierte Wärme Q immer größer, während die um Null fluktuierende Größe der Teilchenentropieänderung Δs dagegen in der gleichen Größenordnung bleibt. Damit kann die letztere Größe für große Trajektorienlängen gegenüber der Entropieänderung des Reservoirs (2.66) vernachlässigt und

$$\Delta s_{\text{tot}} \approx \Delta s_{\text{Res}} = \frac{Q}{T} \quad (2.102)$$

bzw.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Delta s_{\text{tot}} = \frac{Q}{T} \quad (2.103)$$

geschrieben werden. Somit ergibt sich nach [34] mit (2.96) für die vom Teilchen entlang des Pfades an das Reservoir abgegebene Wärme Q ein in der Langzeitgrenze gültiges Fluktuationstheorem ¹

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{p\left(\frac{Q}{T}\right)}{p\left(-\frac{Q}{T}\right)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{p(Q)}{p(-Q)} = e^{\frac{Q}{T}}. \quad (2.104)$$

Da in dem stationären Nichtgleichgewichtszustand die innere Energie $U(x, \lambda)$ im Mittel konstant bleibt bzw. deren Änderung im Mittel

$$\langle \Delta U \rangle = 0 \quad (2.105)$$

verschwindet, folgt für jenen Zustand nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (2.56)

¹ Dieses sogenannte konventionelle Fluktuationstheorem gilt jedoch nur für kleine Fluktuationen der Wärme und nicht für stark vom Mittelwert $\langle Q \rangle$ abweichende Werte Q und bedarf daher einer Erweiterung [35, 36, 37, 38].

$$\langle W \rangle = \langle Q \rangle. \quad (2.106)$$

Dies gilt auch für die in einem Abstand von $\tau = \tau_{\text{Symm}}$ bzw. von (2.98) zum Startpunkt des Protokoll-les betrachteten Zustände eines periodisch getriebenen Systems, da für diese im Mittel die gleiche innere Energie $U(x, \lambda)$ wie für den zum Startpunkt gehörigen Zustand vorliegt.

Da im Zuge der zunehmenden Länge einer einzelnen Trajektorie, für die nach dem ersten Hauptsatz

$$Q = W - \Delta U$$

gilt, die von der treibenden Kraft am Teilchen verrichtete Arbeit W immer größer wird, die um Null fluktuierende Größe $\Delta U \neq 0$ dagegen aber in der gleichen Größenordnung bleibt, kann letztere Größe für große Trajektorienlängen τ gegenüber der gesamten Arbeit W vernachlässigt und

$$Q \approx W \quad (2.107)$$

bzw.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Q = W \quad (2.108)$$

geschrieben werden. Somit kann die für den makroskopischen Grenzfall $\tau = \infty$ geltende Fluktuationsrelation (2.104) der Wärme auf die Arbeit

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{p(W)}{p(-W)} = e^{\frac{W}{T}} \quad (2.109)$$

übertragen werden. Dies stellt das detaillierte Fluktuationstheorem für die von der treibenden Kraft entlang der Trajektorie am Brownschen Teilchen verrichtete Arbeit W dar. Somit gilt für das stationäre Nichtgleichgewicht und einen periodisch getriebenen Zustand, für den (2.87) erfüllt ist und ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll vorliegt, nicht nur die detaillierte Fluktuationsbeziehung (2.96) der totalen Entropieproduktion, sondern auch die der Arbeit. Hierbei ist nun letztere im Gegensatz zur ersteren nur für Zeiten

$$\tau \gg \tau_{\text{Rel}}, \quad (2.110)$$

die viel größer als die Relaxationszeit τ_{Rel} des Systems sind, gültig. Gleichzeitig konvergiert mit zunehmender Pfadlänge τ jede Verteilung und damit auch die der Arbeit W nach dem Zentralen Grenzwertsatz der Statistik [39] gegen die Gaußverteilung

$$p(W) = \frac{1}{\sigma_W \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(W-\langle W \rangle)^2}{2\sigma_W^2}} \quad (2.111)$$

mit

$$\frac{p(W)}{p(-W)} = e^{-\frac{(W-\langle W \rangle)^2 - (-W-\langle W \rangle)^2}{2\sigma_W^2}} = e^{-\frac{(W-\langle W \rangle)^2 - (-W-\langle W \rangle)^2}{2\sigma_W^2}} = e^{\frac{2W\langle W \rangle}{\sigma_W^2}}. \quad (2.112)$$

Somit sollte nach (2.109) für den makroskopischen Grenzfall $\tau = \infty$ für die vorliegende Gaußverteilung der Arbeit W folgende Beziehung

$$2T\langle W \rangle = \sigma_W^2 \quad (2.113)$$

zwischen dem Mittelwert $\langle W \rangle$ und der Varianz σ_W^2 der Arbeit erfüllt sein [5].

3. Eigenrauschen von Operationsverstärkern

Für die angestrebte Messung thermischer Fluktuationen ist es aufgrund ihrer Kleinheit erforderlich, deren Pegel über die Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten Messgerätes bzw. der verwendeten Datenerfassungskarte zu heben. Hierfür werden Verstärker, beispielsweise Operationsverstärker [40], benötigt, die sehr rauscharm sind. In dem Zusammenhang wird an dieser Stelle auf das Eigenrauschen von Operationsverstärkern eingegangen und hierfür in dem vorliegenden Kapitel analog zu [41] verfahren. Dieses Eigenrauschen wird anhand eines als nichtinvertierender Spannungsverstärker beschalteten Operationsverstärkers erörtert. Dessen Ersatzschaltbild mit seinen Rauschquellen ist in der Abbildung 3.1 wiedergegeben [41]. Hierbei sind den einzelnen Rauschquellen die jeweiligen spektralen Dichtefunktionen zugeordnet worden, welche das mittlere Spannungsquadrat bzw. das mittlere Stromquadrat je Hz Bandbreite angeben. Der abgebildete Punkt P ist ein virtueller Massepunkt. An den nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers wurde der ohmsche Widerstand R_S angeschlossen. Dessen thermisches Rauschen kann, wie in Abschnitt 2.5 erläutert wurde, durch eine Rauschspannung beschrieben werden, indem zu dem Widerstand R_S eine Spannungsquelle in Reihe geschaltet wird. Für deren Rauschspektrum erhält man nach (2.37)

$$W_{U,R_S} = 4k_B T R_S . \quad (3.1)$$

Dieses thermische Spannungsrauschspektrum W_{U,R_S} bzw. die je Hz Bandbreite auftretende thermische, mittlere Rauschspannung

$$E_{R_S} = \sqrt{W_{U,R_S}} = \sqrt{4k_B T R_S} \quad (3.2)$$

soll die gesuchte, zu messende bzw. zu verstärkende Größe sein. Die Verstärkung V_U des dargestellten nichtinvertierenden Spannungsverstärkers ergibt sich zu

$$V_U = 1 + \frac{R_2}{R_G} . \quad (3.3)$$

Mit dieser wird die thermische, mittlere Rauschspannungsdichte E_{R_S} des Widerstandes R_S zu

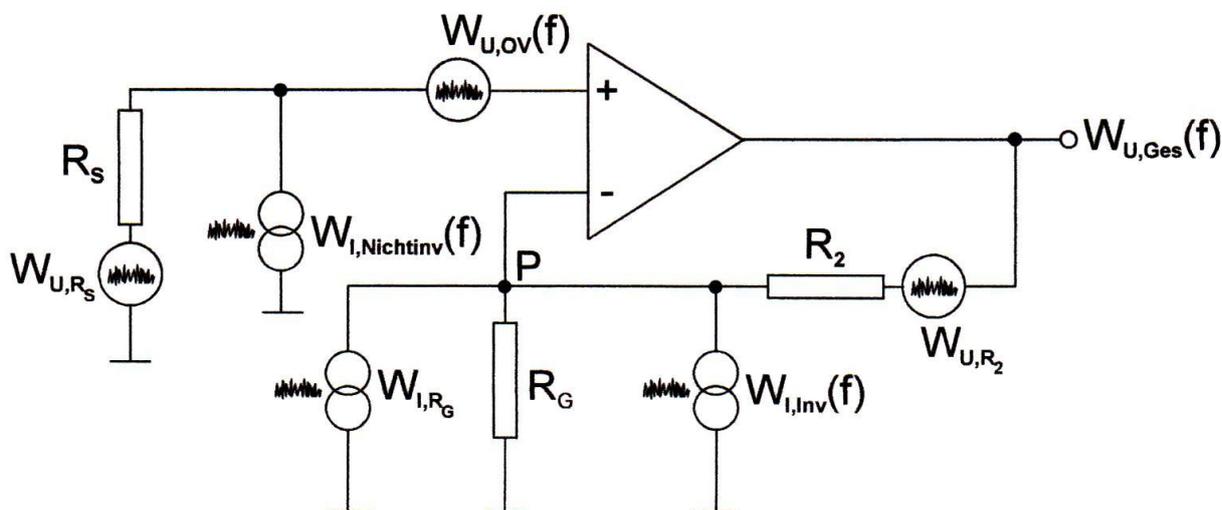


Abbildung 3.1 Ersatzschaltbild zur rauschfreien Darstellung eines als nichtinvertierender Spannungsverstärker beschalteten Operationsverstärkers (analog zu [41])

$$E_{R_S} V_U = \sqrt{4k_B T R_S} \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right) \quad (3.4)$$

verstärkt. Jedoch treten aufgrund der Existenz anderer, in der Abbildung 3.1 dargestellten Rauschquellen neben (3.4) weitere, gegebenenfalls verstärkte Rauschspannungen und Rauschströme am Verstärkerausgang auf. Deren Zustandekommen wird im Folgenden dargelegt: Die thermischen Fluktuationen des Gegenkopplungswiderstandes R_2 werden ebenfalls durch eine zu diesem in Reihe geschaltete Spannungsquelle mit dem sich nach (2.37) ergebenden Rauschspektrum

$$W_{U,R_2} = 4k_B T R_2 \quad (3.5)$$

bzw. durch die thermische Spannungsrauschdichte

$$E_{R_2} = \sqrt{W_{U,R_2}} = \sqrt{4k_B T R_2} \quad (3.6)$$

beschrieben. Weiterhin stellt R_G den zur Einstellung der Spannungsverstärkung V_U nötigen Widerstand dar. In dessen Ersatzschaltbild wird nun das thermische Widerstandsrauschen durch eine dem Widerstand R_G parallelgeschaltete Stromquelle mit der Spektraldichte nach (2.40)

$$W_{I,R_G} = \frac{4k_B T}{R_G} \quad (3.7)$$

bzw. durch den je Hz Bandbreite auftretenden thermischen, mittleren Rauschstrom

$$I_{R_G} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_G}} \quad (3.8)$$

charakterisiert. Da dieser Rauschstrom nicht in den invertierenden Eingang des idealen Operationsverstärkers fließen darf, fließt er über den Gegenkopplungswiderstand R_2 und erzeugt somit eine Rauschspannungsdichte

$$I_{R_G} R_2 = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_G}} R_2. \quad (3.9)$$

Zusätzlich zu den thermischen Fluktuationen der externen Widerstände R_2 und R_G weist der Operationsverstärker weitere Eigenrauschquellen auf: In die beiden Eingänge des Verstärkers fließen Eingangsruhegleichströme. Diese Ströme zeigen ein Rauschen, da der Elektrizitätstransport kein kontinuierlicher Vorgang ist, sondern durch eine Strömung von Elektronen, also diskreten Ladungsträgern, besorgt wird, deren Anzahl schwankt [3]. Diese Schwankungen werden als Schrot-Effekt bezeichnet. Das Schrot-Rauschen des Eingangsruhegleichstromes am invertierenden Eingang wird in der Abbildung 3.1 durch eine Stromquelle mit der spektralen Dichtefunktion $W_{I,Inv}(f)$ repräsentiert. Der zugehörige, je Hz Bandbreite auftretende, mittlere Schrotrauschstrom $I_{BI}(f) = \sqrt{W_{I,Inv}(f)}$ darf ebenfalls nicht in den Eingang des idealen Operationsverstärkers fließen. Stattdessen fließt er über den Gegenkopplungswiderstand R_2 und erzeugt damit die Spannungsrauschdichte

$$I_{BI}(f) R_2. \quad (3.10)$$

Das Schrot-Rauschen des Eingangsruhegleichstromes am nichtinvertierenden Eingang wird in der Abbildung 3.1 durch eine Stromquelle mit der Spektraldichte $W_{I,Nichtinv}(f)$ wiedergegeben. Der zuge-

hörige, frequenzabhängige Schrotrauschstrom $I_{\text{BN}}(f) = \sqrt{W_{\text{I,Nichtinv}}(f)}$ fließt statt in den Verstärkereingang über den angeschlossenen Widerstand R_S und erzeugt somit die Rauschspannungsdichte $I_{\text{BN}}(f)R_S$. Diese wird mit der nichtinvertierenden Spannungsverstärkung (3.3) zu

$$I_{\text{BN}}(f)R_S V_U = I_{\text{BN}}(f)R_S \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right) \quad (3.11)$$

verstärkt. Des Weiteren gibt es die auf den nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers bezogene Rauschspannungsquelle mit der Spektraldichte $W_{\text{U,OV}}(f)$. Diese setzt sich aus den Spannungsfluktuationen der in der Abbildung 3.1 nicht dargestellten, internen Bauteile des Operationsverstärkers zusammen. Zum einen können die thermischen Spannungsschwankungen interner, ohmscher Widerstände und anderer passiver, dissipativer Zweipole dazu beitragen. Zum anderen kann dies das Schrot-Rauschen intern fließender Ströme (stromdurchflossener Bauteile wie Dioden und Transistoren) sein, welche, indem sie über komplexe Impedanzen interner Bauteile fließen, ein entsprechendes Spannungsrauschen erzeugen. Die resultierende, mittlere Spannungsrauschdichte $E_{\text{NI}}(f) = \sqrt{W_{\text{U,OV}}(f)}$ wird wiederum mit der Spannungsverstärkung V_U zu

$$E_{\text{NI}}(f)V_U = E_{\text{NI}}(f) \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right) \quad (3.12)$$

verstärkt.

Da die einzelnen Quellen der beschriebenen Rauschspannungen und Rauschströme nicht miteinander korreliert sind, können die einzelnen verstärkten Rauschspannungsanteile (3.4), (3.6) und (3.9) bis (3.12) nach dem quadratischen Superpositionsprinzip addiert werden. Demnach ergibt sich für einen als nichtinvertierender Spannungsverstärker beschalteten Operationsverstärker am Ausgang das folgende Spannungsrauschspektrum

$$W_{\text{U,Ges}}(f) = 4k_B TR_S \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right)^2 + E_{\text{NI}}^2(f) \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right)^2 + I_{\text{BN}}^2(f) R_S^2 \left(1 + \frac{R_2}{R_G}\right)^2 + \frac{4k_B T}{R_G} R_2^2 + 4k_B TR_2 + I_{\text{BI}}^2(f) R_2^2. \quad (3.13)$$

Somit addieren sich zu dem ersten Term auf der rechten Seite in (3.13) als dem gesuchten, verstärkten, thermischen Rauschspannungsspektrum des Widerstandes R_S die Spektren der Eigenrauschquellen des Verstärkers hinzu.

4. Untersuchung des ferroelektrischen Phasenüberganges von Silbernatriumdinitrit mittels dielektrischer Rauschmessungen

4.1. Einführung

In dem vorliegenden Kapitel wird erstmals der experimentelle Nachweis der thermischen Polarisationsfluktuationen für ein festes², kristallines Ferroelektrikum durch die Messung des bei Kurzschluss resultierenden Rauschstromes angestrebt. Da für die Erfassung des thermischen Stromrauschens eines ferroelektrischen Kristalles dessen temperaturabhängige Relaxationsfrequenz innerhalb des Bereiches der Messfrequenzen liegen muss, erwies sich das Ferroelektrikum Silbernatriumdinitrit $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ als geeignet für das Vorhaben. Dessen Relaxationsfrequenz ist sowohl für Temperaturen innerhalb als auch noch in einem weiten Bereich außerhalb der strukturellen Phasenumwandlung ausgesprochen klein und liegt somit für diese im messtechnisch leicht zugänglichen Niederfrequenzbereich, was nur für wenige Ferroelektrika der Fall ist. Damit wäre es auch außerhalb der Umgebung der ferroelektrischen Phasenübergangstemperatur noch gut möglich, die thermischen Rauschstromspektren eines kurzgeschlossenen Silbernatriumdinitrit-Kristalles zu messen.

Hierbei sind die Stromschwankungen ferroelektrischer Kristalle jedoch sehr klein. So entsprechen die thermischen Stromfluktuationen des verwendeten Silbernatriumdinitrit-Kristalles maximal dem thermischen Rauschstrom eines kurzgeschlossenen, ohmschen Widerstandes mit dem Wert $R = 150 \text{ k}\Omega$. Somit liegen diese weit unter dem Eigenrauschpegel und damit der Empfindlichkeit des zur Messung eingesetzten Spektrumanalysators. Infolgedessen ist es erforderlich, den Einkristall an einen Strom-Spannungswandler anzuschließen, über dessen Strom-Spannungsübertragungsfunktion die thermischen Stromschwankungen des Ferroelektrikums zu einem Spannungsrauschen umgewandelt werden, welches nun über dem Pegel des Spektrumanalysators liegt.

Bei erfolgreicher Bestimmung der Kristallfluktuationen kann darauf aufbauend untersucht werden, ob sich die thermischen Stromrauschspektren des in einem thermischen Gleichgewichtszustandes befindlichen, verlustbehafteten Kristalles nicht nur außerhalb, sondern auch in der Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges durch den Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems in Form der verallgemeinerten Nyquist-Beziehung beschreiben lassen. Im Falle der Gültigkeit des allgemeinen Nyquist-Theorems sollte sich für die Spektren eine Frequenzabhängigkeit in der Form einer Schulter ergeben. Des Weiteren soll in diesem Zusammenhang untersucht werden, ob eine Korrelation des Verhaltens der thermischen Rauschspektren mit dem Abstand zur Phasenumwandlungstemperatur des Silbernatriumdinitrit-Kristalles vorliegt. Im Falle einer für alle untersuchten Kristalltemperaturen vorliegenden Gültigkeit des Spezialfalles des Fluktuations-Dissipations-Theorems würde sich unter der Einbeziehung der kritischen Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Größen des Ferroelektrikums eine Korrelation des Verhaltens der Stromrauschspektren mit dem Abstand zur Phasenübergangstemperatur in der Form ergeben, dass sich deren Schulter zunächst bei Annäherung an die Phasenumwandlung in die Richtung der kleinen Frequenzen und dann nach erfolgtem Übergang aus der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase wieder in die Richtung der größeren Frequenzen verschiebt.

² Für einen ferroelektrischen Flüssigkristall ist es gelungen, das Polarisationsrauschen auf diese Art nachzuweisen [42].

4.2 Thermisches Stromrauschen eines ferroelektrischen Kristalles im Kurzschluss

In dem vorliegenden Abschnitt wird zur quantitativen und qualitativen Beschreibung der thermischen Stromfluktuationen eines kurzgeschlossenen, ferroelektrischen Kristalles nach [43] vorgegangen.

Aus den Überlegungen in Abschnitt 2.5 folgt, dass die verallgemeinerte Nyquist-Relation (2.41) auch auf einen sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen Kondensator, der ein dielektrisches Plättchen mit Verlusten enthält, angewendet werden kann. Somit kann diese zur Beschreibung der thermischen Schwankungen des Dielektrikums herangezogen werden. Im Folgenden wird eine allgemeine Beziehung für das thermische Stromrauschspektrum des Kondensators im Kurzschluss hergeleitet [43]. Dazu wird angenommen, dass das Material frei von inneren Quellen sei und das dielektrische Verhalten durch lineare und kausale Beziehungen beschrieben werden kann [44]. Das dielektrische Plättchen habe die Dicke d und auf ihm befinden sich Elektroden der Fläche A . Die dielektrischen Eigenschaften in einer gegebenen Richtung des Kristalles werden hierbei durch die komplexe frequenzabhängige dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (4.1)$$

beschrieben. Wendet man nun das allgemeine Nyquist-Theorem (2.41) an, erhält man mit

$$\underline{Y} = i\omega C = i\omega \frac{A}{d} \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) = i\omega \frac{A}{d} \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) + \omega \frac{A}{d} \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (4.2)$$

folgenden Ausdruck

$$W_I(\omega) = 4k_B T \omega \frac{A}{d} \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (4.3)$$

für das Spektrum des bei Kurzschluss der Elektroden fließenden Rauschstromes. Hierbei ist ε_0 die elektrische Feldkonstante. Da das Stromrauschspektrum $W_I(\omega)$ mit dem Spektrum $W_Q(\omega)$ des mittleren Schwankungsquadrates der Ladung auf den Elektroden über die Kreisfrequenz

$$W_I(\omega) = \omega^2 W_Q(\omega) \quad (4.4)$$

verknüpft ist, ergibt sich somit für das thermische Ladungs- bzw. Polarisationsrauschspektrum

$$W_Q(\omega) = 4k_B T \frac{A}{d} \varepsilon_0 \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega}. \quad (4.5)$$

Setzt man nun noch die Beziehung für die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion ein

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon(1-i\omega\tau_\varepsilon)}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} - \frac{i\Delta\varepsilon\omega\tau_\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}, \quad (4.6)$$

wobei $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ die Differenz zwischen dem stark temperaturabhängigen, statischen Wert ε_S und dem fast temperaturunabhängigen, hochfrequenten Grenzwert ε_∞ der dielektrischen Funktion und τ_ε die dielektrische Relaxationszeit ist, erhält man letztendlich ganz allgemein

$$W_I(\omega) = 4k_B T \varepsilon_0 \omega \frac{A}{d} \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau_\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} = 4k_B T \varepsilon_0 \frac{A}{d} \frac{\Delta\varepsilon}{\tau_\varepsilon} \frac{\omega^2\tau_\varepsilon^2}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} \quad (4.7)$$

für das thermische Stromrauschspektrum eines dielektrischen Kristalles im Kurzschluss. Für den Fall, dass der Kristall ein Ferroelektrikum ist, weisen die charakteristischen, dielektrischen Größen $\Delta\varepsilon$ und τ_ε in (4.7) nun zusätzlich eine kritische Temperaturabhängigkeit auf. Es bietet sich an, das thermische Rauschstromspektrum eines ferroelektrischen Kristalles der Einfachheit und Anschaulichkeit halber nur anhand der Funktion

$$\varepsilon''(\omega)\omega = \frac{\Delta\varepsilon}{\tau_\varepsilon} \frac{\omega^2\tau_\varepsilon^2}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2} \quad (4.8)$$

und damit des frequenzabhängigen Teils von (4.7) in Abhängigkeit von $\omega\tau_\varepsilon$ darzustellen und zu diskutieren [43]. Diese Funktion hat einen fast völlig temperaturunabhängigen Vorfaktor $\frac{\Delta\varepsilon}{\tau_\varepsilon}$, da sich die kritischen Temperaturabhängigkeiten beider Größen weitestgehend kompensieren. Zur Veranschaulichung ist in der Abbildung 4.1 die Funktion (4.8) in Abhängigkeit von $\omega\tau_\varepsilon$ aufgetragen. Es ergibt sich eine Abhängigkeit in der Form einer Schulter.

Für $\omega\tau_\varepsilon \gg 1$ vereinfacht sich (4.8) zu folgendem Ausdruck

$$\varepsilon''(\omega)\omega \approx \frac{\Delta\varepsilon}{\tau_\varepsilon}, \quad (4.9)$$

welcher als frequenzunabhängiger Maximalwert der Funktion die Höhe der Schulter darstellt. Mit abnehmendem $\omega\tau_\varepsilon$ nimmt (4.8) bzw. die Schulter ab, bis diese für $\omega\tau_\varepsilon = 1$ nun auf die Hälfte des Maximums (4.9) abgesunken ist. Für $\omega\tau_\varepsilon \ll 1$ verschwindet schließlich die Funktion (4.8) bzw. die Schulter.

Auf die in Abhängigkeit von der Frequenz f durchzuführenden Messungen übertragen bedeutet dies, dass für eine gegebene Temperatur T und damit für ein festes τ_ε im Falle der Gültigkeit der Nyquist-Beziehung (2.41) nach (4.7) eine Frequenzabhängigkeit des zu bestimmenden Stromrauschspektrums $W_I(f)$ in der Form einer Schulter zu erwarten ist. Diese sollte dann für die Messfrequenz

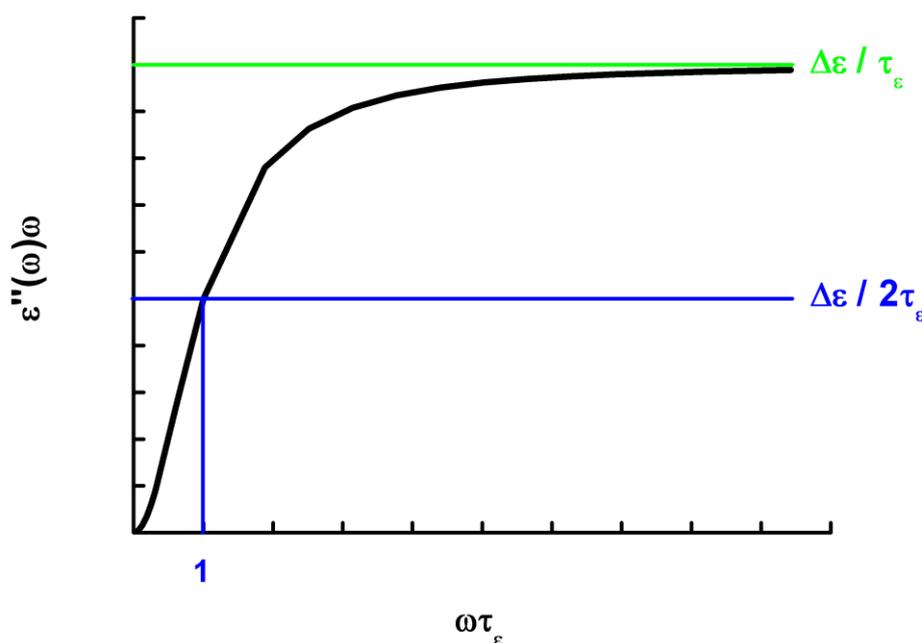


Abbildung 4.1 Darstellung der Funktion (4.8) in Abhängigkeit von $\omega\tau_\varepsilon$ (nach [43])

$$f = \frac{1}{2\pi\tau_\varepsilon} = f_{\text{Rel}}, \quad (4.10)$$

die der für die gegebene Temperatur vorliegenden Relaxationsfrequenz f_{Rel} des Ferroelektrikums entspricht, auf die Hälfte ihres Maximalwertes (4.9), welcher für die Messfrequenzen

$$f \gg \frac{1}{2\pi\tau_\varepsilon} = f_{\text{Rel}}$$

vorliegt, abgesunken sein und für

$$f \ll \frac{1}{2\pi\tau_\varepsilon} = f_{\text{Rel}}$$

schließlich verschwinden. Somit muss für die Erfassung des thermischen Stromrauschspektrums eines kurzgeschlossenen Ferroelektrikums in dem Bereich seiner temperaturabhängigen Relaxationsfrequenz f_{Rel} gemessen werden bzw. für die maximalen Frequenzen des Messbereiches die Bedingung

$$f \geq \frac{1}{2\pi\tau_\varepsilon} = f_{\text{Rel}}$$

erfüllt sein [43].

Des Weiteren ist für einen gegebenen, festen Messfrequenzbereich bei Annäherung an die ferroelektrische Phasenumwandlung und damit einer zunehmenden dielektrischen Relaxationszeit τ_ε bzw. einer abnehmenden Relaxationsfrequenz f_{Rel} zu erwarten [43], dass sich die Frequenzabhängigkeit des zu bestimmenden Rauschstromspektrums in der Form einer Schulter, damit verbunden, dass (4.10) mit abnehmender Temperatur für eine immer kleinere Messfrequenz erfüllt ist, in die Richtung der kleinen Frequenzen f des Messbereiches verschiebt. Nach erfolgtem Übergang aus der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase sollte sich mit weiter abnehmender Temperatur und damit einer nun abnehmenden Relaxationszeit τ_ε bzw. einer zunehmenden Relaxationsfrequenz f_{Rel} die Schulter bzw. deren für (4.10) vorliegende Ansatz wieder in die Richtung der größeren Frequenzen f zurückschieben.

4.3 Silbernatriumdinitrit $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$

Aus den Erläuterungen im vorhergehenden Abschnitt folgt, dass man den Bereich der temperaturabhängigen Relaxationsfrequenz eines ferroelektrischen Kristalles erfassen muss, um dessen thermische Stromschwankungen messen zu können. In diesem Zusammenhang bietet sich Silbernatriumdinitrit $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$, welches eine extrem langsame dielektrische Dynamik aufweist, als zu untersuchendes Ferroelektrikum an. Für dieses ist in Abbildung 4.2 die kritische Temperaturabhängigkeit der reziproken dielektrischen Relaxationszeit τ_ε^{-1} wiedergegeben [45, 46]. Jene weist ein scharfes Minimum in der unmittelbaren Umgebung der kritischen Temperatur ϑ_C auf, welche in [45] zu $\vartheta_C = 37.85^\circ\text{C}$ bestimmt wurde. Für diese erreicht τ_ε^{-1} einen ausgesprochen niedrigen Wert von ca. 2500 s^{-1} bzw. die dielektrische Relaxationsfrequenz f_{Rel} nach (4.10) einen extrem kleinen Wert von ca. 400 Hz. Aber nicht nur innerhalb, auch in einem weiten Bereich außerhalb des ferroelektrischen Phasenüberganges bleiben die Relaxationsfrequenzen f_{Rel} von Silbernatriumdinitrit gemäß der Abbildung 4.2 noch ausgesprochen klein und liegen somit über einen weiten Temperaturbereich im messtechnisch leicht zugänglichen Niederfrequenzbereich.

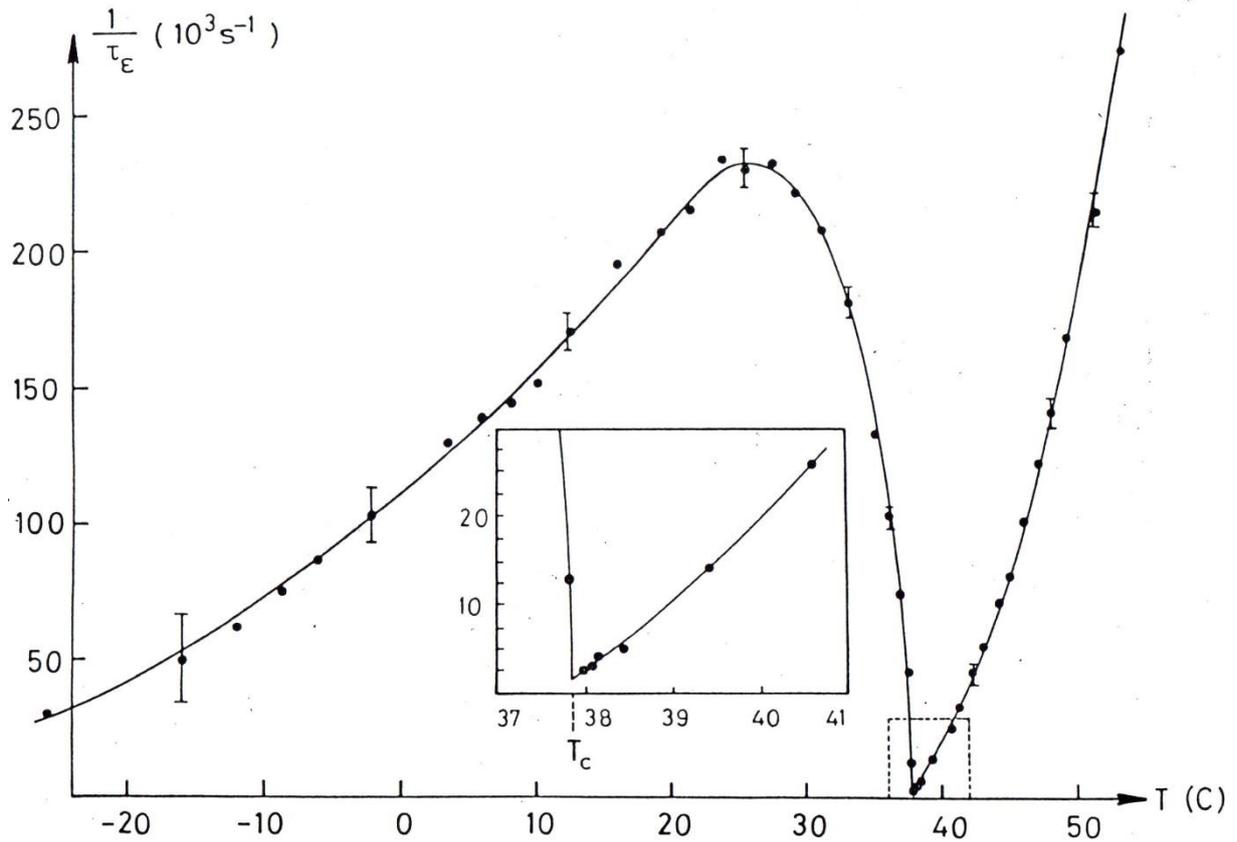


Abbildung 4.2 Kritische Temperaturabhängigkeit der reziproken dielektrischen Relaxationszeit τ_E^{-1} von Silbernatriumdinitrit $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ [45]

Des Weiteren ist Silbernatriumdinitrit ein uniaxiales Ferroelektrikum mit einem Phasenübergang erster Ordnung, welcher jedoch nahe an einem zweiter Ordnung liegt [45, 47, 48, 49, 50]. Diese Phasenumwandlung ist vom Order-Disorder-Typ [51]. Silbernatriumdinitrit hat ein orthorhombisches Kristallsystem. Die Abbildung 4.3 zeigt die Kristallform von Silbernatriumdinitrit [52]. Hierbei ist die Richtung der spontanen Polarisation die der [010]-Richtung. Die charakteristische Frequenzdispersion der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ in dieser Richtung wird in guter Näherung auch nahe an der Phasenumwandlung durch eine monodisperse Debye-Relaxation beschrieben [45, 53, 47, 54, 55].

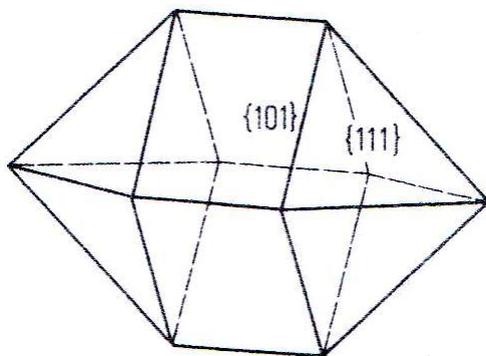


Abbildung 4.3 Kristallform von Silbernatriumdinitrit [52]

4.4 Aufbau des Messplatzes

Beim Aufbau eines Messplatzes für die Erfassung des thermischen Stromrauschens des kurzgeschlossenen Silbernatriumdinitrit-Kristalles wurden im Grunde zwei Dinge beachtet: zum einen mussten die Fluktuationen des Kristalles über die Empfindlichkeitsgrenze, nämlich dem Eigenrauschen des angeschlossenen Messgerätes gehoben werden, und zum anderen war es notwendig, Störsignale von außen abzuschirmen. Dazu wurde mithilfe der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ein Faradaykäfig zur elektrischen Abschirmung gebaut, welcher in der Abbildung 4.4 gezeigt ist. Dieser besteht aus einem Aluminium-Druckguss-Gehäuse, das die thermisch rauschende Probe enthält, dem Außenleiter des zum Verstärker führenden festen Koaxialrohres und den Gehäusen des akkubetriebenen Verstärkers und des jeweiligen angeschlossenen, netzbetriebenen Messgerätes. Der Verstärker bewirkt hierbei die nötige Anhebung des Rauschsignalpegels über den des Messgerätes. In der Abbildung 4.4 wurde ein Digitalspeicheroszilloskop (DSO 6104A von Agilent Technologies) zur Zeitanalyse des Rauschsignales als Messgerät eingesetzt. Vorrangig wurde jedoch für die Kristallrauschmessungen ein Spektrumanalysator (Vector Signal Analyzer Agilent 89410A) zur Erfassung der Rauschspannungsspektren an den Verstärkerausgang angeschlos-



Abbildung 4.4 Faradaykäfig bestehend aus einem Aluminium-Druckguss-Gehäuse, dem Außenleiter des zum Verstärker führenden festen Koaxialrohres und den Gehäusen des Verstärkers und des jeweils angeschlossenen Messgerätes. Letzteres ist im Falle der Abbildung ein Digitalspeicheroszilloskop (DSO).

sen. In der Abbildung 4.5 ist die Innenansicht des Aluminium-Gehäuses zu sehen. Auf einen 25 Watt Hochlast-Drahtwiderstand, der als Heizwiderstand diente, wurde die jeweilige thermisch rauschende Probe elektrisch isoliert angeklebt. Diese war wahlweise ein ohmscher Widerstand, im Falle der Abbildung 4.5 ein bedrahteter Platinwiderstand, oder der zu untersuchende Silbernatriumdinitritkristall. Die Fläche des aus einem Einkristall³ senkrecht zur [010]-Richtung herausgeschnittenen Kristalles wurde durch das Auflegen auf Millimeter-Papier zu

³ Der Einkristall stammt von Prof. Dr. Jörn Petersson von der Universität des Saarlandes.

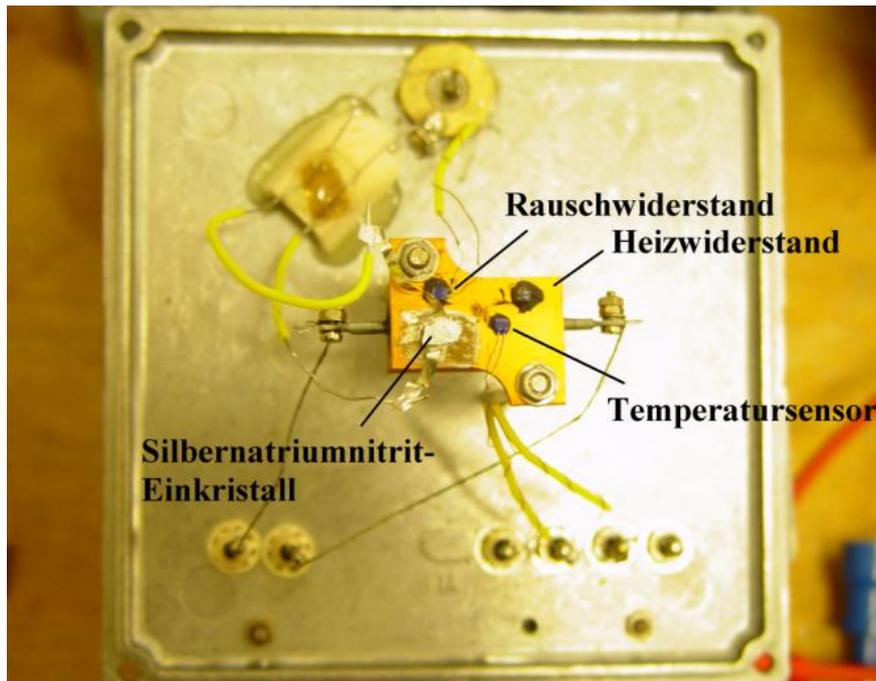


Abbildung 4.5 Innenansicht des Aluminium-Druckguss-Gehäuses. Auf einen Heizwiderstand wurde der zu untersuchende Silbernitrat-Einkristall (und des Weiteren ein bedrahteter Platinwiderstand als thermisch rauschender, ohmscher Widerstand) elektrisch isoliert aufgeklebt. Zur Messung der Kristalltemperatur wurde ein Platin-Temperatursensor PT 1000 eingesetzt.

$$A = (27.0 \pm 1.4) \text{ mm}^2$$

und die Dicke des Kristallplättchens mit einer Dickenmessuhr zu

$$d = (1.31 \pm 0.04) \text{ mm}$$

bestimmt. Die beiden Schnittflächen wurden mit Silberleitlack als Elektrodenmaterial bestrichen bzw. als Elektroden präpariert und mit Fähnchen aus Aluminiumfolie kontaktiert. Die eine Elektrode wurde an den Signalleiter des Koaxialrohres und die andere Elektrode an Masse angelötet.

Um beim Hochheizen des Kristalles über die kritische Temperatur ϑ_{krit} eine Erwärmung des Aluminium-Gehäuses und damit des Koaxialrohres und des Verstärkers zu vermeiden, wurde der Heizwiderstand mittels zwei dünnen, schlecht wärmeleitenden Edelstahlbolzen in die Luft gehängt. Sollte jedoch trotzdem eine Erwärmung auftreten, so würde durch das gut wärmeleitende Aluminium-Gehäuse kein Temperaturgradient im Inneren entstehen und durch das sehr lange Koaxialrohr aus Stahl eine Wärmeleitung zum Verstärker unterbunden werden.

Zur Messung der Kristalltemperatur wurde ein bedrahteter Platin-Temperatursensor PT 1000 verwendet und an das Digitalmultimeter 34401A von Agilent Technologies angeschlossen. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wurde die Vierleitermethode angewandt. Zwar wird bei der Temperaturmessung und beim Heizen des Lastwiderstandes mit Gleichspannung bzw. Gleichstrom gearbeitet, aber auf die zugehörigen nichtabgeschirmten Leitungen können von außen Störspannungen einkoppeln und sich damit im Inneren des Aluminium-Gehäuses induktiv auf den Rauschwiderstand oder den rauschenden Kristall übertragen. Deswegen wurden für diese Leitungen an den entsprechenden Durchführungen des Aluminium-Gehäuses sogenannte Durchführungskondensatoren, die mit dem Innenwiderstand der Leitung einen Tiefpass bilden, eingebaut.

4.5 Beschaltung des zur Verstärkung eingesetzten Operationsverstärkers

Zur erforderlichen Verstärkung der thermischen Stromschwankungen des Kristalles muss der hierfür eingesetzte Verstärker gegenüber diesen empfindlich und somit höchst rauscharm sein. Mit dem Operationsverstärker OPA 637 AU von Burr-Brown Corporation wurde einer der rauschärmsten der auf dem Markt existierenden Verstärker eingesetzt. Jener Operationsverstärker ist durch den Einbau eines zusätzlichen RC-Gliedes intern frequenzgangkompensiert, da dessen Grenzfrequenz so tief liegt, dass diese praktisch alleine den Frequenzgang der Verstärkung bestimmt. Damit ist er für Spannungsverstärkungen $V_U \geq 5$ stabil. Seine Leerlaufverstärkung beträgt 116 dB und sein Verstärkungsbandbreite-Produkt 80 MHz. Der Gleichakteingangswiderstand hat die Impedanz $Z_{EG} = 10^{13} \Omega \parallel 7 \text{ pF}$ und der Ausgangswiderstand beträgt im Leerlauf 55Ω .

Der Operationsverstärker wurde auf die in in der Abbildung 4.6 wiedergegebene, von der Elektronik-Werkstatt des Instituts für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigte Platine gesteckt. Diese ist elektrisch und magnetisch abgeschirmt. An den Eingang P1 wurde die jeweilige rauschende Probe angeschlossen. Der Operationsverstärker kann hierbei als nichtinvertierender, invertierender Spannungsverstärker oder als Strom-Spannungswandler beschaltet werden. Der Rückkopplungswiderstand wird durch $R_2 + R$ bestimmt, wobei $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$ und R wahlweise steckbar ist. Um Erdschleifen und die Einkopplung von Störspannungen zu vermeiden, wurden zur Stromversorgung des Verstärkers Akkus eingesetzt, so dass der Faradaykäfig nur einmal über das jeweilige Messgerät geerdet war. Durch den Faradaykäfig konnte zwar das im Raum vorhandene hochfrequente elektrische Wechselfeld abgeschirmt, aber die induzierte Brummspannung nur reduziert werden. Um auch diese zu entfernen, wurde ein passiver Hochpass mit der unteren Grenzfrequenz

$$f_{UG} = (158.5 \pm 2.4) \text{ Hz}$$

in den Ausgang B des Operationsverstärkers eingebaut. Dies reichte aus, um das Netzbrummen und seine höheren Harmonischen wegzufiltern. Da nun das Ausgangssignal störspannungsfrei ist, war eine magnetische Abschirmung der gesamten Anordnung nicht mehr erforderlich. Der Durchführungskondensator C10 im Ausgang filtert mögliche über diesen einkoppelnde Störspannungen weg. Dieselbe Wirkung haben die Durchführungskondensatoren C9 und C8 auf Störungen der Betriebsspannung. Die Elektrolytkondensatoren C2 - C7 dienen dem Schutz des Operationsverstärkers bei falscher Polung der Betriebsspannung. Für die Möglichkeit der Erfassung des Rauschsignales durch ein Digitalspeicheroszilloskop wurde in den Ausgang C ein Tiefpass zweiter Ordnung eingebaut. Mit der zusätzlichen Tiefpasswirkung des Operationsverstärkers ergibt sich für den Ausgang C

$$f_{OG} = (44.6 \pm 0.8) \text{ kHz}$$

als obere Grenzfrequenz.

Um die thermischen Stromfluktuationen des Ferroelektrikums im Kurzschluss messen zu können, wurde der Operationsverstärker als ein Strom-Spannungswandler beschaltet. In der Abbildung 4.7 ist das entsprechende, vereinfachte Schaltbild dargestellt. Hierbei ist der verlustbehaftete Silbernatriumdinitrit-Kristall an den invertierenden Eingang des Verstärkers angeschlossen. Der Punkt P ist ein virtueller Massepunkt. Der Gegenkopplungswiderstand hat den Wert $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$, welcher den Betrag der Strom-Spannungsübertragungsfunktion bestimmt. $W_{U, Ges}(f)$ ist hierbei das Spektrum der am Ausgang des Verstärkers auftretenden Rauschspannung.

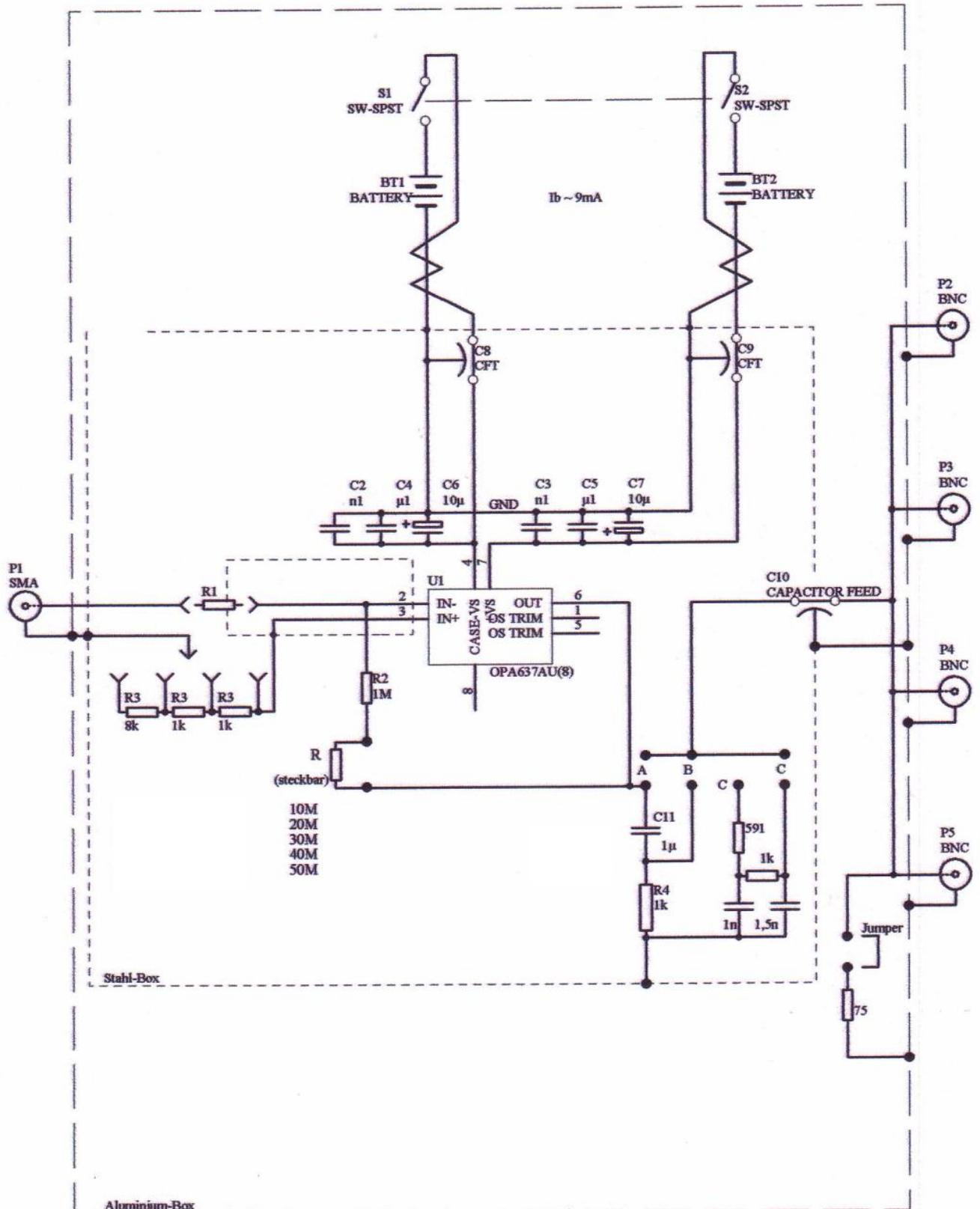


Abbildung 4.6 Platine mit dem Operationsverstärker OPA 637 AU

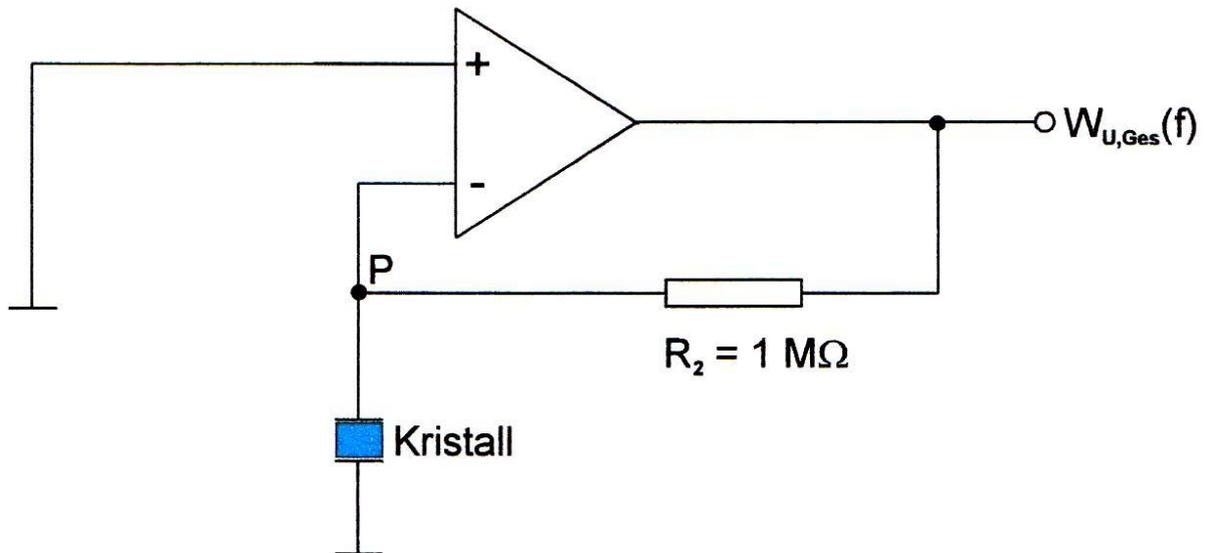


Abbildung 4.7 Beschaltung des Operationsverstärkers als Strom-Spannungswandler. An dessen Eingang wurde der Silbernatriumdinitrit-Kristall an- und damit kurzgeschlossen.

4.6 Eigenrauschen des als Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärkers

Jedoch kann das Eigenrauschen des verwendeten, höchst rauscharmen Operationsverstärkers aufgrund der Kleinheit der zu messenden thermischen Stromschwankungen des kurzgeschlossenen Kristalles nicht vernachlässigt werden. In Kapitel 3 wurde auf das Eigenrauschen von Operationsverstärkern eingegangen, indem die Rauschquellen eines als nichtinvertierender Spannungsverstärker beschalteten Operationsverstärkers betrachtet wurden. Darauf aufbauend wurde das Ersatzschaltbild des nun als

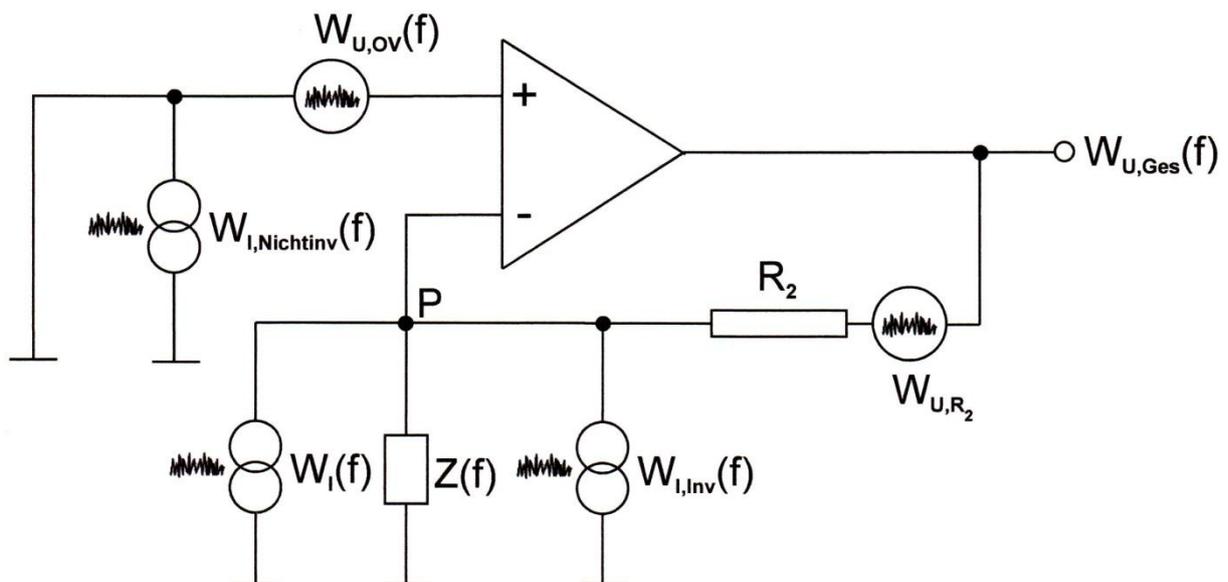


Abbildung 4.8 Ersatzschaltbild zur rauschfreien Darstellung eines als Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärkers. Hierbei wurde auch der an diesen angeschlossene Silbernatriumdinitrit-Kristall mit dem komplexen Widerstand $Z(f)$ als rauschfrei dargestellt, indem diesem eine Stromquelle mit der Spektraldichtefunktion (2.41) parallel geschaltet wurde.

Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärkers aufgestellt, welches in der Abbildung 4.8 gezeigt ist. Hierbei wurden den einzelnen Rauschquellen des Verstärkers die jeweiligen spektralen Dichtefunktionen zugeordnet. Auch die Kristallprobe mit der temperaturabhängigen, komplexen Impedanz $Z(f)$ wurde als rauschfrei dargestellt, indem dieser eine Stromquelle mit dem thermischen Rauschspektrum (2.41) parallel geschaltet wurde. Der zugehörige, je Hz Bandbreite auftretende thermische, mittlere Rauschstrom

$$I(f) = \sqrt{W_I(f)} = \sqrt{4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Y}\}} \quad (4.11)$$

des Kristalles darf hierbei nicht in den Eingang des idealen Operationsverstärkers fließen. Da der Knoten P ein virtueller Massepunkt ist, kann des Weiteren keine stromtreibende Spannung über die Kristallimpedanz $Z(f)$ abfallen, womit der Kristall, wie gefordert, unbelastet bleibt. Somit fließt der gesuchte thermische Kurzschluss-Rauschstrom über den Gegenkopplungswiderstand R_2 und wird zu der Rauschspannung

$$I(f)R_2 = \sqrt{4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Y}\}}R_2 \quad (4.12)$$

verstärkt. Jedoch treten aufgrund der Existenz der in der Abbildung 4.8 wiedergegebenen Eigenrauschquellen des Strom-Spannungswandlers neben (4.12) weitere, gegebenenfalls verstärkte Rauschspannungen und Rauschströme am Verstärkerausgang auf. Neben (3.6) und (3.10) wird des Weiteren die aus der auf den nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers bezogenen Spannungsquelle mit dem Rauschspektrum $W_{U,OV}(f)$ resultierende, je Hz Bandbreite auftretende, mittlere Rauschspannung

$$E_{NI}(f) = \sqrt{W_{U,OV}(f)}$$

mit einer nun frequenzabhängigen nichtinvertierenden Spannungsverstärkung

$$V_U(f) = 1 + \frac{R_2}{Z(f)}, \quad (4.13)$$

welche durch die Kristallimpedanz $Z(f)$ bestimmt wird, zu

$$E_{NI}(f)V_U(f) = E_{NI}(f)\left(1 + \frac{R_2}{Z(f)}\right) \quad (4.14)$$

verstärkt.

Da die einzelnen, am Verstärkerausgang auftretenden Rauschspannungsanteile nicht miteinander korreliert sind, können diese nach dem quadratischen Superpositionsprinzip addiert werden. Demnach ergibt sich bei Anschluss des Kristalles für das Rauschspannungsspektrum $W_{U,Ges}(f)$ am Ausgang des als Strom-Spannungswandlers beschalteten Operationsverstärkers

$$\begin{aligned} W_{U,Ges}(f) &= 4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Y}\}R_2^2 + E_{NI}^2(f)\left(1 + \frac{R_2}{Z(f)}\right)^2 + 4k_B T R_2 + I_{BI}^2(f)R_2^2 \\ &= 4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Y}\}R_2^2 + E_{NI}^2(f)\left(2\frac{R_2}{Z(f)} + \frac{R_2^2}{Z(f)^2}\right) + E_{NI}^2(f) + 4k_B T R_2 + I_{BI}^2(f)R_2^2. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Somit addieren sich zu dem ersten Term auf der rechten Seite in (4.15) als dem gesuchten Spektrum der zu einer Rauschspannung umgewandelten thermischen Stromschwankungen des kurzgeschlossenen Kristalles die Spektren der Eigenrauschquellen des Verstärkers hinzu. Hierbei stellt der zweite Term auf der rechten Seite von (4.15) den von der Kristallimpedanz $Z(f)$ abhängigen Eigenrauschanteil des Operationsverstärkers dar.

4.7 Messvorgehen zur Ermittlung der thermischen Rauschstromspektren des Kristalles

Für den Übergang des Silbernatriumdinitrit-Kristalles aus der bei Raumtemperatur vorliegenden ferroelektrischen Phase in die paraelektrische Phase wurde dieser mittels einer automatisierten Temperaturregelung zunächst auf die Temperatur $\vartheta = (45 \pm 1)^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde der Kristall in 0.01°C - Temperaturschritten auf die jeweilige zu untersuchende Temperatur abgekühlt. Nach einer ausreichend langen Wartezeit, innerhalb derer sich für den Kristall für die jeweilige Temperatur der thermische Gleichgewichtszustand einstellen konnte, wurde das zur vorliegenden Kristalltemperatur gehörige Rauschspannungsspektrum am Ausgang des Strom-Spannungswandlers gemessen. Darauf folgend wurde jeweils eine unabhängige, ergänzende Messung mit einem Impedanzanalysator durchgeführt. Hierbei konnte die jeweils eingestellte Temperatur bis zu $\pm 0.03\text{ K}$ konstant gehalten werden. Zur Automatisierung der Rauschspannungsspektrums-Messung wurde ein Programm in Python erstellt.

Im Rahmen der vorgenommenen Erfassung der Rauschspannungsspektren muss neben den in (4.15) aufgeführten Eigenrauschanteilen des Verstärkers zusätzlich das thermische Rauschen des Hochpasses im Ausgang B (siehe Abschnitt 3.5) und vor allem das Eigenrauschen des an den Verstärker angeschlossenen Spektrumanalysators berücksichtigt werden. Dies geschieht in der Form einer frequenzabhängigen Größe $\Psi(f)$, womit sich (4.15) zu

$$W_{U,\text{Ges}}(f) = 4k_B T \text{Re}\{\underline{Y}\} R_2^2 + E_{N1}^2(f) \left(2 \frac{R_2}{Z(f)} + \frac{R_2^2}{Z(f)^2} \right) + E_{N1}^2(f) + 4k_B T R_2 + I_{B1}^2(f) R_2^2 + \Psi(f) \quad (4.16)$$

erweitert. Des Weiteren muss der zur Temperierung auf einem Heizwiderstand angebrachte Kristall, wie in Abschnitt 4.4 erläutert wurde, für die Rauschmessungen elektrisch abgeschirmt werden und befindet sich hierzu in einem Aluminium-Druckguss-Gehäuse, welches für die Bildung eines Faraday-Käfiges elektrisch leitend mit der Masse des Verstärkers verbunden ist. Somit liegt durch die für die Rauschmessungen nötige Abschirmung bedingt statt der Kristallimpedanz $Z(f)$ eine Gesamtimpedanz $Z_{\text{Ges}}(f)$ an dem Eingang des Strom-Spannungswandlers vor, welche sich aus der Parallelschaltung der Kristallkapazität $C_{\text{Krist}}(f)$ und der Kapazität des Aluminium-Druckguss-Gehäuses $C_{\text{Alu}}(f)$

$$Z_{\text{Ges}}(f) = \frac{1}{\omega C_{\text{Ges}}} = \frac{1}{2\pi f (C_{\text{Krist}} + C_{\text{Alu}})} \quad (4.17)$$

ergibt. Somit wird die nichtinvertierende Spannungsverstärkung (4.13) zu

$$V_U(f) = 1 + \frac{R_2}{Z_{\text{Ges}}(f)}.$$

Gleichzeitig liegen aber nach wie vor nur die thermischen Stromschwankungen $4k_B T \text{Re}\{\underline{Y}\}$ des kurzgeschlossenen Kristalles am Eingang des Strom-Spannungswandlers an, da für den Realteil der Gesamtadmittanz $Y_{\text{Ges}}(f)$ der Parallelschaltung

$$\operatorname{Re}\{Y_{\text{Ges}}\} \approx \operatorname{Re}\{Y\} \quad (4.18)$$

gilt. Demzufolge tritt an die Stelle von (4.16) folgender Ausdruck

$$W_{U,\text{Ges}}(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{Y\} R_2^2 + E_{\text{NI}}^2(f) \left(2 \frac{R_2}{Z_{\text{Ges}}(f)} + \frac{R_2^2}{Z_{\text{Ges}}^2(f)} \right) + E_{\text{NI}}^2(f) + 4k_B T R_2 + I_{\text{BI}}^2(f) R_2^2 + \Psi(f). \quad (4.19)$$

Diese Spannungsfluktuationen wurden letztendlich im Falle der Kristallrauschmessungen gemessen.

Um das gesuchte Spektrum $4k_B T \operatorname{Re}\{Y\} R_2^2$ der zu einer Rauschspannung umgewandelten Stromschwankungen des Ferroelektrikums aus der gemessenen Spektraldichte der Gesamtrauschspannung (4.19) zu extrahieren, wurde, indem der invertierende Eingang des Verstärkers zwar weiterhin abgeschirmt, aber nun offen gelassen wurde, gezielt der Spannungsrauschanteil

$$W_{U,1}(f) = E_{\text{NI}}^2(f) + 4k_B T R_2 + I_{\text{BI}}^2(f) R_2^2 + \Psi(f) \quad (4.20)$$

gemessen. Letzterer kann nun von der bei Anschluss des Kristalles an den invertierenden Verstärkereingang vorliegenden Rauschspannung (4.19) abgezogen werden. Damit verbleibt als Differenz

$$Y_1(f) = W_{U,\text{Ges}}(f) - W_{U,1}(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{Y\} R_2^2 + E_{\text{NI}}^2(f) \left(2 \frac{R_2}{Z_{\text{Ges}}(f)} + \frac{R_2^2}{Z_{\text{Ges}}^2(f)} \right). \quad (4.21)$$

Somit braucht für die Bestimmung der thermischen Fluktuationen des Kristalles mit dem zweiten Term auf der rechten Seite in (4.21) nur noch der von der für die jeweilige Temperatur vorliegenden Gesamtimpedanz $Z_{\text{Ges}}(f)$ abhängige Eigenrauschanteil des Operationsverstärkers ermittelt und abgezogen zu werden. Dafür muss zum einen die Größe $E_{\text{NI}}^2(f)$ bestimmt werden. Hierzu wurde nun ein ohmscher Widerstand $R = 5 \text{ k}\Omega$ an den Eingang des Strom-Spannungswandlers angeschlossen und die hierfür resultierende Spektraldichte der Gesamtrauschspannung

$$W_{U,2}(f) = \frac{4k_B T}{R} R_2^2 + E_{\text{NI}}^2(f) \left(1 + \frac{R_2}{R} \right)^2 + 4k_B T R_2 + I_{\text{BI}}^2(f) R_2^2 + \Psi(f) \quad (4.22)$$

erfasst. Indem von dieser ebenfalls die im Fall des offenen invertierenden Verstärkereinganges gemessenen Spannungsschwankungen (4.20) abgezogen wurden, ergibt sich nun als Differenz

$$Y_2(f) = W_{U,2}(f) - W_{U,1}(f) = \frac{4k_B T}{R} R_2^2 + E_{\text{NI}}^2(f) \left(2 \frac{R_2}{R} + \frac{R_2^2}{R^2} \right). \quad (4.23)$$

Da des Weiteren für die Messung der thermischen Stromfluktuationen des Kristalles und alle anderen durchgeführten Rauschmessungen der Ausgang B mit dem eingebauten Hochpass zur Filterung der induzierten Brummspannung benutzt werden musste, verläuft die Strom-Spannungsübertragungsfunktion des Strom-Spannungswandlers in dem untersuchten Frequenzbereich bis zu 25 kHz nicht von Anfang an konstant auf der Höhe von $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$, sondern weist eine durch die Hochpasswirkung bedingte Frequenzabhängigkeit $R_2 = R_2(f)$ auf. Diese wurde nun im Folgenden berücksichtigt und im Falle des ohmschen Widerstandes R als dem Eingangswiderstand des invertierenden Verstärkers der Frequenzgang der resultierenden Spannungsverstärkung

$$V_{U,\text{inv}}(f) = \frac{R_2(f)}{R} \quad (4.24)$$

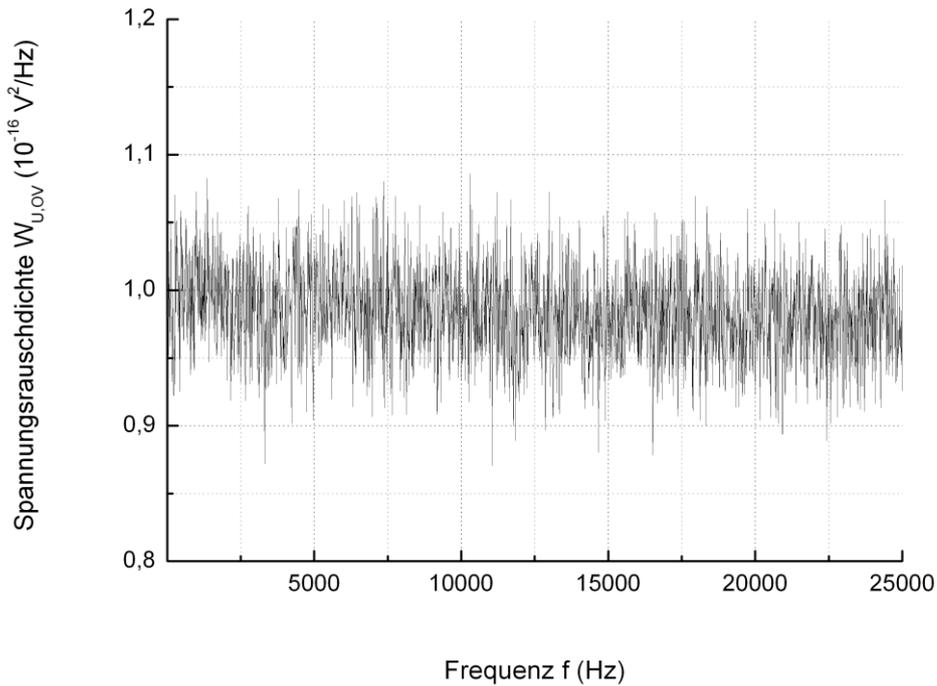


Abbildung 4.9 Ermitteltes Spektrum $W_{U,OV}(f)$ der auf den nichtinvertierenden Verstärkereingang bezogenen Rauschspannungsquelle bzw. der aus den Spannungsfuktuationen interner Bauteile des Operationsverstärkers resultierenden Rauschspannung

mithilfe einer internen Spannungsrauschquelle des Spektrums-Analysators gemessen. Durch Multiplikation von (4.24) mit dem Widerstandswert $R = 5 \text{ k}\Omega$ wurde die Frequenzabhängigkeit der Strom-Spannungsübertragungsfunktion $R_2(f)$ bestimmt, wie sie nicht nur für den ohmschen Widerstand R , sondern auch für die im Falle der Kristallrauschmessungen an den Eingang des Strom-Spannungswandlers angeschlossene Gesamtimpedanz (4.17) vorlag.

Die sich durch Multiplikation des für die thermischen Stromschwankungen des kurzgeschlossenen Widerstandes R theoretisch zu erwartenden Spektrums (2.40) mit $R_2^2(f)$ ergebende, frequenzabhängige Funktion

$$\frac{4k_B T}{R} R_2^2(f)$$

wurde von der Differenz (4.23) abgezogen. Anschließend konnte mittels der gemessenen invertierenden Spannungsverstärkung (4.24) die für den Operationsverstärker charakteristische Größe des Spannungsrauschspektrums $E_{NI}^2(f) = W_{U,OV}(f)$ bestimmt werden. Diese ist in der Abbildung 4.9 für den im Rahmen der Kristallrauschmessungen untersuchten, sich bis zu 25 kHz erstreckenden Frequenzbereich dargestellt. Um zur Bestimmung von $4k_B T \text{Re}\{Y\} R_2^2(f)$ den zweiten Term auf der rechten Seite in (4.19) nun mit der Kenntnis von $E_{NI}^2(f)$ abziehen zu können, musste des Weiteren die Frequenzabhängigkeit der Gesamtimpedanz (4.17) für die jeweilige Kristalltemperatur gemessen werden. Daraus ergab sich die Notwendigkeit der eingangs erwähnten, mit einem Impedanzanalysator durchgeführten Messungen. Hierbei wurden für die Parallelschaltung aus der Kristallkapazität $C_{\text{Krist}}(f)$ und der Kapazität des Aluminium-Gehäuses $C_{\text{Alu}}(f)$ der Realteil

$$\text{Re}\{Y_{\text{Ges}}\} = 2\pi f \epsilon_0 \frac{A}{d} \epsilon''_{\text{Ges}}(f) \quad (4.25)$$

und der Imaginärteil

$$\operatorname{Im}\{Y_{\text{Ges}}\} = 2\pi f \varepsilon_0 \frac{A}{d} \varepsilon'_{\text{Ges}}(f) \quad (4.26)$$

der Gesamtadmittanz über die Vierleitermethode gemessen. Somit konnte die frequenzabhängige Gesamtimpedanz $Z_{\text{Ges}}(f)$ bestimmt und damit der Term

$$E_{\text{NI}}^2(f) \left(2 \frac{R_2(f)}{Z_{\text{Ges}}(f)} + \frac{R_2^2(f)}{Z(f)_{\text{Ges}}^2} \right)$$

von (4.19) abgezogen und somit letztendlich das gesuchte, am Eingang des Strom-Spannungswandlers anliegende thermische Stromrauschspektrum (2.41) des kurzgeschlossenen Ferroelektrikums bestimmt werden.

Darüber hinaus wurde mithilfe der mit dem Impedanzanalysator vorgenommenen Messungen nach (4.25) und (4.26) die Gesamtkapazität

$$C_{\text{Ges}}(f) = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \varepsilon_{\text{Ges}}(f) = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \sqrt{\varepsilon''_{\text{Ges}}(f) + \varepsilon'_{\text{Ges}}(f)} = \sqrt{\left(\frac{\operatorname{Re}\{Y_{\text{Ges}}\}}{2\pi f}\right)^2 + \left(\frac{\operatorname{Im}\{Y_{\text{Ges}}\}}{2\pi f}\right)^2} \quad (4.27)$$

der Parallelschaltung aus der Kristallkapazität $C_{\text{Krist}}(f)$ und der Kapazität des Aluminium-Druckguss-Gehäuses $C_{\text{Alu}}(f)$ berechnet. Indem zusätzlich die Kapazität des (leeren) Aluminium-Gehäuses $C_{\text{Alu}}(f)$ bestimmt und von der Gesamtkapazität $C_{\text{Ges}}(f)$ abgezogen wurde, konnte somit im Nachhinein die zur jeweiligen Temperatur vorliegende Kristallkapazität

$$C_{\text{Krist}}(f) = C_{\text{Ges}}(f) - C_{\text{Alu}}(f) = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \varepsilon(f)$$

und damit für eine gegebene Frequenz f die dielektrische Funktion ε des Einkristalles in Abhängigkeit von dessen Temperatur ermittelt werden. Nach (4.25) ergibt sich mit

$$\varepsilon''(f) \approx \varepsilon''_{\text{Ges}}(f) = \frac{d}{\varepsilon_0 A} \frac{\operatorname{Re}\{Y_{\text{Ges}}\}}{2\pi f} \quad (4.28)$$

für

$$\varepsilon'(f) = \frac{d}{\varepsilon_0 A} \sqrt{C_{\text{Krist}}^2(f) - \left(\varepsilon_0 \frac{A}{d} \varepsilon''(f)\right)^2} \approx \frac{d}{\varepsilon_0 A} \sqrt{C_{\text{Krist}}^2(f) - \left(\frac{\operatorname{Re}\{Y_{\text{Ges}}\}}{2\pi f}\right)^2}. \quad (4.29)$$

Auf der Basis von (4.28) und (4.29) konnte weiterhin die charakteristische Größe der Relaxationsstufe $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ nach [45] bestimmt werden.

Zudem war es mit der unabhängig von den Rauschmessungen durchgeführten Erfassung von $\operatorname{Re}\{Y_{\text{Ges}}\}$ nach (4.18) möglich, die ermittelten thermischen Stromrauschspektren des kurzgeschlossenen Kristalles auf die Gültigkeit des Dissipations-Fluktuations-Theorems in der Form der verallgemeinerten Nyquist-Beziehung (2.41) zu überprüfen.

4.8 Dielektrische Charakterisierung des Phasenüberganges von Silbernatriumdinitrit

Für die Frequenz $f = 1$ kHz wurde die dielektrische Funktion ε des Silbernatriumdinitrit-Kristalles, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, in Abhängigkeit von dessen Temperatur ermittelt und in der Abbildung 4.10 aufgetragen. Wie man dieser entnehmen kann, befindet sich das (durch die dielektrischen Oberflächenschichten der Probe limitierte) Maximum der kritischen Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion in dem Bereich

$$38.0 \text{ °C} < \vartheta_{\text{krit}} < 38.2 \text{ °C} . \quad (4.30)$$

Hierbei liegt für den angegebenen Temperaturbereich eine absolute Temperaturungenauigkeit von $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ °C}$ vor.

Zur Charakterisierung der strukturellen Phasenumwandlung von Silbernatriumdinitrit wird im Folgenden die Größe der Relaxationsstufe $\varepsilon_{\text{S}} - \varepsilon_{\infty}$ betrachtet, zu deren Bestimmung analog zu [45] vorgegangen wurde. Die ermittelte kritische Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationsstufe ist in der Abbildung 4.11 gezeigt. Hierbei wurden die Werte in dem Bereich der paraelektrischen Phase linear angefitet. Die erhaltene Regressionsgerade ist zusätzlich dargestellt und weist einen Anstieg

$$\alpha = (2.12 \pm 0.10) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

auf und schneidet die Ordinatenachse bei

$$\zeta = (-7.74 \pm 0.36) \cdot 10^{-3}.$$

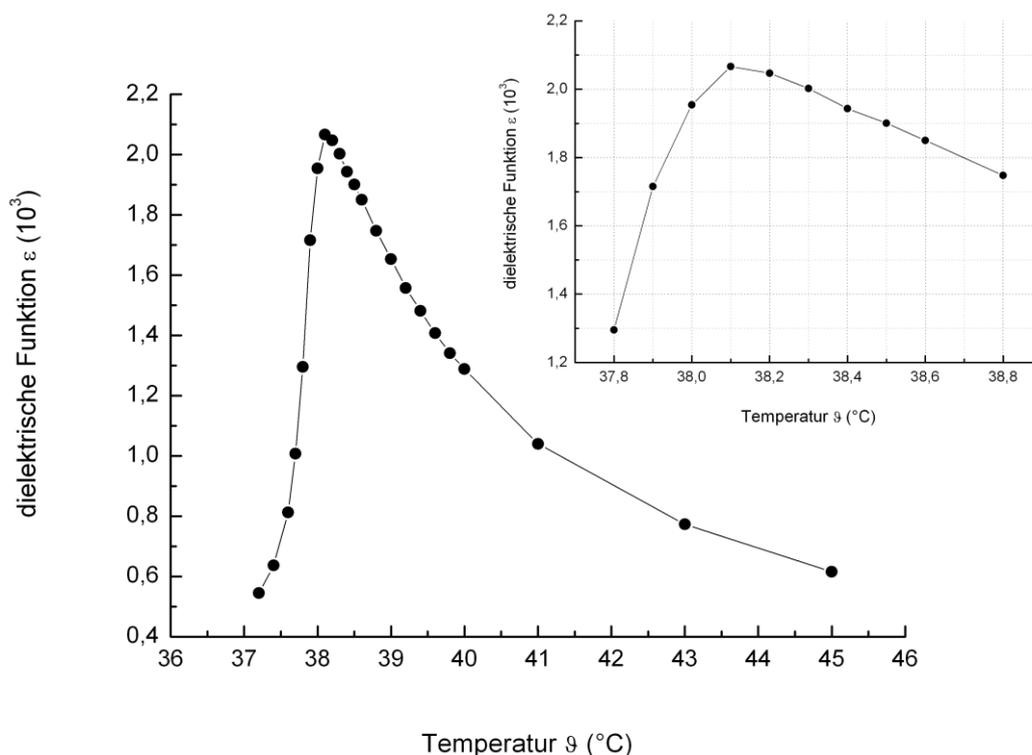


Abbildung 4.10 Gemessene Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion ε der Silbernatriumdinitrit-Kristallprobe für die Frequenz $f = 1$ kHz

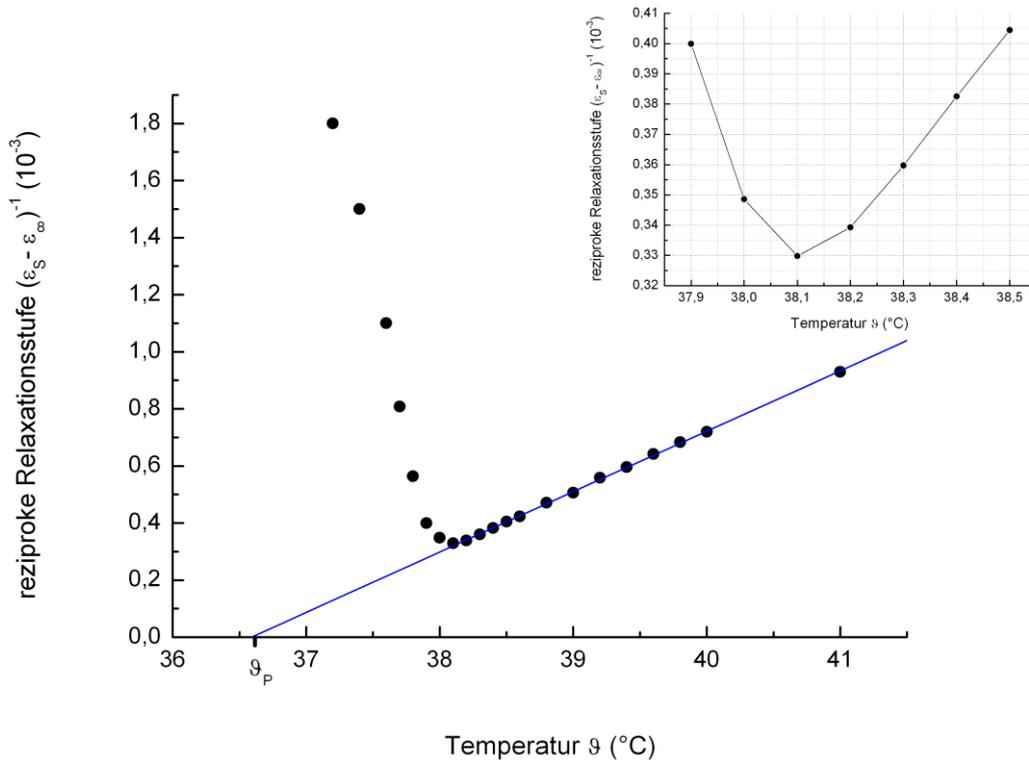


Abbildung 4.11 Ermittelte Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationsstufe $\frac{1}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}$ des Silbernatriumdinitrit-Kristalles. Deren Werte in dem Bereich der paraelektrischen Phase wurden linear angefitet und die erhaltene Regressionsgerade zusätzlich (blau) dargestellt.

Somit lässt sich die Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationsstufe in der paraelektrischen Phase durch ein Curie-Weiss-Gesetz [56] der Form

$$\frac{1}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{\vartheta - \vartheta_P}{C_P}$$

mit einer Curiekonstanten

$$C_P = (4.72 \pm 0.22) \cdot 10^3 \text{ K} \quad (4.31)$$

und einer paraelektrischen Phasenübergangstemperatur

$$\vartheta_P = (36.6 \pm 1.9) \text{ °C} \quad (4.32)$$

beschreiben. Die ermittelten Werte (4.31) und (4.32) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in [45] angegebenen Werten $C_P = 4.54 \cdot 10^3 \text{ K}$ und $\vartheta_P = 37.55 \text{ °C}$ überein.

Anhand des Einschubes in der Abbildung 4.11 ist gut erkennbar, dass das Minimum der kritischen Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationsstufe in dem Temperaturbereich (4.30) liegt und somit innerhalb einer absoluten Temperaturungenauigkeit von $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ °C}$ mit der in [45] ermittelten kritischen Temperatur $\vartheta_{\text{krit}} = 37.85 \text{ °C}$ übereinstimmt.

Mit $\vartheta_P < \vartheta_{\text{krit}}$ liegt für Silbernatriumdinitrit ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Mit der relativ kleinen Differenz der kritischen Temperatur zur paraelektrischen Phasenübergangstemperatur

$$\vartheta_{\text{krit}} - \vartheta_P < 1.6 \text{ K} \quad (4.33)$$

liegt dieser allerdings nahe an einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung und ist somit ein Phasenübergang leicht erster Ordnung in Übereinstimmung mit der hierfür in Abschnitt 4.3 angegebenen Literatur. Zum Vergleich wurden für diese Differenz in [54, 55] der Wert 6.2 K, in [47] der Wert 0.9 K und in [45] für zwei Proben, die aus demselben Kristall und aus dem gleichen Wachstumsgebiet stammten, die Werte 0.3 K und 0.9 K erhalten. Somit liegt (4.33) in der Größenordnung der in der Literatur angegebenen Referenzwerte.

4.9 Untersuchung der Phasenumwandlung mittels dielektrischer Rauschmessungen

An die vorgenommene dielektrische Charakterisierung des Phasenüberganges von Silbernatriumdinitrit anknüpfend wird nun auf die Ergebnisse der Rauschmessungen eingegangen. Als Beispiel ist in der Abbildung 4.12 das für die untersuchte Temperatur $\vartheta = (39 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ aus der am Stromspannungswandler-Ausgang auftretenden Rauschspannung extrahierte, gemittelte Rauschstromspektrum des Kristalles, welcher sich in einem thermischen Gleichgewichtszustand befindet, schwarz aufgetragen. Zusätzlich wurde eine Glättung des gemessenen Rauschspektrums vorgenommen und die resultierenden Werte gelb dargestellt. Für die gegebene Kristalltemperatur ergibt sich in der Tat ein Spektrum der thermischen Stromschwankungen mit einer nach Abschnitt 4.2 im Falle der Gültigkeit der allgemeinen Nyquist-Relation (2.41) zu erwartenden Frequenzabhängigkeit in der Form einer Schulter. Um die Gültigkeit des Nyquist-Theorems auch quantitativ zu verifizieren, wurde die unabhängig von den Rauschuntersuchungen gemessene Frequenzabhängigkeit des Realteils der komplexen

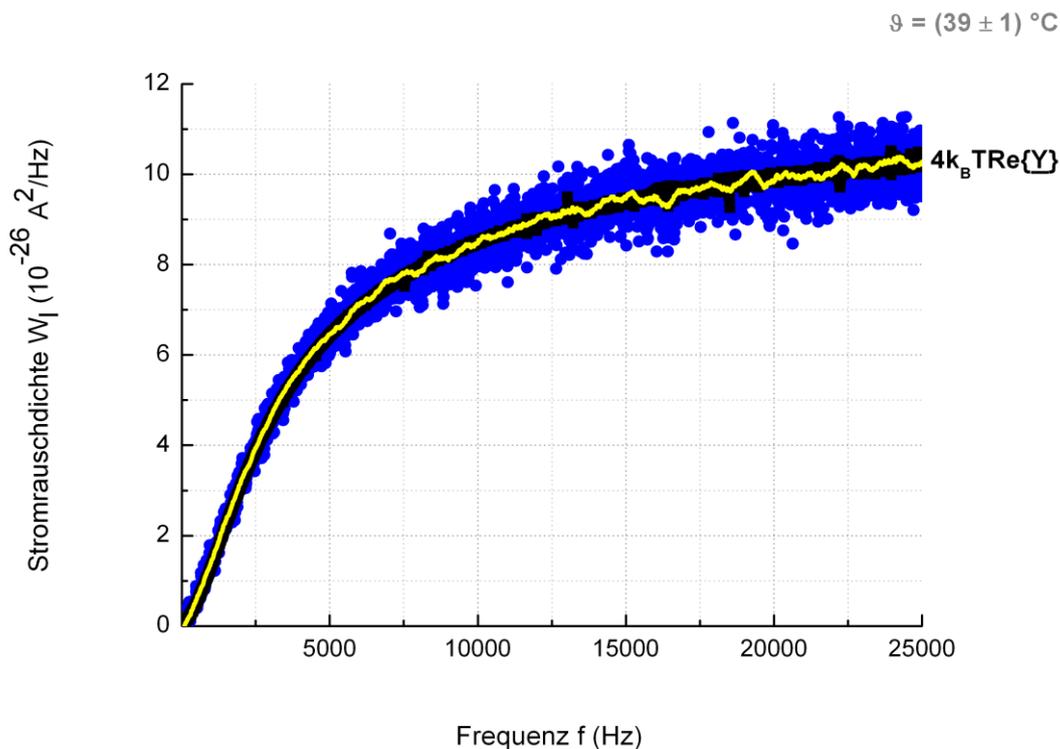


Abbildung 4.12 Für die Temperatur $\vartheta = (39 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ermitteltes thermisches Rauschstromspektrum (blau) des kurzgeschlossenen Silbernatriumdinitrit-Kristalles. Des Weiteren sind die infolge einer durchgeführten Glättung des Rauschspektrums erhaltenen Werte gelb aufgetragen. Zum Vergleich wurde die gemessene Frequenzabhängigkeit des Realteils der komplexen Kristalladmittanz mit dem Faktor $4k_B T$ multipliziert und schwarz wiedergegeben.

Kristalladmittanz mit dem Faktor $4k_B T$ multipliziert und zum Vergleich blau aufgetragen. Wie man der Abbildung 4.12 entnehmen kann, liegt über den ganzen betrachteten Frequenzbereich bis zu 25 kHz eine Übereinstimmung des gemessenen bzw. des geglätteten thermischen Stromrauschspektrums des kurzgeschlossenen Kristalles mit der verallgemeinerten Nyquist-Beziehung (4.21) vor. Daraufaufgehend sind in der Abbildung 4.13 zusätzlich die für weitere Temperaturen ermittelten, thermischen Stromrauschspektren des Einkristalles gezeigt. Um diese besser voneinander unterscheiden zu können, wurden hierbei nur noch die geglätteten Rauschspektren dargestellt. In der paraelektrischen Phase schiebt sich die Schulter der thermischen Stromfluktuationen mit abnehmender Temperatur und damit zunehmender Relaxationszeit τ_ε bzw. abnehmender Relaxationsfrequenz f_{rel} in die Richtung der kleinen Frequenzen vor. Für die Temperatur $\vartheta = (38.1 \pm 1)^\circ\text{C}$ und damit für die im Rahmen der Messungen am nächsten an die kritische Temperatur ϑ_{krit} herangekommene Temperatur ist die dielektrische Relaxationszeit maximal bzw. die Relaxationsfrequenz minimal. In Übereinstimmung dazu rückt die Schulter für diese Temperatur am weitesten in den Bereich der kleinen Frequenzen vor. In der ferroelektrischen Phase nimmt mit weiterer Temperaturabnahme die Relaxationszeit wieder ab und damit verbunden schiebt sich die Schulter der thermischen Stromschwankungen nun in die Richtung der hohen Frequenzen zurück. Somit lässt sich in der Tat das nach Abschnitt 4.2 im Falle der Gültigkeit des allgemeinen Nyquist-Theorems (2.41) zu erwartende temperaturabhängige Verhalten der gemessenen Rauschspektren beobachten. Um für diese die Gültigkeit von (2.41) auch quantitativ zu verifizieren, wurde wiederum die für jede untersuchte Temperatur erfasste Frequenzabhängigkeit des Realteils der komplexen Admittanz des verlustbehafteten Kristalles mit dem Faktor $4k_B T$ multipliziert und zum Vergleich schwarz aufgetragen. Wie man der Abbildung 4.13 entnehmen kann, ergibt sich für alle dargestellten Kristalltemperaturen sowohl außerhalb als auch innerhalb der Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges eine vollständige Übereinstimmung der geglätteten thermi-

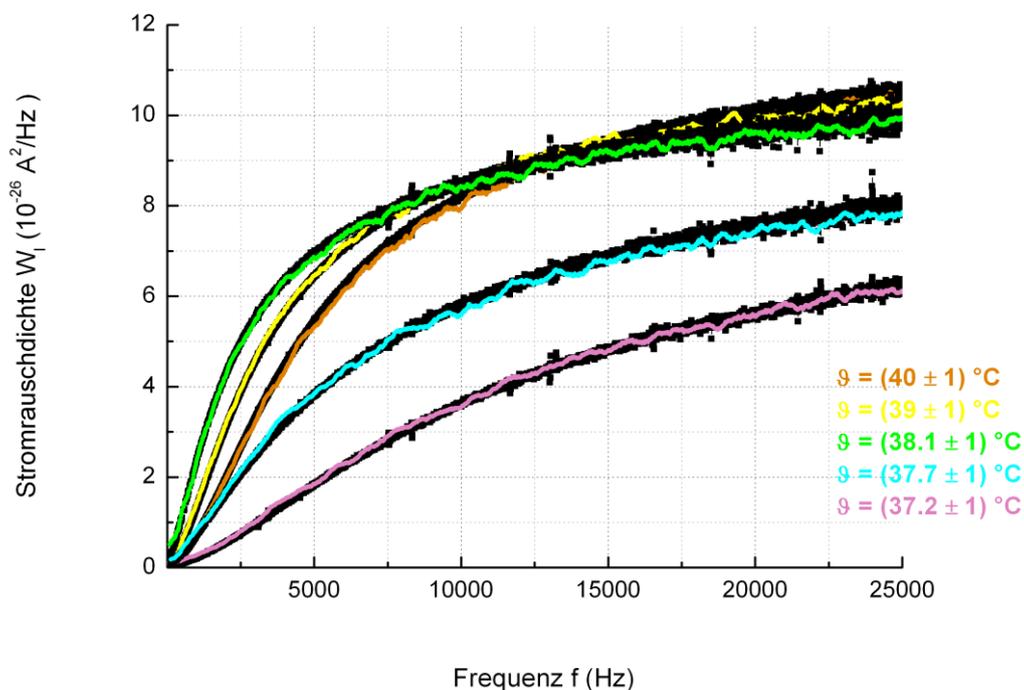


Abbildung 4.13 Im Rahmen einer Übersichtsmessung für unterschiedliche Temperaturen ermittelte, geglättete Stromrauschspektren des Silbernitrat-Einkristalles. Zum Vergleich wurde die für die jeweilige Temperatur gemessene Frequenzabhängigkeit des Realteils der komplexen Kristalladmittanz mit dem Faktor $4k_B T$ multipliziert und schwarz aufgetragen.

schen Rauschstromspektren mit der allgemeinen Nyquist-Relation (2.41). Deren Gültigkeit ließ sich hierbei nicht nur für die in der Abbildung 4.13 dargestellten, sondern für alle untersuchten Temperaturen, für welche sich der Kristall jeweils in einem thermischen Gleichgewichtszustand befand, feststellen, auch für die nachfolgend gezeigten, zur Untersuchung der Phasenumwandlung gemessenen Rauschspektren. Hierbei sind in der Abbildung 4.14 zunächst die bei Annäherung an den Phasenübergang in der paraelektrischen Phase (innerhalb einer absoluten Temperaturgenauigkeit von $\Delta\vartheta = \pm 1$ °C) erhaltenen, geglätteten Spektren wiedergegeben. Aus der Abbildung 4.14 ist ersichtlich, dass das auf das für die Temperatur $\vartheta = 38.5$ °C gemessene Stromrauschspektrum folgende, für die Temperatur $\vartheta = 38.4$ °C erfasste Rauschspektrum das erstere kreuzt und sich relativ zu diesem leicht weiter zur niederfrequenten Seite des Spektrums hin verschiebt. Für die folgenden, für die Temperaturen $\vartheta = 38.3$ °C und $\vartheta = 38.2$ °C gemessenen Rauschstromspektren wird dasselbe beschriebene Verhalten relativ zu den für die vorhergehenden Temperaturen erhaltenen Rauschspektren beobachtet. Am deutlichsten ist das beschriebene Verhalten anhand des letztendlich für die Temperatur $\vartheta = 38.1$ °C ermittelten Stromrauschspektrums zu erkennen: dieses kreuzt die für die vorhergehenden Temperaturen gemessenen Rauschspektren und verschiebt sich relativ zu diesen leicht weiter und damit für die untersuchten Temperaturen am weitesten in die Richtung der kleinen Frequenzen vor. Dass sich das für die Temperatur $\vartheta = 38.1$ °C gemessene Stromrauschspektrum auch noch gegenüber dem für die Temperatur $\vartheta = 38.2$ °C bestimmten Rauschspektrum minimal verschiebt, ist anhand des Einschubes in der Abbildung 4.14 erkennbar, in welchem die Spektren nur für einen Frequenzbereich bis zu 1 kHz dargestellt sind.

In der Abbildung 4.15 ist noch einmal das für die Temperatur $\vartheta = 38.1$ °C erhaltene Stromrauschspektrum zusammen mit den bei weiterer Temperaturabnahme nun in der ferroelektrischen Phase des Kristalles gemessenen, geglätteten Rauschspektren dargestellt. Mit weiterer Temperaturabnahme bewegt sich die Schulter der thermischen Stromfluktuationen nun wieder zurück in den Bereich der höheren Frequenzen. Anhand des Einschubes in der Abbildung 4.15, in welchem die Spektren nur für

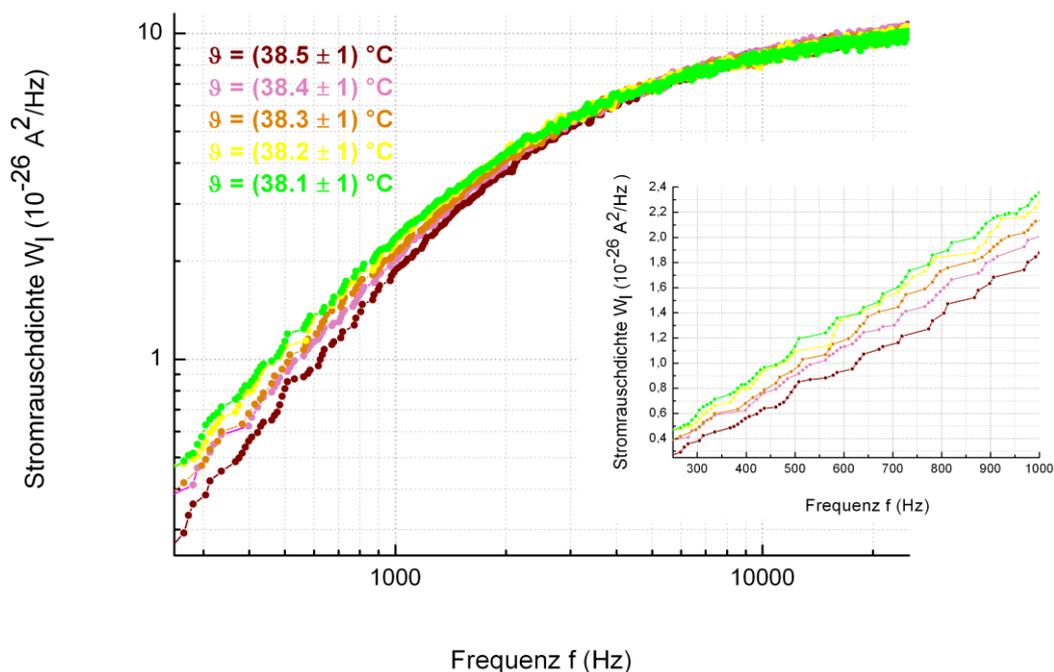


Abbildung 4.14 In der Umgebung der Phasenumwandlung erhaltene, geglättete Spektren der thermischen Stromschwankungen des Silbernatriumdinitrit-Einkristalles in der paraelektrischen Phase

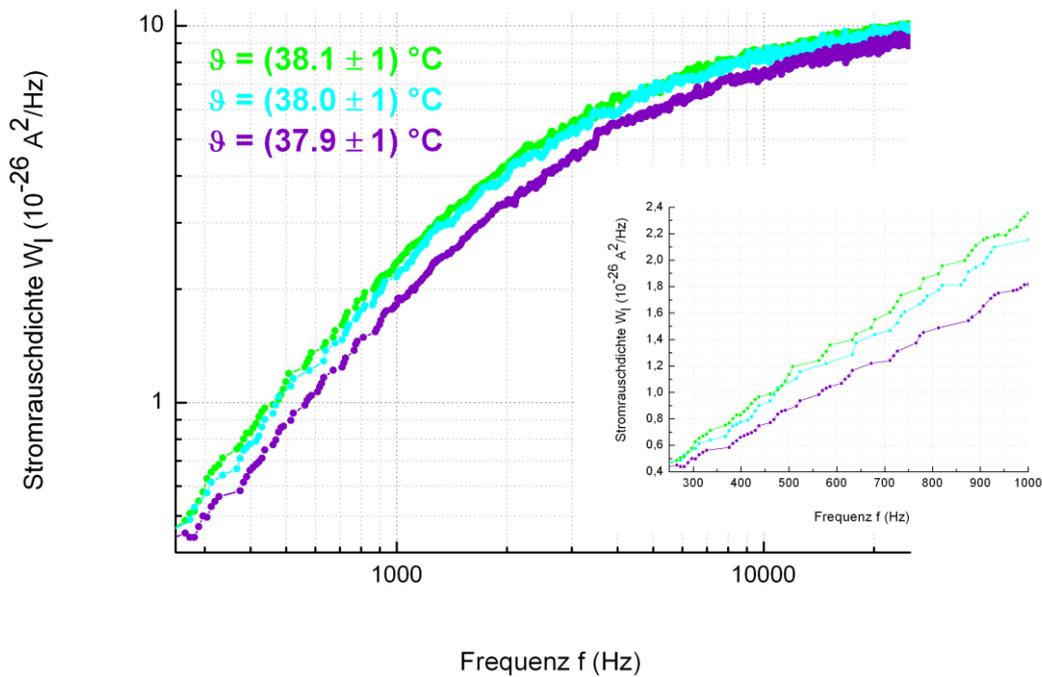


Abbildung 4.15 Das für die Temperatur $\vartheta = 38.1 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltene Stromrauschspektrum und die bei weiterer Temperaturabnahme nun in der ferroelektrischen Phase des Kristalles gemessenen, geglätteten Rauschstromspektren in der Umgebung des Phasenüberganges

einen Frequenzbereich bis zu 1 kHz dargestellt sind, ist erkennbar, dass auch das für die Temperatur $\vartheta = 38.0 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessene Rauschstromspektrum sich leicht gegenüber dem für die vorhergehende Temperatur $\vartheta = 38.1 \text{ }^\circ\text{C}$ erfassten Rauschspektrum in die Richtung der hochfrequenten Seite des Spektrums zurückschiebt.

Demzufolge lässt sich das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Schulter am weitesten in den Bereich der kleinen Frequenzen vorrückt, auf $38.0 \text{ }^\circ\text{C} < \vartheta < 38.2 \text{ }^\circ\text{C}$ einschränken. Auch für dieses ist hierbei eine absolute Temperaturgenauigkeit von $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ anzusetzen. Somit wurde eine Korrelation des Verhaltens der thermischen Stromrauschspektren mit dem Abstand zur mithilfe der Messung der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ bzw. der Relaxationsstufe $\frac{1}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}$ bestimmten kritischen Temperatur ϑ_{krit} bzw. deren Temperaturbereiches (4.30) gemessen.

4.10 Zusammenfassung

Die Bestimmung der reziproken Relaxationsstufe in Abhängigkeit von der Temperatur des ferroelektrischen Silbernatriumdinitrit-Kristalles ergab für diesen in Übereinstimmung mit der Literatur das Vorliegen eines Phasenüberganges erster Ordnung, welcher sich jedoch nahe an einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung befindet und somit einen Phasenübergang leicht erster Ordnung darstellt. Hierbei wurde für die kritische Temperatur der Bereich $38.0 \text{ }^\circ\text{C} < \vartheta_{\text{krit}} < 38.2 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb einer absoluten Temperaturgenauigkeit von $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt.

Indem der mit Elektroden versehene Einkristall an einen als Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärker angeschlossen wurde, konnten über dessen Strom-Spannungsübertragungsfunktion die thermischen Stromschwankungen des Ferroelektrikums messbar gemacht werden. Jedoch

durften hierbei die Eigenrauschanteile des verwendeten, höchst rauscharmen Verstärkers gegenüber den zu messenden Stromfluktuationen des Silbernatriumdinitrit-Kristalles nicht vernachlässigt werden. Unter der Berücksichtigung des zum Teil von der komplexen Impedanz des angeschlossenen Kristalles abhängigen Eigenrauschens des Strom-Spannungswandlers war es möglich, aus der am Verstärker-ausgang auftretenden Gesamtrauschspannung das gesuchte, am Eingang des Verstärkers anliegende Spektrum der thermischen Stromschwankungen des kurzgeschlossenen Kristalles zu ermitteln. Somit konnten die thermischen Polarisationsfluktuationen eines kristallinen festen Ferroelektrikums erstmals durch die Messung des bei Kurzschluss resultierenden Rauschstromes experimentell nachgewiesen werden. Für das ermittelte Stromrauschspektrum des verlustbehafteten Silbernatriumdinitrit-Kristalles ergab sich eine Frequenzabhängigkeit, welche sich durch die verallgemeinerte Nyquist-Beziehung (2.41) beschreiben ließ. Deren Gültigkeit bzw. die des Spezialfalles des Fluktuations-Dissipations-Theorems ließ sich für alle untersuchten Kristalltemperaturen und damit nicht nur außerhalb, sondern auch in der Nähe des strukturellen Phasenüberganges des Ferroelektrikums, welches sich für jede der untersuchten Temperaturen in einem thermischen Gleichgewichtszustand befand, nachweisen. In diesem Zusammenhang wurde in der Tat das demnach zu erwartende temperaturabhängige Verhalten der gemessenen Rauschspektren in der Form einer bei Annäherung an die Phasenumwandlung sich in die Richtung der kleinen Frequenzen und nach erfolgtem Übergang in die ferroelektrische Phase wieder in die Richtung der größeren Frequenzen verschiebenden Schulter beobachtet. Hierbei rückte die Schulter der thermischen Stromschwankungen innerhalb des Temperaturintervalles $38.0\text{ °C} < \vartheta < 38.2\text{ °C}$ am weitesten in den Bereich der kleinen Frequenzen vor. Da dieses Intervall dem mithilfe der gemessenen dielektrischen Funktion bzw. der Relaxationsstufe ermittelten Bereich der kritischen Temperatur ϑ_{krit} entspricht, wurde somit eine Korrelation des Verhaltens der Rauschspektren mit dem Abstand zur kritischen Temperatur des Ferroelektrikums experimentell nachgewiesen.

5. Untersuchung der thermischen Fluktuationen der Entropieproduktion und der Arbeit in einem elektrischen Schaltkreis

5.1 Einführung

Während im vorangegangenen Kapitel Messungen an einem sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Silbernatriumdinitrit-Kristall vorgenommen wurden, wird im vorliegenden Hauptabschnitt nun ein System in einem Nichtgleichgewichtszustand in der Form einer elektrischen, sinusgetriebenen RC-Parallelschaltung betrachtet. Hierbei repräsentiert das thermische Rauschen des ohmschen Widerstandes R die Fluktuationen des Systems. Indem in den makroskopischen Schaltkreis eine Energie injiziert wird, die in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$ liegt, kann dieser als eine experimentelle Realisierung eines kleinen Systems verstanden werden [4,10]. Somit bietet sich die vergleichsweise einfach zu handhabende und kontrollierbare RC-Schaltung als ein weiteres, sich von den üblicherweise verwendeten kolloidalen Experimenten unterscheidendes System zur Überprüfung der Gültigkeit von Fluktuationstheoremen an. Von Prof. Dr. Sergio Ciliberto wurde deren Gültigkeit für den RC-Parallelschaltkreis und damit erstmals für eine elektrische Schaltung experimentell nachgewiesen, indem dieser mittels eines injizierten Gleichstromes aus dem thermischen Gleichgewichtszustand getrieben wurde [57, 58, 59, 60]. Zum einen wurde hierbei der Einschwingvorgang des Systems unmittelbar nach dem Beginn der Einspeisung des Gleichstromes und zum anderen der sich daran anschließende, eingeschwungene stationäre Nichtgleichgewichtszustand betrachtet. Unter der Obhut von Prof. Dr. Sergio Ciliberto wurden von mir während eines Forschungsaufenthaltes an der *École Normale Supérieure* in Lyon (ENS de Lyon) weiterführende Messungen an einem nun sinusgetriebenen RC-Parallelschaltkreis durchgeführt. Durch das Anlegen einer zeitabhängigen Spannung ging dieser nach einem Einschwingvorgang aufgrund der Periodizität der äußeren Anregung in eine stationäre erzwungene Schwingung und damit in einen nun zeitabhängigen Nichtgleichgewichtszustand über. Dieser eingeschwungene Zustand wurde mittels Frequenzvariation der anliegenden Sinusspannung sowohl für ein moderates als auch ein starkes Treiben des Systems betrachtet und zunächst hinsichtlich des detaillierten Fluktuationstheorems für die injizierte Energie und in einer anschließenden Zusammenarbeit mit Dr. Léo Granger und Prof. Dr. Holger Kantz am Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in Dresden in einem umfassenderen Rahmen hinsichtlich der allgemeineren Fluktuationstheoreme für die fundamentale Größe der Entropieproduktion untersucht. Zum einen wurde hierbei überprüft, ob das integrale Fluktuationstheorem der totalen Entropieänderung sowohl für den moderat als auch den stark getriebenen RC-Schaltkreis gilt. Zum anderen wurde auf Anregung von Dr. Léo Granger die Fragestellung analysiert, ob die detaillierten Fluktuationsrelationen der gesamten Entropieproduktion und der Arbeit im Falle der Gültigkeit nicht nur für ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll, sondern auch für andere Protokolle gelten.

Abschließend wurde die RC-Parallelschaltung durch die Hinzunahme einer Spule zu einem elektrischen Schwingkreis und damit zu einem System, welches nun zu Eigenschwingungen fähig ist, erweitert. Hierbei wurde die Untersuchung des detaillierten Fluktuationstheorems für die in den Resonanzkreis injizierte Energie angestrebt, indem dieser zum einen in dem Bereich seiner Eigenfrequenz und zum anderen außerhalb davon getrieben wurde. Auch hierfür wurde überprüft, ob die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation für die Arbeit tatsächlich auf ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll beschränkt ist.

5.2 Aufbau des Messplatzes

Zur Messung der thermischen Fluktuationen des periodisch getriebenen RC-Parallelschaltkreises befand sich dieser in der in Abbildung 5.1 dargestellten Kammer. Jene bestand zur elektrischen Abschirmung aus Kupfer und zur Abschirmung von Magnetfeldern zusätzlich aus einer Eisenlegierung.

In der darauffolgenden Abbildung 5.2 ist die gesamte Messschaltung wiedergegeben. Hierbei wird eine sinusförmige, durch einen Spannungsteiler gedämpfte Wechselspannung $U_E(t)$ an den zu untersuchenden RC_2 -Parallelschaltkreis mit vorgeschaltetem Kondensator C_1 angelegt. Letzterer soll zumindest für die kleineren Frequenzen f_S der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ einen weiteren großen Spannungsabfall bewirken, so dass die resultierende, über die RC_2 -Schaltung abfallende Spannung $U_A(t)$ nun in der Größenordnung des thermischen Spannungsrauschens des ohmschen Widerstandes $R = 1\text{M}\Omega$ liegt und somit das RC_2 -Glied als ein kleines System angesehen werden kann. Die stark fluktuierende Spannung $U_A(t)$ wird anschließend für eine Messbarkeit verstärkt. Hierbei kommt ein akkubetriebener, mehrstufiger, sehr rauscharmer Eigenbau-Spannungsverstärker der elektronischen Werkstatt des Departements für Physik an der ENS de Lyon zum Einsatz, dessen Schaltbild im Anhang dargestellt ist. Die am Eingang der Schaltung anliegende Spannung $U_E(t)$ und die verstärkte Ausgangsspannung $U_A(t)$ werden mit einer 24-Bit-Datenerfassungskarte (PXI-4472) von National Instruments digitalisiert und die Daten mithilfe eines Lab View-Programmes erfasst. Für die eingestellte Frequenz $f_S = 75\text{ Hz}$ der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ wurden für diese und die verstärkte Ausgangsspannung 1000 Messdateien mit je einer Länge von $2 \cdot 10^5$ Abtastpunkten aufgenommen. Für die weiteren eingestellten Frequenzen $f_S = 300\text{ Hz}$ und $f_S = 1\text{ kHz}$ der treibenden Sinusspannung hatten die 1000 Messdateien nun je eine Länge von $1 \cdot 10^6$ Abtastpunkten.

Zur Bestimmung und statistischen Analyse der gesuchten Größen der Arbeit $W(\tau)$, Wärme $Q(\tau)$ und der Entropieproduktionen Δs und $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ auf der Basis der erfassten Spannungen $U_E(t)$ und $U_A(t)$



Abbildung 5.1 Abschirmkammer für Rauschmessungen mit einer Höhe von ca. 2 m im Departement für Physik an der École Normale Supérieure in Lyon (ENS de Lyon)

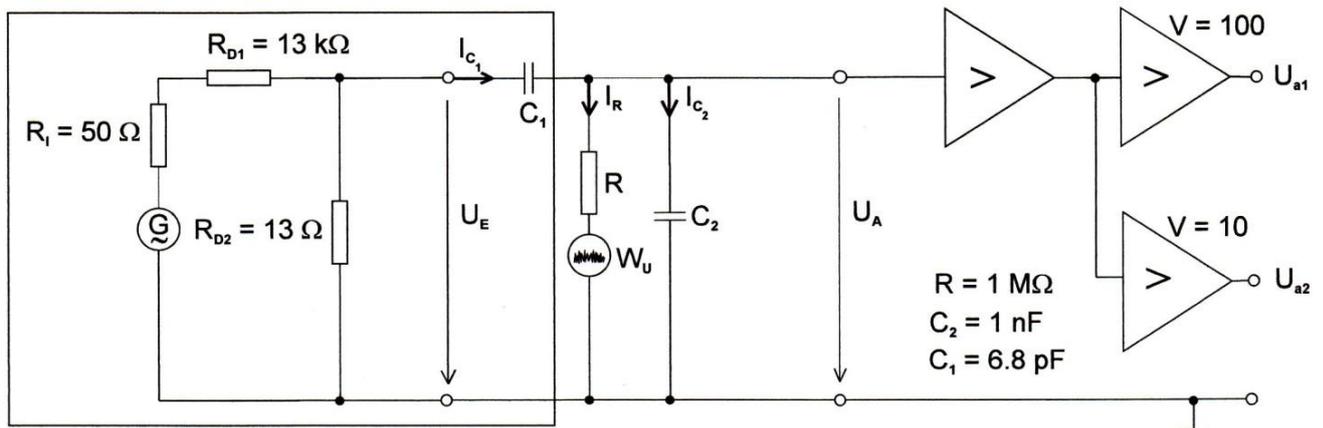


Abbildung 5.2 Zu untersuchender RC_2 -Parallelschaltkreis mit dem Koppelkondensator C_1 , an den eine durch einen Spannungsteiler gedämpfte Sinusspannung $U_E(t)$ angelegt wird. Hierbei wird das thermische Widerstandsrauschen durch eine zu dem Widerstand R in Reihe geschaltete Spannungsquelle mit der spektralen Dichtefunktion (2.37) repräsentiert. Die stark verrauschte Spannung $U_A(t)$ am Ausgang der Schaltung wird mit einem mehrstufigen Verstärker verstärkt.

wurde ein bestehendes Matlab-Programm von Prof. Dr. Sergio Ciliberto, welches zur Berechnung der Spannungsspektren diente, weiterentwickelt.

In Kapitel 3 wurde für die am Ausgang eines als nichtinvertierender Spannungsverstärker beschalteten Operationsverstärkers vorliegende Rauschspannung die spektrale Dichtefunktion $W_{U,Ges}(f)$ (3.13) hergeleitet. Fasst man in (3.13) alle Eigenrauschanteile, die man bei Kurzschluss ($R_S = 0$) des nichtinvertierenden Einganges und damit des nichtinvertierenden Verstärkers messen würde, zu einer Größe $\phi(f)$ zusammen, ergibt sich mit (3.3)

$$W_{U,Ges}(f) = 4k_B TR_S V_U^2 + I_{BN}^2(f) R_S^2 V_U^2 + \phi(f). \quad (5.1)$$

Ist nun anstelle eines ohmschen Widerstandes R_S die RC_2 -Parallelschaltung mit der komplexen Impedanz $Z(f)$ an den nichtinvertierenden Verstärkereingang angeschlossen, wird (5.1) mit (2.43) zu

$$W_{U,Ges}(f) = 4k_B T \left(\frac{R}{1 + \omega^2 C_2^2 R^2} \right) V_U^2 + I_{BN}^2(f) Z^2(f) V_U^2 + \phi(f). \quad (5.2)$$

Diese Beziehung lässt sich prinzipiell auch auf einen mehrstufigen Verstärker und damit auf den zur Messung der thermischen Fluktuationen der RC_2 -Schaltung eingesetzten Spannungsverstärker übertragen. Für die Werte $R = 1 \text{ M}\Omega$ und $C_2 = 1 \text{ nF}$ wurde experimentell festgestellt, dass sowohl der dritte als auch der zweite, von der Impedanz $Z(f)$ abhängige Term auf der rechten Seite in (5.2) als den Eigenrauschanteilen des Verstärkers gegenüber dem ersten Term als dem gesuchten, zu messenden thermischen Spannungsrauschen der RC_2 -Schaltung vernachlässigt werden können. Somit kann das am Ausgang des Verstärkers auftretende Rauschspannungsspektrum $W_{U,Ges}(f)$ einfach durch die quadratische Spannungsverstärkung V_U^2 geteilt werden, um die gesuchte Spektraldichte der thermischen Spannungsschwankungen des RC_2 -Parallelschaltkreises zu erhalten. Der kleine Kondensator $C_1 = 6.8 \text{ pF}$ bewirkt hierbei nicht nur für die treibende Sinusspannung $U_E(t)$, sondern auch für die thermische Rauschspannung des Generators zumindest für die kleineren Rauschfrequenzen einen großen Spannungsabfall. Infolgedessen fällt nur ein kleiner Teil der thermischen Generatorspannung über den RC_2 -Kreis ab, womit nicht nur das Verstärkereigenrauschen, sondern auch der Einfluss der thermischen Fluktuationen des Generators vernachlässigt werden konnte.

5.3 Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung für den Messschaltkreis

Für die Spannung $U_A(t)$ am Ausgang der in der Abbildung 5.2 dargestellten Messschaltung folgt

$$U_A(t) = R\dot{q} + \delta U(t) = \frac{q_{C_2}(t)}{C_2}. \quad (5.3)$$

Hierbei ist $\delta U(t)$ das thermische Spannungsrauschen des ohmschen Widerstandes R , welches gaußverteilt und weiß ist. Entsprechend Abschnitt 2.6 wird angenommen, dass für dessen Korrelationen die Gültigkeit von (2.29) bestehen bleibt bzw. dass die thermischen Fluktuationen ihre Stärke und Korrelationen auch in einem Nichtgleichgewichtszustand beibehalten.

Für die über den Kondensator C_2 fließende Ladung $q_{C_2}(t)$ folgt

$$q_{C_2}(t) = q_{\text{Ges}}(t) - q(t) = C_1(U_E(t) - U_A(t)) - q(t) \quad (5.4)$$

mit $q_{\text{Ges}}(t)$ als der in die Gesamtschaltung und auf den Kondensator C_1 fließenden Ladung. Daraus ergibt sich mit (5.3) folgende Langevin-Gleichung erster Ordnung für die durch den Widerstand fließende Ladung $q(t)$

$$0 = -R\dot{q} - \frac{q(t)}{C_2} + \frac{q_{\text{Ges}}(t)}{C_2} - \delta U(t) = -R\dot{q} - \frac{q(t)}{C_2} + \frac{C_1(U_E(t) - U_A(t))}{C_2} - \delta U(t) \quad (5.5)$$

bzw. mit (2.25)

$$\dot{q} = -\frac{q(t)}{C_2 R} + \frac{q_{\text{Ges}}(t)}{C_2 R} - \delta I(t) = -\frac{q(t)}{C_2 R} + \frac{C_1(U_E(t) - U_A(t))}{C_2 R} - \delta I(t) = -\frac{q(t)}{\tau_{\text{Rel}}} + \frac{C_1(U_E(t) - U_A(t))}{\tau_{\text{Rel}}} - \delta I(t) \quad (5.6)$$

für den in der Abbildung 5.2 gezeigten Messschaltkreis [61]. Hierbei ist $\tau_{\text{Rel}} = RC_2 = 1$ ms dessen charakteristische Zeitkonstante bzw. Relaxationszeit. Für die Korrelationen der Stromfluktuationen $\delta I(t)$ wird entsprechend angenommen, dass (2.27) weiterhin gilt.

Die Beziehung (5.6) ist analog zu der Langevin-Gleichung (2.50) des in Abschnitt 2.6. betrachteten, überdämpften Brownschen Teilchens, welches sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Mit (2.48) wird (2.50) zu

$$\dot{x} = -\mu \partial_x V(x, \lambda) + \mu f(x, \lambda) + \eta(t) = -\mu k x(t) + \mu f(x, \lambda) + \eta(t), \quad (5.7)$$

wobei die Größe k die Stärke des harmonischen Potentials ist. Von der fluktuierenden Kraft $\eta(t)$ abgesehen, entspricht dies der Bewegungsgleichung eines erzwungenen, überdämpften, harmonischen Oszillators. Aus dem Vergleich der Relationen (5.6) mit (5.7) resultiert eine Analogie der thermisch rauschbehafteten Messschaltung zum überdämpften Brownschen Teilchen gemäß Tabelle 5.1. Somit ergibt sich für die durch den Widerstand R fließende Ladung $q(t)$, deren Trajektorie das elektrische

$x(t)$	μ	k	$f(t)$	$\eta(t)$
$q(t)$	R^{-1}	C_2^{-1}	$C_1(U_E(t) - U_A(t))C_2^{-1}$	$-\delta I(t)$

Tabelle 5.1 Analogie des thermisch rauschbehafteten Messschaltkreises zu einem überdämpften Brownschen Teilchen

Analogon zur Teilchentrajektorie darstellt, nach (2.51) folgende Fokker-Planck-Gleichung

$$\partial_t p(q, t) = -\partial_q \left(\frac{F(q, \lambda)}{R} - D \partial_q \right) p(q, t) = -\partial_q \left(\frac{F(q, \lambda)}{R} p(q, t) \right) + D \partial_q^2 p(q, t) \quad (5.8)$$

für den Messschaltkreis. Für die gesamte äußere Kraft $F(q, \lambda)$ als elektrisches Analogon zu (2.48) gilt nach (5.6)

$$F(q, \lambda) = -\frac{q(t)}{C_2} + \frac{C_1(U_E(t) - U_A(t))}{C_2} = -\frac{1}{C_2} (q(t) - C_1(U_E(t) - U_A(t))) \quad (5.9)$$

und damit folgt

$$\begin{aligned} -\partial_q \left(\frac{F(q, \lambda)}{R} p(q, t) \right) &= \partial_q \left(\frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} (q(t) - C_1(U_E(t) - U_A(t))) p(q, t) \right) \\ &= \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} p(q, t) + \partial_q p(q, t) \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} (q(t) - C_1(U_E(t) - U_A(t))). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Somit ergibt sich letztendlich

$$\partial_t p(q, t) = \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} p(q, t) + \partial_q p(q, t) \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} (q(t) - C_1(U_E(t) - U_A(t))) + D \partial_q^2 p(q, t) \quad (5.11)$$

als Fokker-Planck-Gleichung für die Messschaltung [61]. Als externer Kontrollparameter dient hierbei die komplexe Funktion der am Eingang anliegenden Spannung $U_E(t) = \lambda(t)$. Ist die Spannung

$$U_E(t) = U_E^{\text{max}} \sin(\omega t) \quad (5.12)$$

sinusförmig und damit $\lambda(t)$ zeitabhängig, ergibt sich für den Messschaltkreis ein zeitabhängiger Nichtgleichgewichtszustand. Wird dagegen beispielsweise eine Gleichspannung $U_E(t) = U_E$ angelegt, fließt nur solange ein Strom in die Schaltung, bis sich der Kondensator C_1 auf die volle Höhe der anliegenden Spannung U_E aufgeladen hat und sperrt. Nun liegt ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand für den Messschaltkreis mit $U_A = 0$ V vor, da die ganze Spannung U_E über den Kondensator C_1 abfällt. Damit wird (5.6) zu

$$\dot{q} = -\frac{q(t)}{C_2 R} + \frac{C_1}{C_2} \frac{U_E}{R} - \delta I(t) \quad (5.13)$$

mit einer konstanten, nichtkonservativen Kraft $f(x, \lambda)$, welche dem Ausdruck $\frac{C_1}{C_2} U_E$ entspricht. Dies stimmt mit der in [28] bzw. in Abschnitt 2.6 vorgenommenen Definition überein, wonach für ein konstantes λ in der Anwesenheit einer nichtkonservativen Kraft (2.53) ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand vorliegt.

5.4 Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung für das RC_2 -Glied

Da im Folgenden jedoch nur die in den RC_2 -Kreis injizierte Energie und die Entropieproduktion desselben gesucht bzw. zu bestimmen sind, werden die an dem Eingang der Gesamtschaltung anliegende Spannung $U_E(t)$ und der Koppelkondensator C_1 , wie es in der Abbildung 5.3 gezeigt ist, zu einem Ge-

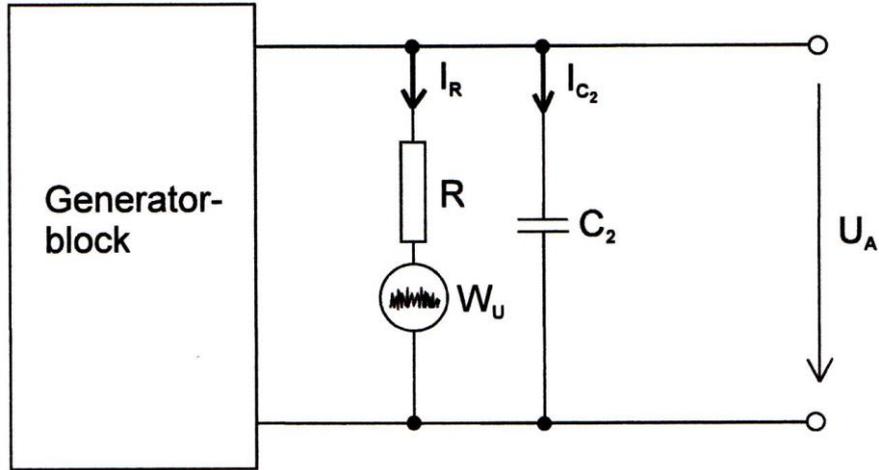


Abbildung 5.3 Zu untersuchendes, thermisch rauschbehaftetes RC_2 -Glied. Hierbei wurden die an dem Eingang der Gesamtschaltung anliegende Spannung $U_E(t)$ und der vorgeschaltete Kondensator C_1 zu einem Generatorblock zusammengefasst. Die thermischen Schwankungen des ohmschen Widerstandes R werden durch eine zu diesem in Reihe geschaltete Spannungsquelle mit der spektralen Dichtefunktion (2.37) repräsentiert.

Generatorblock zusammengefasst. Damit ergibt sich für die durch den Widerstand fließende Ladung $q(t)$ folgende Langevin-Gleichung (analog zu [26])

$$\dot{q} = -\frac{q(t)}{C_2 R} + \frac{q'_{\text{Ges}}(t)}{C_2 R} - \delta I(t) \quad (5.14)$$

bzw. folgende Fokker-Planck-Gleichung [61]

$$\partial_t p(q, t) = \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} p(q, t) + \partial_q p(q, t) \frac{1}{\tau_{\text{Rel}}} (q(t) - q'_{\text{Ges}}(t)) + D \partial_q^2 p(q, t) \quad (5.15)$$

für das RC_2 -Glied als zu untersuchendes System. Diese haben die gleiche Form wie (5.6) bzw. (5.11), wobei aber mit

$$q'_{\text{Ges}}(t) = q_{C_2}(t) + q(t) \quad (5.16)$$

die über den Kondensator C_1 nun in den RC_2 -Kreis fließende Gesamtladung gemeint ist. Diese stellt hierbei den Kontrollparameter $q'_{\text{Ges}}(t) = \lambda(t)$ für das RC_2 -Glied dar. Da in dem Falle einer sinusförmigen Spannung (5.12) die in die Gesamtschaltung fließende Ladung $q_{\text{Ges}}(t)$ von dem Kondensator C_1 an den RC_2 -Kreis weitergegeben wird, ergibt sich $q'_{\text{Ges}}(t)$ nun zu

$$q'_{\text{Ges}}(t) = q_{\text{Ges}}(t) = C_1 (U_E(t) - U_A(t)) \quad (5.17)$$

und damit (5.14) zu der Langevin-Gleichung (5.6) bzw. (5.15) zu der Fokker-Planck-Gleichung (5.11) der Messschaltung. Aufgrund dessen, dass die über den Kondensator C_1 abfallende Spannung $U_E(t) - U_A(t)$ dieselbe Phase wie $U_E(t)$ hat, kann anstelle von $q'_{\text{Ges}}(t)$ auch für den RC_2 -Kreis die treibende Spannung $U_E(t) = \lambda(t)$ als Kontrollparameter herangezogen werden. Ist $U_E(t) = U_E$ eine Gleichspannung, relaxiert die Gesamtschaltung in dem Moment, indem sich der Kondensator C_1 auf die volle Höhe von U_E aufgeladen hat, in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand. In diesem fließt kein Strom bzw. keine Ladung in das RC_2 -Glied, womit für letzteres ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand vorliegt mit

$$q'_{\text{Ges}} = 0 \quad (5.18)$$

bzw. einer verschwindenden nichtkonservativen Kraft $f(x, \lambda)$, welche dem Ausdruck $\frac{q'_{\text{Ges}}}{C_2}$ entspricht. Damit wird die Langevin-Gleichung (5.14) zu

$$\dot{q} = -\frac{q(t)}{C_2 R} - \delta l(t). \quad (5.19)$$

Dies entspricht der in [28] bzw. Abschnitt 2.6 vorgenommenen Definition, wonach für ein konstantes λ bei Verschwinden der nichtkonservativen Kraft (2.53) für ein betrachtetes System der thermische Gleichgewichtszustand vorliegen sollte.

5.5 Bestimmung der Arbeit und der Entropieproduktion für das RC₂-Glied

In dem vorliegenden Abschnitt wird die Berechnung der gesuchten Größen der Arbeit, Wärme und der Entropieproduktionen für den eingeschwungenen RC₂-Kreis aus den am Ein- und Ausgang des Messschaltkreises gemessenen Spannungen $U_E(t)$ und $U_A(t)$ dargestellt. Dazu sind zur Veranschaulichung in der Abbildung 5.4 die Trajektorie der durch den Widerstand fließenden Ladung

$$q(t) = q_{\text{Ges}}(t) - q_{C_2}(t) = C_1(U_E(t) - U_A(t)) - C_2 U_A(t) \quad (5.20)$$

und das dazugehörige sinusförmige Protokoll $\lambda(t) = U_E(t)$ für die Frequenz $f_S = 75$ Hz der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ dargestellt. Als Zeitpunkt $t = 0$ und damit als Startpunkt für alle betrach-

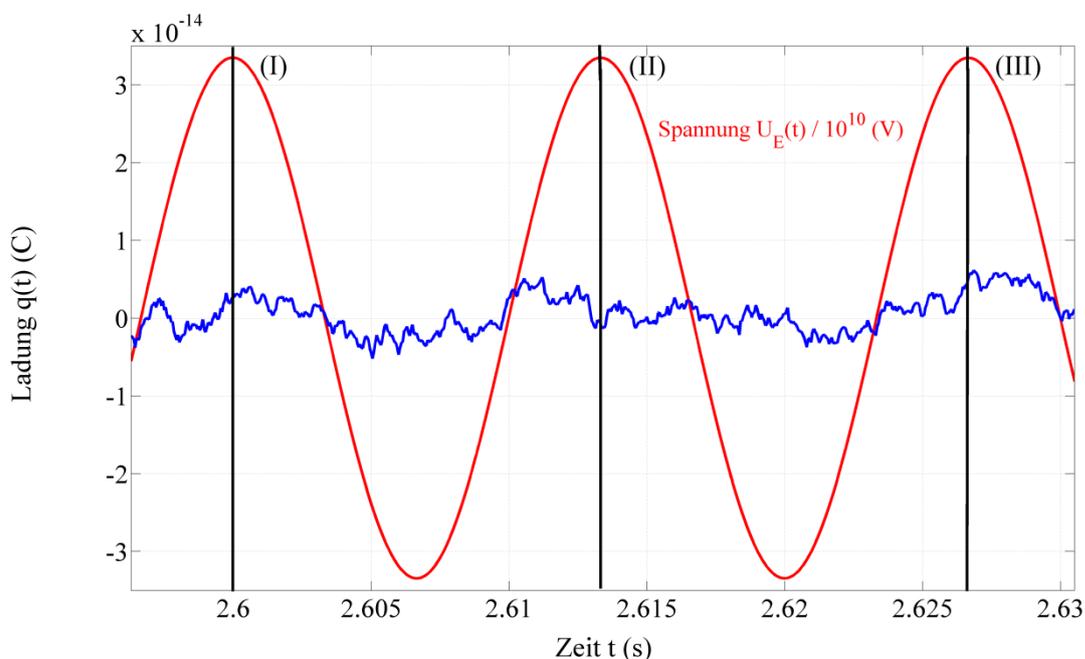


Abbildung 5.4 Trajektorie (blau) der durch den Widerstand fließenden Ladung $q(t)$ und das dazugehörige sinusförmige Protokoll $\lambda(t) = U_E(t)$ für die gewählte Frequenz $f_S = 75$ Hz der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$. Für eine Vergleichbarkeit wurde letztere durch den Faktor $1 \cdot 10^{10}$ geteilt. Wählt man das Maximum (I) als Startpunkt, ergibt sich für die Trajektorienlänge $\tau = T_S$ bzw. $\tau = 2 T_S$ als Abstand des Maximums (II) bzw. (III) zum Maximum (I) ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll.

teten Trajektorien bzw. für die Berechnung der trajektorienabhängigen Größen der Arbeit, Wärme und der Entropieproduktionen wurde hierbei ein Maximum der Spannung $U_E(t)$ festgelegt. Wählt man beispielsweise das in der Abbildung 5.4 dargestellte Maximum (I) als Startpunkt, ergibt sich für die Trajektorienlänge $\tau = T_S$ als Abstand des darauffolgenden Maximums (II) zum Maximum (I) ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll nach (2.97). Dieses liegt allgemein für Trajektorienlängen

$$\tau = nT_S \quad \text{mit} \quad n = 1; 2; 3 \dots \quad (5.21)$$

als ein Vielfaches der Periode T_S der treibenden Spannung $U_E(t)$ vor. In dem vorliegenden Kapitel werden die durchgeführten Messungen für die Längen

$$\tau = n \frac{T_S}{4} \quad \text{mit} \quad n = 2; 3; 4; 5; 6; 7 \quad (5.22)$$

einer Trajektorie ausgewertet, also für die Zeit, in der die in Abbildung 5.4 rot aufgetragene Sinusspannung $U_E(t)$ ein Viertel ihrer Periode T_S bzw. ein Vielfaches davon durchlaufen hat. Damit wird zum einen für $n = 4$ ein Protokoll, das eine Umkehrsymmetrie aufweist, untersucht. Zum anderen wird auf Anregung von Dr. Léo Granger für $n \neq 4$ und damit für Pfadlängen τ als Bruchteile der treibenden Periode T_S der Fall betrachtet, dass das nach (2.69) definierte Umkehrprotokoll $\tilde{\lambda}(t)$ nun nicht, wie in [34] vorausgesetzt wird, zu jedem Zeitpunkt dem Vorwärtsprotokoll $\lambda(t)$ entspricht. Der gesamte Strom $I_{C1}(t)$, der bei angelegter Sinusspannung $U_E(t)$ in die Gesamtschaltung bzw. in das RC_2 -Glied fließt, ergibt sich gemäß der Abbildung 5.2 zu

$$I_{C1}(t) = C_1 \frac{d(U_E(t) - U_A(t))}{dt}. \quad (5.23)$$

Damit lässt sich die gesuchte, in den RC_2 -Kreis injizierte Leistung

$$P_{inj}(t) = U_A(t) I_{C1}(t) \quad (5.24)$$

und somit die in dem jeweiligen Zeitintervall τ in das RC_2 -Glied injizierte Energie zu

$$\begin{aligned} W(\tau) &= \int_t^{t+\tau} U_A(t) I_{C1}(t) dt = C_1 \int_t^{t+\tau} \left(\frac{dU_E}{dt} U_A(t) - \frac{dU_A}{dt} U_A(t) \right) dt \\ &= C_1 \int_t^{t+\tau} \left(\frac{dU_E}{dt} U_A(t) - \frac{1}{2} \frac{dU_A^2}{dt} \right) dt \end{aligned} \quad (5.25)$$

berechnen [62]. Mit

$$I_{C2}(t) = C_2 \frac{dU_A}{dt} \quad (5.26)$$

ergibt sich die von dem Widerstand R als dem dissipierenden Element der Schaltung an das Reservoir abgegebene Wärme $Q(\tau)$ in Abhängigkeit von der Trajektorienlänge τ zu [62]

$$\begin{aligned} Q(\tau) &= \int_t^{t+\tau} U_A(t) I_R(t) dt = \int_t^{t+\tau} U_A(t) I_{C1}(t) dt - \int_t^{t+\tau} U_A(t) I_{C2}(t) dt \\ &= \int_t^{t+\tau} U_A(t) I_{C1}(t) dt - \int_t^{t+\tau} C_2 \frac{dU_A}{dt} U_A(t) dt \end{aligned}$$

und damit zu

$$Q(\tau) = W(\tau) - \frac{C_2}{2} \int_t^{t+\tau} \frac{dU_A^2}{dt} dt = W(\tau) - \underbrace{\frac{C_2}{2} [U_A^2(t+\tau) - U_A^2(t)]}_{\Delta U}. \quad (5.27)$$

Hierbei stellt der letzte Term in (5.27) die Änderung der fluktuierenden Größe der inneren Energie ΔU des RC₂-Kreises dar. Damit lässt sich nun die Entropieänderung des aus dem RC₂-Glied und der umgebenden Luft als Wärmereservoir bestehenden Gesamtsystems nach (2.84) mithilfe (2.66) zu

$$\Delta s_{\text{tot}}(\tau) = \Delta s + \frac{Q(\tau)}{k_B T} \quad (5.28)$$

berechnen. Die Entropie des RC₂-Kreises bzw. des Systems erhält man nach (2.64) zu

$$s(t) = -k_B \ln p(q(t), t), \quad (5.29)$$

wobei $p(q, t)$ die Lösung von der Fokker-Planck-Gleichung (5.11) der Gesamt- bzw. der RC₂-Schaltung ist [61]. Die Änderung der Entropie des Systems Δs entlang eines gegebenen stochastischen Pfades erhält man somit zu

$$\Delta s = -\ln p(q_\tau, \tau) + \ln p(q_0, 0) = \ln \frac{p(q_0, 0)}{p(q_\tau, \tau)} = \ln \frac{p_0(q_0)}{p_\tau(q_\tau)}, \quad (5.30)$$

indem man den Wert der zu Beginn des Prozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(q)$ der Ladung für den am Anfang der gegebenen Trajektorie auftretenden Wert der Ladung q_0 , also $p_0(q_0)$ und den Wert der am Ende des Prozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_\tau(q)$ der Ladung für den am Endpunkt der Trajektorie auftretenden Wert der Ladung q_τ , also $p_\tau(q_\tau)$ bestimmt [61].

Nach dem dargelegten Schema wurden die gesuchten Größen der Arbeit $W(\tau)$ und der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ entlang der fluktuierenden Trajektorien bestimmt und hinsichtlich der Gültigkeit der Fluktuationstheoreme untersucht.

5.6 Analyse der Spannung am Ausgang der moderat getriebenen RC₂-Parallelschaltung

Zunächst wird das bei Raumtemperatur $T = (296.6 \pm 1.0)$ K gemessene Spektrum der über den RC₂-Kreis abfallenden, verrauschten Spannung $U_A(t)$ untersucht. Hierfür wurde vorerst der in der Abwesenheit einer externen Spannungsquelle vorliegende thermische Gleichgewichtszustand der Messschaltung betrachtet und für die zugehörige Spannung $U_A(t)$ 20 Messdateien mit je einer Länge von 131072 Abtastpunkten aufgenommen. Das aus diesen bestimmte, gemittelte Rauschspannungsspektrum ist in der Abbildung 5.5 blau dargestellt. Des Weiteren wurde die hierfür nach (2.43) theoretisch zu erwartende Spektraldichte für die Werte $R = 1$ M Ω und $C_2 = 1$ nF gelb aufgetragen. Demnach lässt sich das gemessene thermische Spannungsrauschspektrum der RC₂-Parallelschaltung durch diese beschreiben und damit das Verstärkereigenrauschen, wie in Abschnitt 5.2 festgestellt, vernachlässigen. Nach (2.43) liegt für gegenüber der oberen Grenzfrequenz f_{OG} des RC₂-Gliedes kleine Frequenzen

$$f \ll \frac{1}{2\pi C_2 R} = \frac{1}{2\pi \tau_{\text{Rel}}} = f_{\text{OG}} \quad (5.31)$$

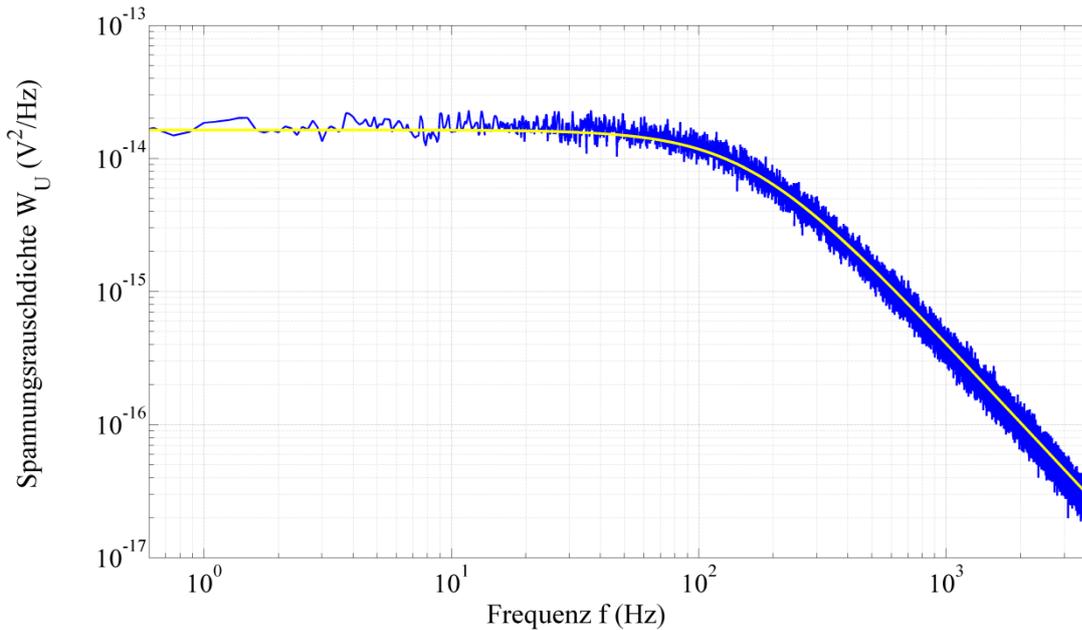


Abbildung 5.5 Gemessenes Spektrum (blau) der über das RC_2 -Glied abfallenden Rauschspannung $U_A(t)$ in Abwesenheit einer externen Spannungsquelle. Zum Vergleich ist die hierfür nach (2.43) theoretisch zu erwartende Spektraldichtefunktion gelb aufgetragen.

ein Plateau des Spektrums auf der Höhe der thermischen Spannungsschwankungen

$$W_U(f) \approx 4k_B T R \quad (5.32)$$

des ohmschen Widerstandes R vor [3]. In diesem Bereich, wo der Kondensator C_2 praktisch keinen Einfluss hat, zeigt sich das frequenzunabhängige Rauschen des Widerstandes (nach [3]). Für große Frequenzen

$$f \gg \frac{1}{2\pi C_2 R} = \frac{1}{2\pi \tau_{Rel}} = f_{OG} \quad (5.33)$$

fällt das Rauschspannungsspektrum dagegen nach (2.43) proportional zu $\frac{1}{f^2}$ ab. Diese Filterung der frequenzunabhängigen Fluktuationen des Widerstandes lässt sich auch damit erklären, dass man die RC_2 -Parallelschaltung bei der Beschreibung mithilfe einer eingepprägten Rauschspannungsquelle als einen auf die Rauschspannungsquelle wirkenden, aus dem rauschfreien Widerstand und dem Kondensator bestehenden Tiefpass ansehen kann: Das weiße Rauschen des Widerstandes wird durch das RC_2 -Glied so gefiltert, dass hohe Frequenzen im Rauschen der RC_2 -Parallelschaltung praktisch nicht mehr vorkommen [3].

In der nachfolgenden Abbildung 5.6 ist zusätzlich das Rauschspannungsspektrum von $U_A(t)$ im Falle einer nun anliegenden Sinusspannung $U_E(t)$ grün dargestellt. Hierbei betrug die Frequenz der das System treibenden Spannung $f_S = 75$ Hz. Für die Realisierung eines kleinen Systems wurde nach (5.24) eine mittlere Leistung $\langle P_{inj}(t) \rangle = 43 k_B T/s$ in das RC_2 -Glied injiziert. Zur ausführlichen Untersuchung dieses so erzeugten, zeitabhängigen Nichtgleichgewichtszustandes wurden für die Spannung $U_A(t)$ statt 20 nun 1000 Messdateien mit je einer Länge von $2 \cdot 10^5$ Abtastpunkten aufgenommen. Darüber gemittelt ergibt sich ein nun kaum noch verrauschtes, stark geglättetes Spektrum. In diesem ist

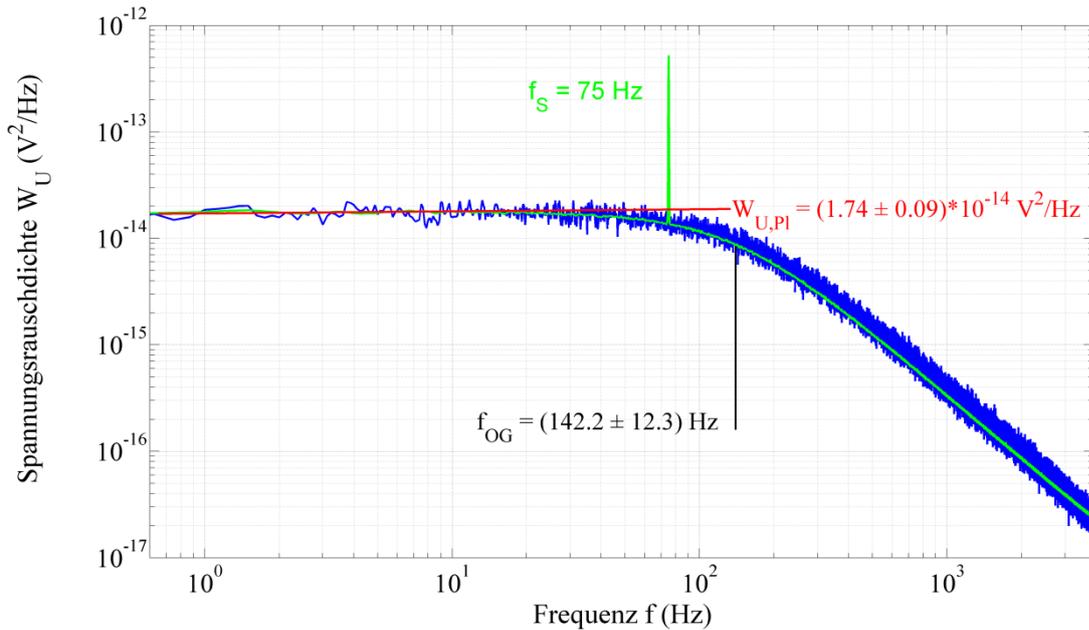


Abbildung 5.6 Gemessene Spektren der über den RC₂-Parallelschaltkreis abfallenden, verrauschten Spannung $U_A(t)$ in Abwesenheit (blau) und bei Anliegen (grün) einer treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ mit der Frequenz $f_S = 75$ Hz. Hieraus lässt sich als Höhe des sich bis ca. zur Frequenz $f = 30$ Hz erstreckenden Bereiches des Plateaus $W_{U,pl} = (1.74 \pm 0.09) \cdot 10^{-14} \frac{V^2}{Hz}$ und $f_{OG} = (142.2 \pm 12.3)$ Hz als obere Grenzfrequenz des RC₂-Gliedes ablesen.

für die Frequenz $f = 75$ Hz ein Peak zu sehen, da der stark fluktuierenden Spannung $U_A(t)$ nun eine Sinusspannung dieser Frequenz überlagert ist. Für den Fall des thermischen Gleichgewichtes und für den des durch Anlegen einer Spannung $U_A(t)$ verursachten Nichtgleichgewichtszustandes stimmen beide Spektren bis auf den Peak an der Stelle der Signalfrequenz sowohl im Verlauf als auch in der Höhe überein. Somit wird durch das Anlegen einer externen Spannung bzw. durch die Injizierung einer Energie kein zusätzliches Rauschen erzeugt. Demzufolge kann zum einen, wie in Abschnitt 5.2 geschrieben, der Einfluss des thermischen Rauschens des Generators und auch das in Kapitel 3 erwähnte, bei Stromfluss auftretende Schrot-Rauschen aufgrund der nur sehr kleinen Amplitude der treibenden Spannung $U_E(t)$ in der Tat vernachlässigt werden. Zum anderen stimmt das Vorliegen eines im Nichtgleichgewicht unverändert gegenüber dem thermischen Gleichgewichtszustand gleich bleibenden Rauschspannungsspektrums mit der in Abschnitt 2.6 getroffenen Annahme, dass die thermischen Fluktuationen eines Systems beim Übergang in einen Nichtgleichgewichtszustand ihre Form beibehalten, überein. Mithilfe des im Fall der periodisch getriebenen Schaltung erhaltenen, stark geglätteten Rauschspannungsspektrums lässt sich die Höhe des Plateaus und die obere Grenzfrequenz f_{OG} der RC₂-Schaltung nun genau bestimmen: Mittelt man über den sich bis ca. zur Frequenz $f = 30$ Hz erstreckenden Bereich des Plateaus, erhält man folgenden, als rote Linie eingezeichneten Wert

$$W_{U,pl} = (1.74 \pm 0.09) \cdot 10^{-14} \frac{V^2}{Hz} \quad (5.34)$$

für die Höhe des thermischen Spannungsrauschspektrums. Theoretisch ist für diese nach (2.37) mit

$$R = (1.000 \pm 0.001) M\Omega$$

folgender Wert

$$W_U = (1.639 \pm 0.006) \cdot 10^{-14} \frac{\text{V}^2}{\text{Hz}} \quad (5.35)$$

zu erwarten. Da die Fehlergrenzen der Intervalle (5.34) und (5.35) sehr dicht beieinander liegen, werden somit auch im Falle einer injizierten Energie im Plateau-Bereich des Spektrums in der Tat ausschließlich die thermischen Spannungsfluktuationen des Widerstandes R gemessen. Für das geglättete Spektrum lässt sich desweiteren für die obere Grenzfrequenz des RC_2 -Kreises der Wert

$$f_{OG} = (142.2 \pm 12.3) \text{ Hz} \quad (5.36)$$

ablesen. Für jene Frequenz ist das Spektrum auf die Hälfte seines Plateau-Wertes (5.34) abgefallen. Theoretisch sollte sich mit $C_2 = (1.00 \pm 0.03) \text{ nF}$ folgender Wert

$$f_{OG} = f_{Rel} = \frac{1}{2\pi RC_2} = \frac{1}{2\pi \tau_{Rel}} = (159 \pm 5) \text{ Hz} \quad (5.37)$$

für die obere Grenzfrequenz f_{OG} bzw. die Relaxationsfrequenz f_{Rel} des RC_2 -Gliedes ergeben. Es liegt eine Überlappung der Intervalle (5.36) und (5.37) vor.

Ist, wie in dem vorliegenden Fall mit

$$f_S = 75 \text{ Hz} < f_{Rel} \quad (5.38)$$

die Frequenz f_S der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ kleiner als die Relaxationsfrequenz f_{Rel} des Systems, kann dieses zu jedem Zeitpunkt in den momentanen, durch den jeweiligen Wert des Kontrollparameters $\lambda(t)$ charakterisierten, stationären Zustand relaxieren. Dazu kann man sich das Sinussignal der Spannung $U_E(t)$ in ausreichend kleine Intervalle t_i unterteilt vorstellen, so dass in diesen der jeweilige Wert der Spannung bzw. des Kontrollparameters $U_E(t_i) = \lambda(t_i)$ angenähert als konstant angesehen werden kann. An jeden Sprung des Parameters von $\lambda(t_{i-1})$ zu $\lambda(t_i)$ schliesst sich ein Zeitintervall t_i an, in dem der Wert des Parameters $\lambda(t_i)$ konstant bleibt. Für das Vorliegen von (5.38) schafft es das System, nach jeder erfolgter Änderung des Parameters von $\lambda(t_{i-1})$ zu $\lambda(t_i)$ innerhalb des Zeitintervalles t_i , also in der Zeit, in der der Parameter $\lambda(t_i)$ konstant bleibt, zu relaxieren. Somit kann sich ein entsprechender, durch $\lambda(t_i)$ charakterisierter stationärer Zustand des Systems einstellen, bevor der nächste Sprung des Kontrollparameters auf $\lambda(t_{i+1})$ erfolgt und das System damit wieder aus dem stationären Zustand getrieben wird. Konkret für das RC_2 -Glied bedeutet dies, dass der Kondensator C_2 es nach jedem erfolgten Sprung der Spannung von $U_E(t_{i-1})$ zu $U_E(t_i)$ schafft, sich auf den vollen Wert der anliegenden Spannung $U_E(t_i)$ aufzuladen, bevor sich diese wieder ändert auf $U_E(t_{i+1})$. Somit kann das System nach jedem erfolgten Spannungssprung und der damit verbundenen Auf- bzw. Entladung des Kondensators C_2 in den stationären Zustand übergehen. Für (5.38) lässt sich der zeitabhängige Nichtgleichgewichtszustand der sinusgetriebenen Schaltung also in zwei Phasen einteilen: während des λ -Sprunges und vor der eintretenden Relaxation des Systems befindet sich der RC_2 -Kreis in einem zeitabhängigen Zustand. Sowohl über den Widerstand R als auch über den Kondensator C_2 fließt ein Strom, mit dessen Auf- bzw. Entladung eine Erhöhung bzw. eine Abnahme der potentiellen und damit der inneren Energie des Systems verbunden ist. Nach erfolgter Relaxation ist das System in einem stationären Zustand übergegangen, in welchem der mittlere gesamte Strom über den Widerstand R fließt, da der Kondensator C_2 nun sperrt. Die innere Energie des Systems bleibt nun im Mittel konstant und damit wird nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (2.56) die ganze injizierte Arbeit im Mittel über den Widerstand R in Wärme umgewandelt.

Zur Beantwortung der Frage, ob die thermischen Schwankungen der Ausgangsspannung $U_A(t)$ des mittels der Frequenz $f_S = 75 \text{ Hz}$ moderat in den Nichtgleichgewichtszustand getriebenen Systems

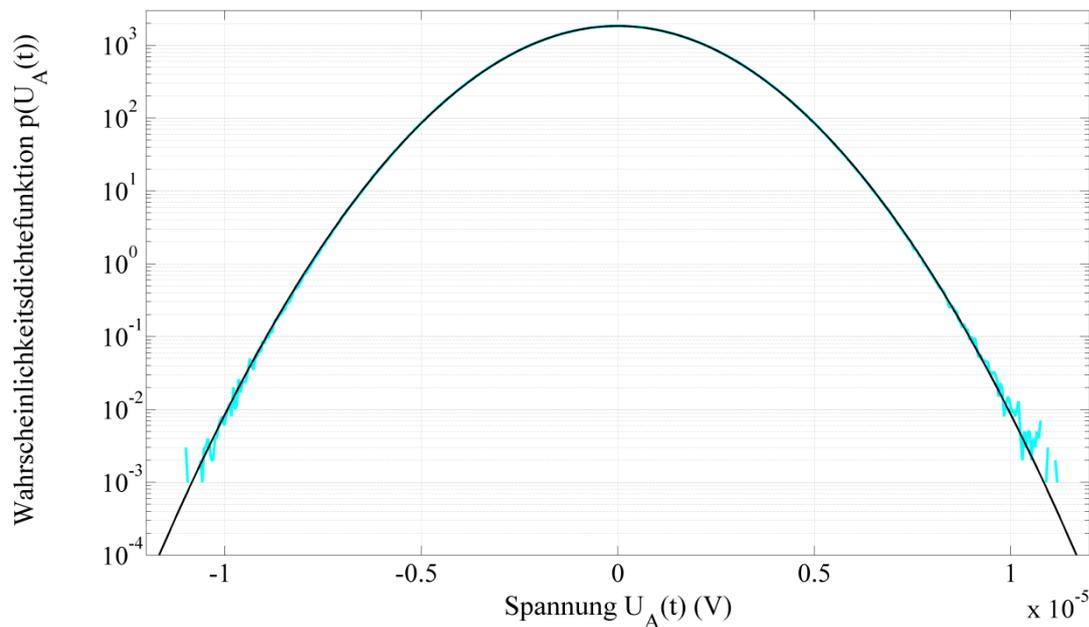


Abbildung 5.7 Histogramm der verrauschten Spannung $U_A(t)$ am Ausgang der mit $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.39) als schwarze Linie dargestellt.

gaußverteilt sind, wurde für jede der für diese Spannung aufgenommenen 1000 Messdateien ein Histogramm erstellt und für die Abbildung 5.7 über alle Histogramme gemittelt. Zum Vergleich wurde auf der Grundlage der erfassten Messdaten die Varianz $\sigma_{U_A}^2$ der Spannung $U_A(t)$ berechnet und die sich damit ergebende Gaußfunktion

$$f(U_A(t)) = 1839 e^{-\frac{U_A^2(t)}{2\sigma_{U_A}^2}} \quad (5.39)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des gemessenen Histogramms angepassten Vorfaktors zusätzlich schwarz aufgetragen. Demnach liegt für die Fluktuationen der Spannung $U_A(t)$ eindeutig eine Normalverteilung vor. Dies impliziert, dass das thermische Spannungsrauschen des ohmschen Widerstandes R auch für den vorliegenden Nichtgleichgewichtszustand, wie in [28] bzw. in Abschnitt 2.6 vorausgesetzt wird, gaußverteilt ist.

5.7 Überprüfung der Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle des moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltkreises

Anschließend wurde nun nach (5.30) für eine gegebene Pfadlänge τ die trajektorienabhängige Entropieänderung Δs des RC_2 -Gliedes bzw. des Systems bestimmt. In der Abbildung 5.8 ist das ermittelte Histogramm von Δs für die Trajektorienlänge $\tau = T_S$ der durch den Widerstand fließenden Ladung $q(t)$ dargestellt. Für diese Pfadlänge startet und endet das mittels der Frequenz $f_S = 75$ Hz moderat getriebene System mit $p_\tau(q) = p_0(q)$ in der gleichen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ladung, womit nach (2.65) die Größe Δs einen Mittelwert von Null haben sollte. Das erhaltene Histogramm ist symmetrisch exponentiell verteilt mit einer Spitze beim Nullpunkt und weist somit in der Tat einen

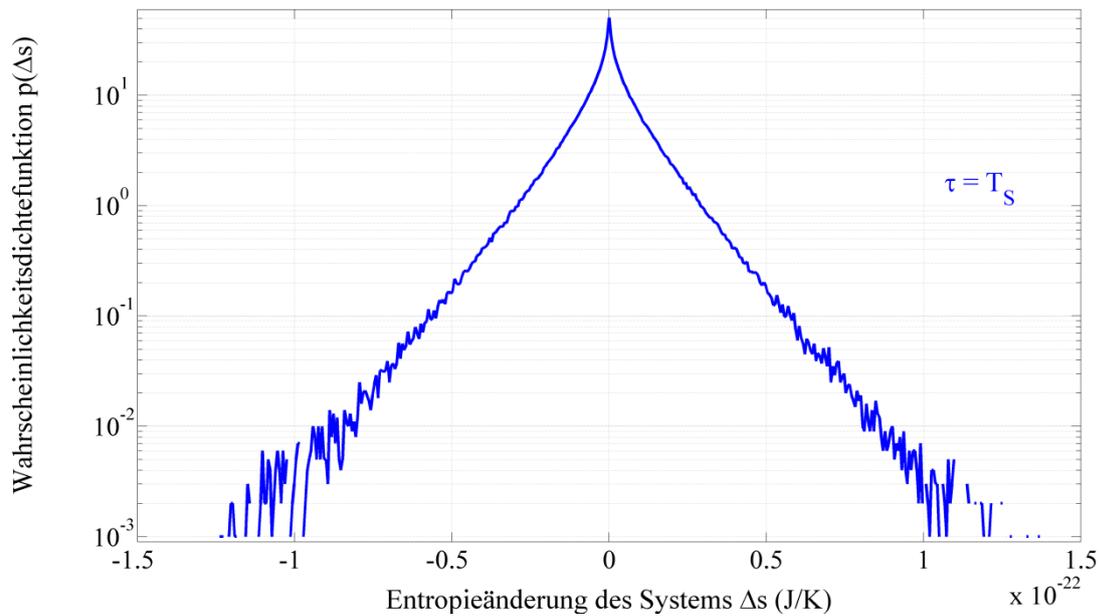


Abbildung 5.8 Histogramm der Entropieänderung Δs des mit $f_s = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Kreises für Trajektorien der Länge $\tau = T_S$ der durch den Widerstand R fließenden Ladung $q(t)$

verschwindenden Mittelwert $\langle \Delta s \rangle = 0$ auf. Das der Berechnung von Δs zugrunde liegende, für die Dauer $\tau = T_S$ am Prozessende bestehende Histogramm der Ladung $p_\tau(q)$, welches dem zu Anfang des Prozesses vorliegenden Histogramm der Ladung $p_0(q)$ entspricht, ist in der Abbildung 5.9 gezeigt. Dieses ist auf den in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-15}$ C liegenden Mittelwert $\langle q(t = \tau) \rangle$ der Ladung normiert. Ergänzend wurde die für die vorliegende Varianz σ_q^2 der Ladung resultierende Funktion einer Gaußverteilung

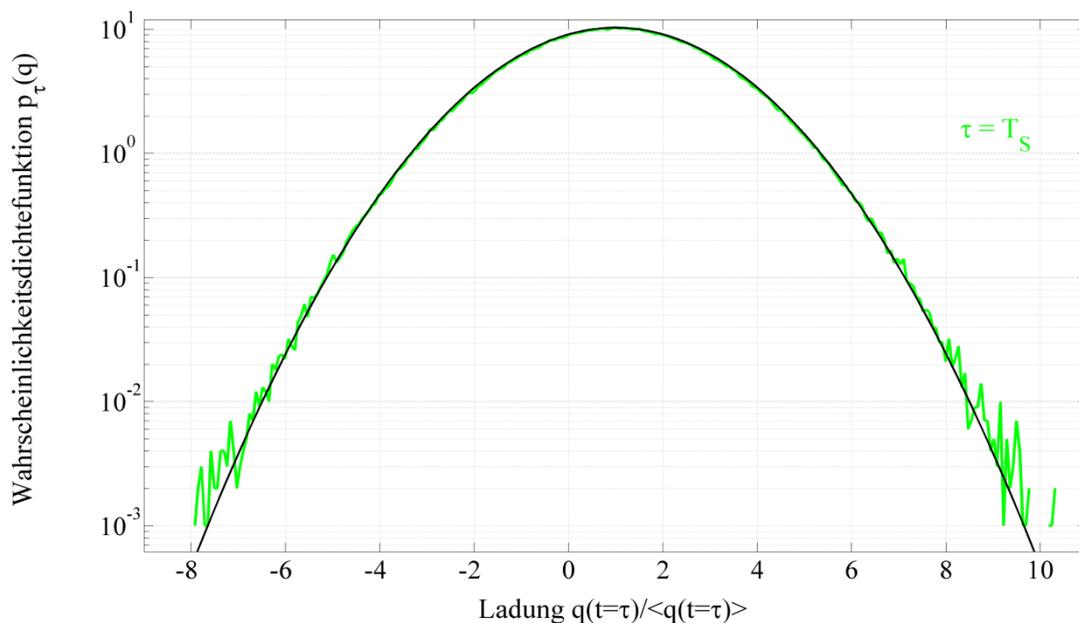


Abbildung 5.9 Das für die Dauer $\tau = T_S$ am Prozessende vorliegende, auf den Mittelwert $\langle q(t = \tau) \rangle$ normierte Histogramm der Ladung $p_\tau(q)$, welches dem zu Anfang des Prozesses vorliegenden Histogramm der Ladung $p_0(q)$ entspricht. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.40) als schwarze Linie wiedergegeben.

$$f(q(t)) = 10.31 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{q(t)-1}{\sigma_q} \right)^2} \quad (5.40)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des Histogramms angepassten Vorfaktors schwarz aufgetragen. Demnach liegt für die thermischen Fluktuationen der Ladung eine Gaußverteilung vor, wie es nach (5.20) mit nun $U_E = U_E^{\max}$ zu erwarten ist, da die Schwankungen der Ausgangsspannung $U_A(t)$ gemäß der Abbildung 5.7 gaußverteilt sind.

Daran anknüpfend sind nun zusätzlich in der Abbildung 5.10 die für die Prozesszeiten

$$\tau = 0.5 T_S ; 0.75 T_S ; 1.25 T_S \quad (5.41)$$

am jeweiligen Prozessende vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_\tau(q)$ der Ladung dargestellt. Hierbei ergibt sich, dass die für die Prozessdauer $\tau = 0.5 T_S$ am Prozessende vorliegende Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_\tau(q)$ der für die Dauer $\tau = T_S$ am Prozessende bzw. der zu Anfang des Prozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ladung entspricht. Dagegen weichen die für die Prozesszeiten $\tau = 0.75 T_S$ und $\tau = 1.25 T_S$ am Ende des jeweiligen Prozesses vorliegenden, sich nur minimal voneinander unterscheidenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen stark von der für $\tau = T_S$ bzw. $\tau = 0.5 T_S$ am Prozessende bzw. der zu Beginn des Prozesses vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(q)$ der Ladung ab.

Betrachtet man darauf aufbauend in der Abbildung 5.11 nun die für alle untersuchten Prozesszeiten (5.22) ermittelten Histogramme der Entropieänderung des Systems Δs , ergibt sich nicht nur für die Trajektorienlängen $\tau = 0.5 T_S$ bzw. $\tau = 1.5 T_S$, für die am Prozessende die gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ladung wie zu Beginn des Prozesses vorliegt, sondern auch für die Pfadlängen $\tau = 1.25 T_S$ und $\tau = 0.75 T_S$ bzw. $\tau = 1.75 T_S$, deren Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen am Prozessende sich von der zu Prozessbeginn vorliegenden Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_0(q)$ der Ladung unterscheiden, dieselbe Form der Histogramme wie für die Pfadlänge $\tau = T_S$. Somit resultiert ein von τ unabhängiges Histogramm der Entropieproduktion Δs des RC_2 -Gliedes und damit verbunden auch für die Pfadlängen $\tau = 1.25 T_S$ und $\tau = 0.75 T_S$ bzw. $\tau = 1.75 T_S$ mit $p_\tau(q) \neq p_0(q)$ ein ver-

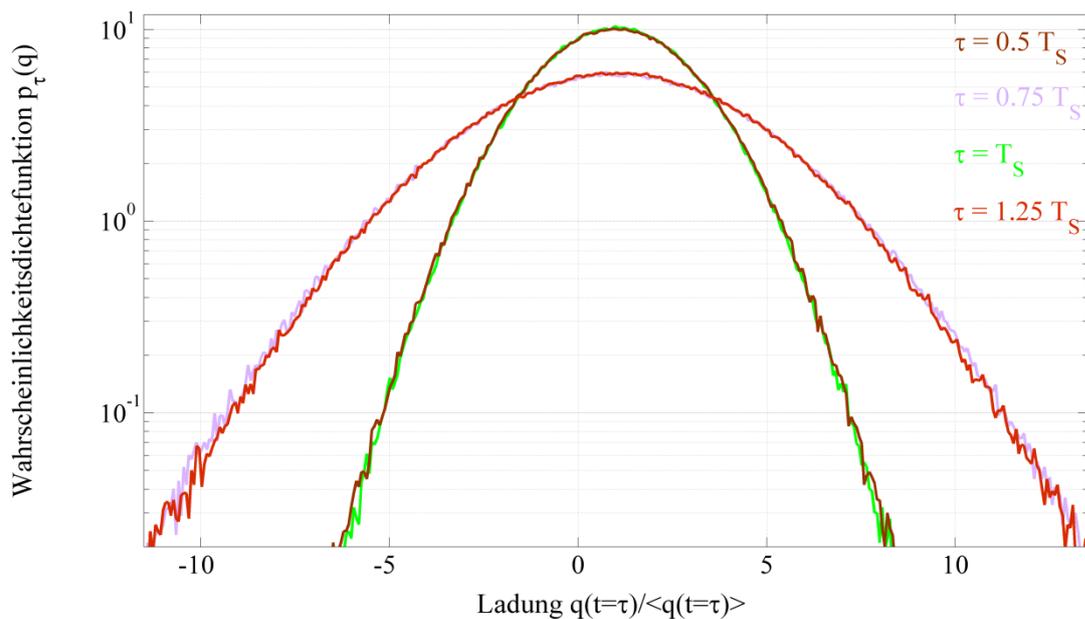


Abbildung 5.10 Die für die Prozesszeiten (5.41) am jeweiligen Prozessende vorliegenden, auf den Mittelwert $\langle q(t = \tau) \rangle$ normierten Histogramme der Ladung $p_\tau(q)$

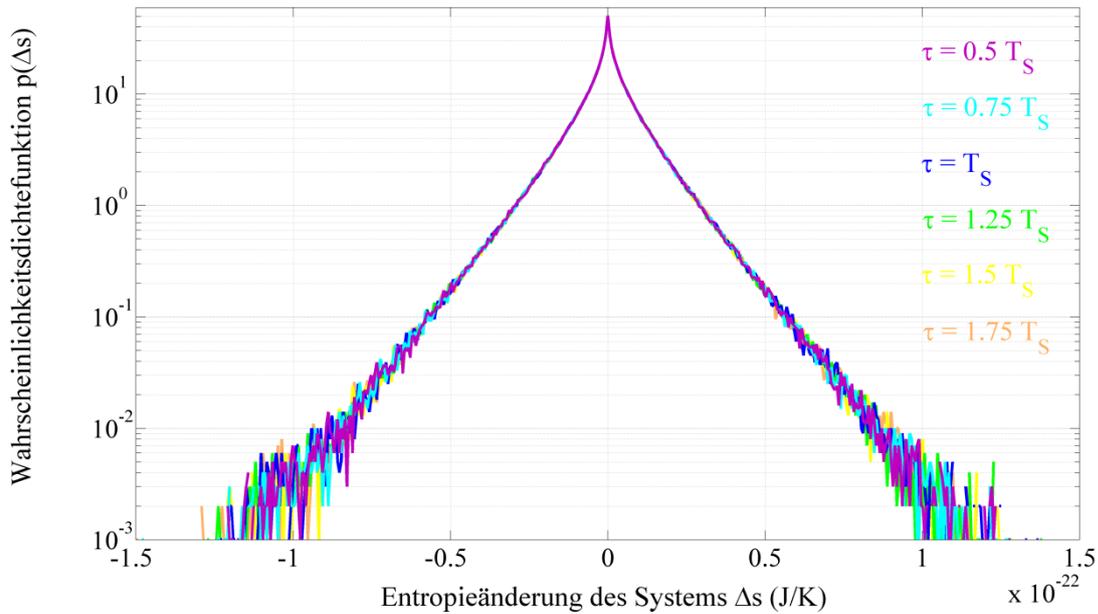


Abbildung 5.11 Histogramme der Entropieproduktion Δs der mit $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung für die Trajektorienlängen (5.22)

schwindender Mittelwert $\langle \Delta s \rangle = 0$.

Daran anknüpfend wird nun die Entropieänderung $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ des aus dem RC_2 -Parallelkreis und der umgebenden Luft als Wärmereservoir bestehenden Gesamtsystems entlang einer gegebenen stochastischen Trajektorie betrachtet und nach (5.28) berechnet. Demgemäß resultiert für die Prozessdauer $\tau = 0.5 T_S$ das in der Abbildung 5.12 wiedergegebene, auf den Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierte Histogramm der Gesamtentropieänderung. Hierbei ergeben sich für die ausgewerteten fluktuierenden Trajektorien der gegebenen Länge aufgrund des großen Einflusses der thermischen Fluktuationen stark um den positiven Mittelwert

$$\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

streuende Werte Δs_{tot} und damit eine breite Standardabweichung $\sigma_{\Delta s_{\text{tot}}}(\tau)$ des Histogrammes. Damit verbunden treten für den betrachteten dissipativen Prozess auch negative Werte der totalen Entropieproduktion Δs_{tot} auf. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher, mit einer Entropieabnahme verbundenen Trajektorien ist für die gegebene Prozessdauer $\tau = 0.5 T_S$ vergleichbar groß zu der für das Auftreten entropieerzeugender Pfade. Zusätzlich wurde die sich für die vorliegende Varianz $\sigma_{\Delta s_{\text{tot}}}^2(\tau)$ der totalen Entropieänderung ergebende Gaußfunktion

$$f(\Delta s_{\text{tot}}(\tau)) = 12.88 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta s_{\text{tot}}(\tau) - \langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle}{\sigma_{\Delta s_{\text{tot}}(\tau)}} \right)^2} \quad (5.42)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des Histogramms angepassten Vorfaktors schwarz eingefügt. Demnach sind für die gewählte Frequenz $f_S = 75$ Hz der treibenden Spannung $U_E(t)$ die thermischen Fluktuationen der gesamten Entropieproduktion für $\tau = 0.5 T_S$ und damit auch für alle größeren Pfadlängen normalverteilt. Dies stimmt mit [63, 64, 65] überein, wonach für eine ausreichend langsame Treibung des Systems bzw. für $T_S \gg \tau$ die Verteilung $p(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ von Anfang an auch für kurze Trajektorien gaußverteilt ist. Jedoch kommt es hierbei, wie man der Abbildung 5.12 entnehmen kann, zu unvermeidlichen Abweichungen der sehr stark von dem Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ differierenden Ereignis-

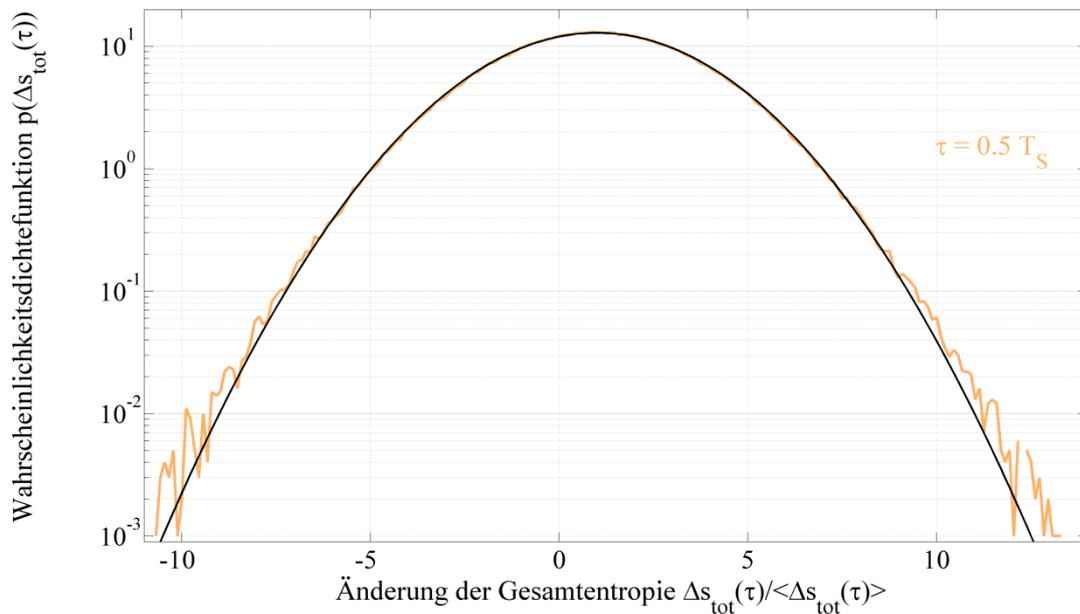


Abbildung 5.12 Das für Trajektorien der Länge $\tau = 0.5 T_S$ resultierende, auf den Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierte Histogramm der Entropieänderung $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ des aus dem RC₂-Kreis und dem umgebenden Wärmereservoir bestehenden Gesamtsystems. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.42) als schwarze Linie aufgetragen.

nisse Δs_{tot} von der idealen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer Gaußverteilung (5.42), da diese trotz der großen aufgenommenen Datenmenge nur selten auftreten.

In der Abbildung 5.13 sind nun für alle betrachteten Pfadlängen (5.22) die auf den jeweiligen Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierten Histogramme der totalen Entropieänderung $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ gezeigt. Mit zunehmender Integrationszeit τ nimmt der Einfluss der thermischen Fluktuationen und damit die Streuung der Werte Δs_{tot} um den Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ bzw. der Breitenparameter der Histogramme ab, womit bei einer gleichen Anzahl von Daten eine Erhöhung der Histogramme verbunden ist. Dies impliziert,

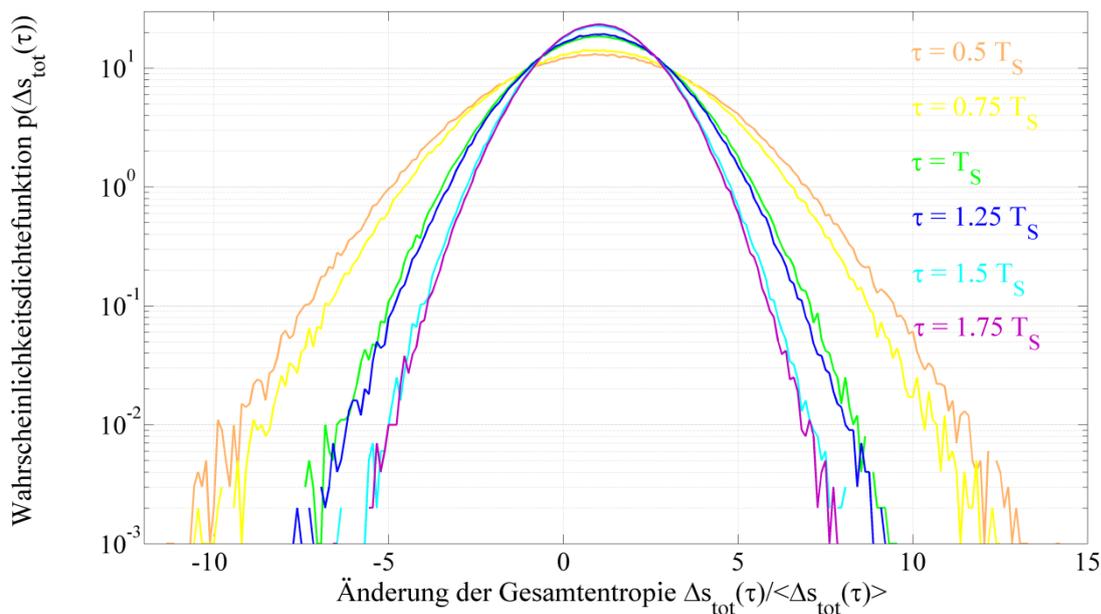


Abbildung 5.13 Die für die Trajektorienlängen (5.22) jeweils resultierenden, auf den zugehörigen Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierten Histogramme der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$

τ	$\langle \exp(-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B) \rangle$
$0.5 T_S$	1.011 ± 0.048
$0.75 T_S$	1.021 ± 0.048
$1 T_S$	1.018 ± 0.048
$1.25 T_S$	1.027 ± 0.048
$1.5 T_S$	1.025 ± 0.048
$1.75 T_S$	1.035 ± 0.049

Tabelle 5.2 Die für die Trajektorienlängen (5.22) jeweils resultierenden Mittelwerte $\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B} \rangle$ im Falle der mit $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung

dass mit zunehmender Prozessdauer τ das Auftreten eines negativen Wertes für die gesamte Entropieproduktion entlang der Trajektorie unwahrscheinlicher wird.

An diese Vorbetrachtungen anknüpfend wird nun untersucht, ob das in Abschnitt 2.6 ganz allgemein hergeleitete integrale Fluktuationstheorem (2.85) für die Entropieänderung $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ des aus dem mittels der Frequenz $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Glied und der umgebenden Luft bestehenden Gesamtsystems gilt. Hierzu wurde für die untersuchten Pfadlängen (5.22) jeweils über alle auftretenden Werte $e^{-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B}$ gemittelt. In der Tabelle 5.2 sind die erhaltenen Mittelwerte in Abhängigkeit von der Prozessdauer τ aufgeführt. Diese stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im Falle der Gültigkeit von (2.85) zu erwartenden Wert von 1 überein. Somit ist die integrale Fluktuationsrelation für die totale Entropieproduktion im Falle des moderat getriebenen Systems für alle betrachteten Trajektorienlängen (5.22) und damit nicht nur für $\tau = T_S$, sondern auch für Pfadlängen τ als Bruchteile der treibenden Periode T_S erfüllt. Dies stimmt mit der in [28] bzw. in Abschnitt 2.6 gemachten Aussage, dass das Theorem (2.85) für beliebige Trajektorienlängen τ gelte, überein.

5.8 Überprüfung der Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle der stark getriebenen RC_2 -Parallelschaltung

An dieser Stelle wurde zur Untersuchung der Frage, ob das integrale Fluktuationstheorem (2.85) auch im Falle des stark getriebenen RC_2 -Gliedes gilt, die Frequenz der treibenden Spannung $U_E(t)$ auf $f_S = 1$ kHz erhöht. Damit verbunden wurde nach (5.24) eine mittlere Leistung $\langle P_{\text{inj}}(t) \rangle = 49 k_B T/s$ in die RC_2 -Parallelschaltung injiziert. Da das System nun mit einer Frequenz

$$f_S = 1 \text{ kHz} > f_{\text{Rel}} \quad (5.43)$$

getrieben wird, schafft es dieses nicht mehr, nach einer erfolgten Änderung des Kontrollparameters von $\lambda(t_{i-1})$ zu $\lambda(t_i)$ innerhalb des Zeitintervalles t_i , also in der Zeit, in der der Parameter $\lambda(t_i)$ konstant bleibt, zu relaxieren. Somit kann sich zu keinem Zeitpunkt mehr ein durch den jeweiligen Wert des Kontrollparameters $\lambda(t_i)$ charakterisierter stationärer Zustand des Systems einstellen, womit für dieses während der Treibung nun ein durchgängig zeitabhängiger Nichtgleichgewichtszustand vorliegt. Konkret für das RC_2 -Glied bedeutet dies, dass der Kondensator C_2 es nach einem erfolgten Spannungssprung von $U_E(t_{i-1})$ zu $U_E(t_i)$ nicht mehr schafft, sich auf den vollen Wert der anliegenden Spannung $U_E(t_i)$ aufzuladen, bevor sich diese wieder ändert auf $U_E(t_{i+1})$. Somit schafft es der Kondensator zu keinem Zeitpunkt mehr, den Strom zu sperren, womit nun während des ganzen Prozesses ein Strom über diesen fließt. Damit verbunden findet eine kontinuierliche, mit der Auf- bzw.

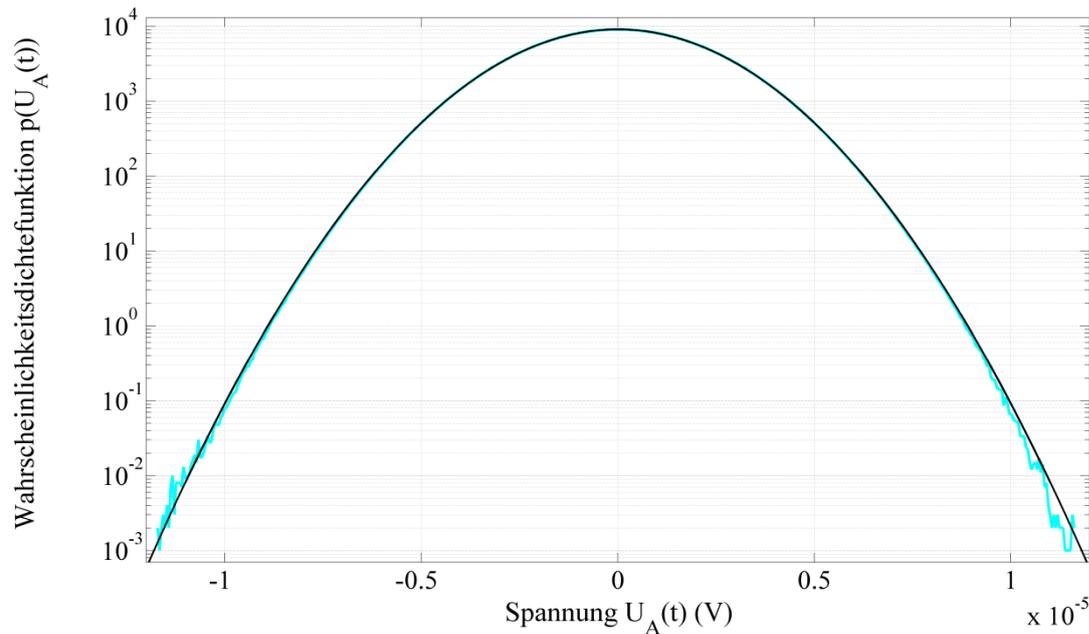


Abbildung 5.14 Histogramm der fluktuierenden Spannung $U_A(t)$ am Ausgang des mit $f_S = 1$ kHz stark getriebenen RC_2 -Parallelschaltkreises. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.44) als schwarze Linie aufgetragen.

Entladung des Kondensators C_2 verbundene Erhöhung bzw. Erniedrigung der inneren Energie des RC_2 -Parallelschaltkreises statt.

Für das nun stark in den Nichtgleichgewichtszustand getriebene System ist in der Abbildung 5.14 das Histogramm der verrauschten Sinusspannung $U_A(t)$ dargestellt. Zudem wurde die für die vorliegende Varianz $\sigma_{U_A}^2$ der Spannung resultierende Funktion einer Gaußverteilung

$$f(U_A(t)) = 9031 e^{-\frac{U_A^2(t)}{2\sigma_{U_A}^2}} \quad (5.44)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des gemessenen Histogramms angepassten Vorfaktors schwarz aufgetragen. Demgemäß liegt für die Schwankungen der Spannung $U_A(t)$ eine Normalverteilung vor. Dies impliziert, dass das thermische Spannungsrauschen des ohmschen Widerstandes R für den nun vorliegenden Nichtgleichgewichtszustand des mit $f_S = 1$ kHz stark getriebenen RC_2 -Kreises weiterhin gaußverteilt bleibt. Zur Überprüfung, ob die integrale Fluktuationsbeziehung (2.85) der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$ gilt, wurde für die betrachteten Prozesszeiten (5.22) jeweils über alle auftretenden Werte $e^{-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B}$ gemittelt. In der Tabelle 5.3 sind die erhaltenen Mittelwerte in Abhängigkeit

τ	$\langle \exp(-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B) \rangle$
$0.5 T_S$	1.019 ± 0.048
$0.75 T_S$	1.014 ± 0.048
$1 T_S$	1.030 ± 0.048
$1.25 T_S$	1.027 ± 0.048
$1.5 T_S$	1.042 ± 0.049
$1.75 T_S$	1.038 ± 0.049

Tabelle 5.3 Die für die Trajektorienlängen (5.22) sich jeweils ergebenden Mittelwerte $\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}(\tau)/k_B} \rangle$ im Falle des mit $f_S = 1$ kHz stark getriebenen RC_2 -Parallelschaltkreises

von der Prozessdauer τ aufgelistet. Diese stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im Falle der Gültigkeit von (2.85) zu erwartenden Wert von 1 überein. Somit ist das integrale Fluktuationstheorem für die Gesamtentropieänderung auch für die mittels der Signalfrequenz $f_S = 1$ kHz nun stark getriebene RC_2 -Parallelschaltung erfüllt und gilt wiederum für alle untersuchten Trajektorienlängen (5.22). Dies bestätigt die in [28] bzw. in Abschnitt 2.6 postulierte Universalität der integralen Fluktuationsrelation (2.85) und dass nach einer erfolgten Änderung des Kontrollparameters $\lambda(t)$ bzw. der Spannung $U_E(t)$ für deren Gültigkeit keine sich anschließende Relaxation des Systems in einen stationären Zustand erforderlich ist.

5.9 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion im Falle des moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltkreises

Auf die nachgewiesene Gültigkeit der integralen Fluktuationsbeziehung (2.85) aufbauend wird für das moderat getriebene RC_2 -Glied nun das im Abschnitt 2.7 hergeleitete detaillierte Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion (2.96) untersucht. Da das mittels der Frequenz $f_S = 75$ Hz getriebene System zu jedem Zeitpunkt in den momentanen, durch den jeweiligen Wert des Kontrollparameters $\lambda(t) = U_E(t)$ charakterisierten stationären Zustand relaxieren kann, ist hierfür für eine Umkehrung eines gegebenen Protokolles zu erwarten, dass die am Ende des Rückwärtsprozesses vorliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(\tilde{q})$ der zu Beginn des Vorwärtsprozesses bestehenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(q)$

$$p_0(\tilde{q}) = p_0(q) \quad (5.45)$$

entspricht. Somit sollte sich für ein gegenüber der Umkehrung symmetrisches Protokoll (5.21) ein zum Vorwärtsprozess identischer, in der gleichen Wahrscheinlichkeitsverteilung beginnender und endender Rückwärtsprozess ergeben und im Falle des Auftretens einer zur Vorwärtstrajektorie umgekehrten Trajektorie

$$p_0(\tilde{q}_\tau) = p_0(q_0) \quad (5.46)$$

erfüllt sein und damit (2.90) gelten. Aufgrund der zu erwartenden Ununterscheidbarkeit des Umkehr- und des Vorwärtsprozesses sollte desweiteren (2.95) erfüllt sein und demzufolge für die Pfadlängen (5.21) bzw. für die im Folgenden betrachtete Prozessdauer $\tau = T_S$ das detaillierte Fluktuationstheorem (2.96) gültig sein. Zur Überprüfung von dessen Gültigkeit wurde auf der Grundlage des für die Prozessdauer $\tau = T_S$ in der Abbildung 5.13 gezeigten, gaußverteilten Histogrammes die sich aus (2.96) unter Hinzunahme der Boltzmann-Konstanten k_B ergebende, auf den Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierte Symmetriefunktion

$$S(\Delta s_{\text{tot}}(\tau)) = \frac{k_B}{\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle} \ln \frac{p(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))}{p(-\Delta s_{\text{tot}}(\tau))}, \quad (5.47)$$

welche die Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ um den Nullpunkt herum beschreibt, berechnet. Dazu wurde vom Nullpunkt ausgehend Punkt für Punkt die Wahrscheinlichkeit $p(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ für das Auftreten eines bestimmten positiven Wertes Δs_{tot} ins Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit $p(-\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ für das Auftreten des entsprechenden negativen Wertes von Δs_{tot} gesetzt. Die nachfolgende Abbildung 5.15 zeigt die so erhaltene Symmetriefunktion $S(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$. Hierbei kommt es

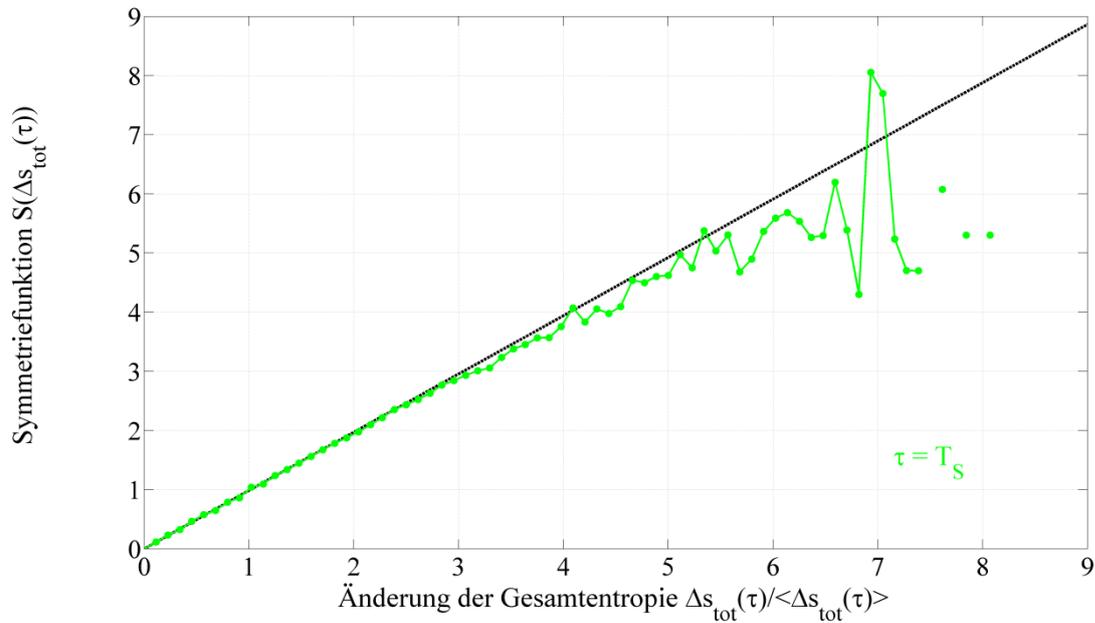


Abbildung 5.15 Die für die Prozessdauer $\tau = T_S$ sich ergebende, auf den Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierte Symmetriefunktion (5.47) der totalen Entropieproduktion $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$. Zur Ermittlung des Anstieges wurde hierbei nur der lineare Bereich der Symmetriefunktion angefitet und die erhaltene Regressionsgerade zusätzlich (schwarz) dargestellt.

im Bereich der größeren Werte bzw. der stark von dem Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ differierenden Ereignisse Δs_{tot} aufgrund ihres nur seltenen Auftretens zu Abweichungen von der für eine sich aus einer Gaußverteilung ergebenden Symmetriefunktion zu erwartenden Linearität. Infolgedessen wurde zur

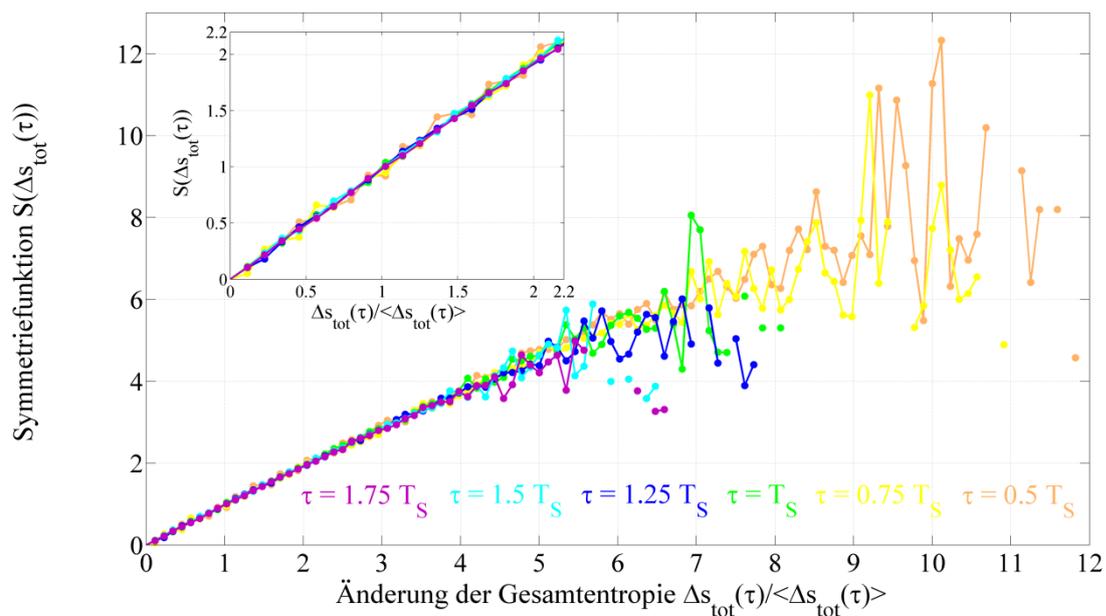


Abbildung 5.16 Die für die Pfadlängen (5.22) jeweils resultierenden, auf den zugehörigen Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normierten Symmetriefunktionen (5.47) der totalen Entropieänderung $\Delta s_{\text{tot}}(\tau)$. In dem Einschub ist nur der Bereich dargestellt, innerhalb dessen für die ermittelten Symmetriefunktionen noch keine durch einen Mangel an Ereignissen bedingte Abweichungen von der Linearität auftreten.

Bestimmung des Anstieges der ermittelten Symmetriefunktion $S(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ nur deren linearer Bereich angefüttet. Demnach ergibt sich für diese der Anstieg

$$\alpha_{\Delta s_{\text{tot}}} = 0.985 \pm 0.007.$$

Jener stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im Falle der Gültigkeit von (2.96) zu erwartenden Wert des Anstieges von 1 überein. Somit ist für die Prozessdauer $\tau = T_S$ bzw. für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles die Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion experimentell nachgewiesen. Das impliziert, dass für die moderat getriebene RC_2 -Schaltung nach einer Protokollumkehrung in der Tat wieder die zu Anfang des Vorwärtsprozesses bestehende Wahrscheinlichkeitsverteilung vorliegt bzw. (5.45) erfüllt ist.

In der Abbildung 5.16 sind nun für alle betrachteten Pfadlängen (5.22) die dazugehörigen, nach (5.47) ermittelten Symmetriefunktionen $S(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ gezeigt, welche auf den jeweiligen Mittelwert $\langle \Delta s_{\text{tot}}(\tau) \rangle$ normiert sind. Hierbei nimmt mit zunehmender Trajektorienlänge τ der negative Wertebereich der schmaler werdenden Histogramme (siehe Abbildung 5.13) und damit der Wertebereich der Symmetriefunktionen ab. Der Einschub in der Abbildung 5.16 stellt nur den Bereich dar, innerhalb dessen für die betrachteten Symmetriefunktionen noch keine durch einen Mangel an Ereignissen bedingte Abweichungen von der Linearität auftreten. Man erkennt anhand der Abbildung 5.16, dass für alle untersuchten τ die jeweiligen Symmetriefunktionen übereinander liegen und somit deren Anstiege auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen, bei dem Wert 1 liegen. Die jeweiligen, innerhalb des linearen Bereiches mittels eines Fits genauer bestimmten Anstiege $\alpha_{\Delta s_{\text{tot}}}$ der Symmetriefunktionen $S(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ sind in der Tabelle 5.4 in Abhängigkeit von der Prozessdauer τ aufgeführt. Diese stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im Falle der Gültigkeit von (2.96) zu erwartenden Wert des Anstieges von 1 überein. Somit gilt das detaillierte Fluktuationstheorem für die totale Entropieproduktion für alle untersuchten Integrationszeiten τ (5.22) und damit auch für die Protokolle, die gegenüber einer Umkehrung nicht symmetrisch sind. Offensichtlich ist für dessen Gültigkeit die in [34] bzw. in Abschnitt 2.7 vorausgesetzte Umkehrsymmetrie des Protokolles bzw. ein zum Vorwärtsprotokoll identisches Rückwärtsprotokoll nicht erforderlich, da die entscheidende Bedingung (5.45) bzw. (2.90) auch für einen sich vom Vorwärtsprozess unterscheidenden Rückwärtsprozess erfüllt ist.

Des Weiteren impliziert die aufgewiesene Gültigkeit der Fluktuationsbeziehung (2.96) für (5.22), dass auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der totalen Entropieproduktion $p_R(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ eines nicht zum Vorwärtsprozess identischen Umkehrprozesses der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_F(\Delta s_{\text{tot}}(\tau))$ des Vorwärtsprozesses entspricht und damit (2.95) weiterhin erfüllt bleibt.

Zusammenfassend wurde somit gezeigt, dass die detaillierte Fluktuationsrelation (2.96) für die Gesamtentropieänderung für die vorliegende Frequenz $f_S = 75$ Hz der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ und damit für den Fall, dass der RC_2 -Parallelschaltkreis immer wieder in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann, nicht nur, wie in [34] bzw. in Abschnitt 2.7 geschrieben, für

τ	$\alpha_{\Delta s_{\text{tot}}}$
$0.5 T_S$	0.991 ± 0.049
$0.75 T_S$	0.992 ± 0.049
$1 T_S$	0.985 ± 0.048
$1.25 T_S$	0.983 ± 0.048
$1.5 T_S$	0.993 ± 0.049
$1.75 T_S$	0.984 ± 0.048

Tabelle 5.4 Die für die Pfadlängen (5.22) ermittelten Anstiege $\alpha_{\Delta s_{\text{tot}}}$ der jeweiligen Symmetriefunktionen im Falle des mit $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Gliedes

das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles gilt, sondern eine weitreichendere Gültigkeit hat. So gilt es auch für die untersuchten Protokolle, die keine Umkehrsymmetrie aufweisen bzw. für die Pfadlängen (5.22) mit $n \neq 4$. Somit ist zu erwarten, dass das detaillierte Fluktuationstheorem (2.96) im Falle einer zeitabhängigen, periodischen treibenden Kraft, sofern das getriebene System immer wieder in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann, für beliebige Protokolle und damit nicht nur für die Trajektorienlängen (2.98), sondern für beliebige τ gilt.

5.10 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit im Falle der moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung

Auf die nachgewiesene Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation (2.96) für die totale Entropieproduktion im Falle des mit der Signalfrequenz $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Gliedes aufbauend wird im Folgenden für letzteres das im Abschnitt 2.8 hergeleitete detaillierte Fluktuationstheorem (2.109) der Arbeit untersucht. Dazu wurde zunächst die entlang stochastischer Trajektorien der Länge $\tau = 0.5 T_S$ am System verrichtete Arbeit $W(\tau)$ nach (5.25) ermittelt und das in der Abbildung 5.17 wiedergegebene, auf den Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normierte Histogramm erstellt. Wie aus der Abbildung 5.17 ersichtlich ist, haben die thermischen Fluktuationen für diese gegebene kleine Trajektorienlänge einen großen Einfluss und führen zu stark um den positiven Mittelwert

$$\langle W(\tau) \rangle = (1.24 \pm 0.02) \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

streuenden Werten W und damit zu einer breiten Standardabweichung $\sigma_W(\tau)$ des Histogrammes. Damit verbunden treten für den betrachteten dissipativen Prozess auch negative Werte der Arbeit auf. Diese Wahrscheinlichkeit $p(-W(\tau))$, dass von dem System fluktuationsbedingt eine Arbeit geleistet wird, ist für die gegebene, kleine Prozessdauer $\tau = 0.5 T_S$ vergleichbar groß zu der mit der Injizierung einer Energie verbundenen Wahrscheinlichkeit $p(W(\tau))$ für das Auftreten positiver Werte für die Ar-

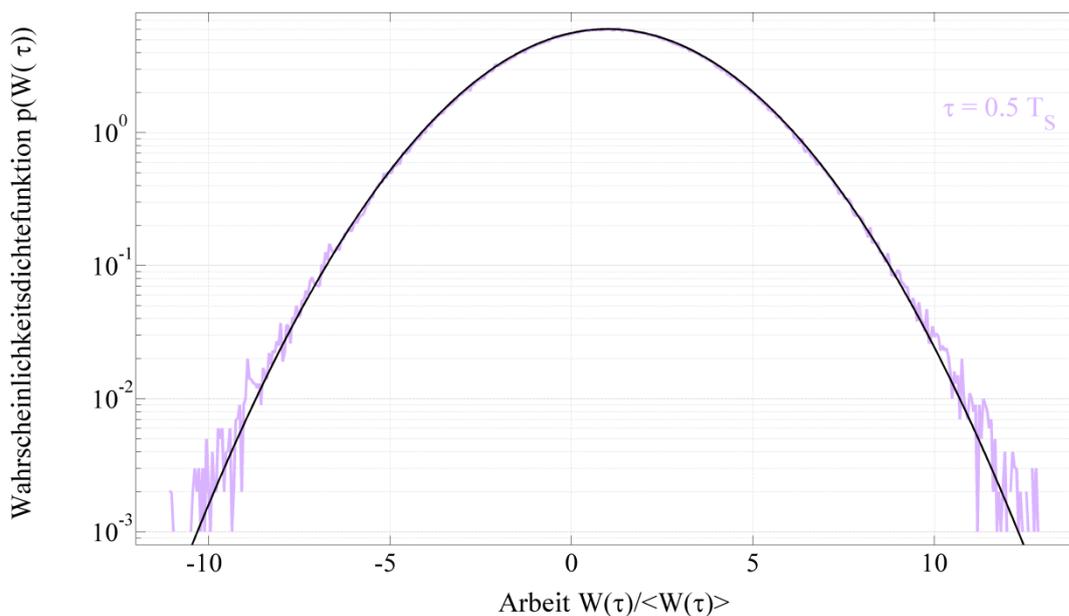


Abbildung 5.17 Auf den Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normiertes Histogramm der entlang stochastischer Trajektorien der Länge $\tau = 0.5 T_S$ am System verrichteten Arbeit $W(\tau)$. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.48) schwarz eingefügt.

beit. Zum Vergleich wurde die sich für die vorliegende Varianz $\sigma_W^2(\tau)$ der Arbeit ergebende Gaußfunktion

$$f(W(\tau)) = 6.0 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{W(\tau) - 1}{\sigma_W(\tau)} \right)^2} \quad (5.48)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des gemessenen Histogramms angepassten Vorfaktors in der Abbildung 5.17 schwarz dargestellt. Demnach sind die thermischen Fluktuationen der Arbeit für $\tau = 0.5 T_S$ und damit auch für alle größeren Pfadlängen normalverteilt. Dies ist in Übereinstimmung zu [25], wonach für die Größe der Arbeit in einem überdämpften, harmonischen System unabhängig von der Prozessgeschwindigkeit immer eine Gaußverteilung vorliegt.

In der Abbildung 5.18 sind nun auch die für die größeren Trajektorienlängen (5.22) mit $n > 2$ und zudem die für $\tau = 2 T_S$ resultierenden, auf den jeweiligen Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normierten Histogramme der Arbeit dargestellt. Mit zunehmender Integrationszeit τ verlieren die thermischen Fluktuationen an Einfluss und damit nimmt die Streuung der Werte W um den Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ bzw. der Breitenparameter $\sigma_W(\tau)$ der Histogramme ab, womit bei der gleichen Menge an Daten eine Erhöhung der Histogramme verbunden ist. Dies impliziert, dass mit zunehmender Trajektorienlänge τ die Wahrscheinlichkeit $p(-W(\tau))$ für das Auftreten eines negativen Wertes der Arbeit entlang einer Trajektorie aufgrund des kleiner werdenden Einflusses der thermischen Schwankungen abnimmt.

An diese Vorbetrachtungen anknüpfend wurde nun die sich aus (2.112) unter Hinzunahme der Boltzmann-Konstanten k_B ergebende, auf den Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normierte Symmetriefunktion der gaußverteilten Arbeit

$$S(W(\tau)) = \frac{k_B T}{\langle W(\tau) \rangle} \ln \frac{P(W(\tau))}{P(-W(\tau))} \quad (5.48)$$

berechnet. In der Abbildung 5.19 sind die auf der Grundlage der für die Zeiten $\tau = T_S$ und $\tau = 2 T_S$ in der Abbildung 5.18 gezeigten Histogramme erstellten Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ aufgetragen.

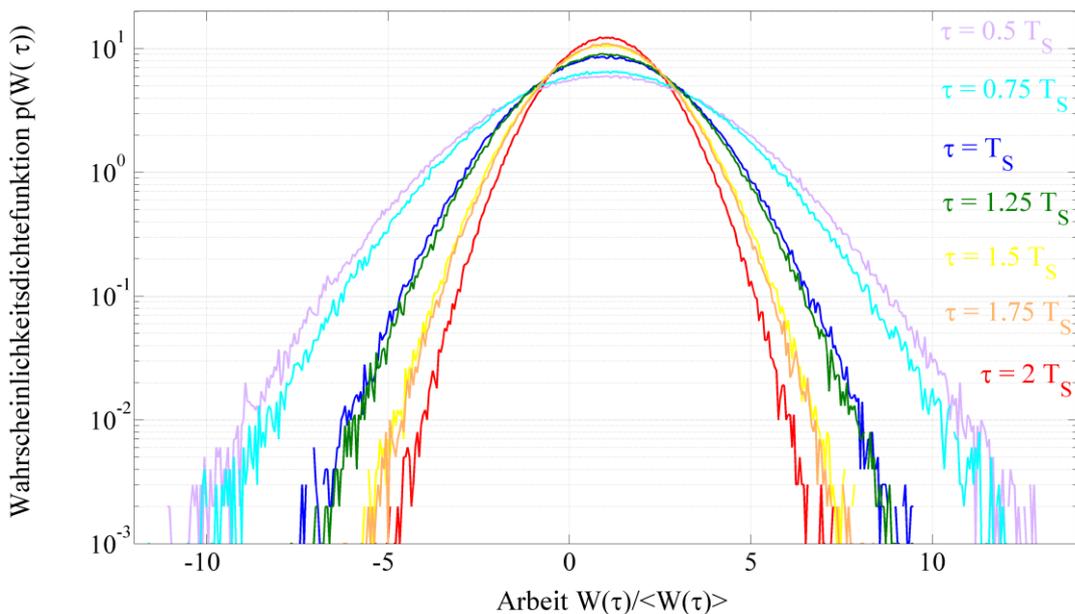


Abbildung 5.18 Die für die Pfadlängen (5.22) und $\tau = 2 T_S$ sich jeweils ergebenden, auf den zugehörigen Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normierten Histogramme der Arbeit $W(\tau)$ im Falle des mit der Frequenz $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Gliedes

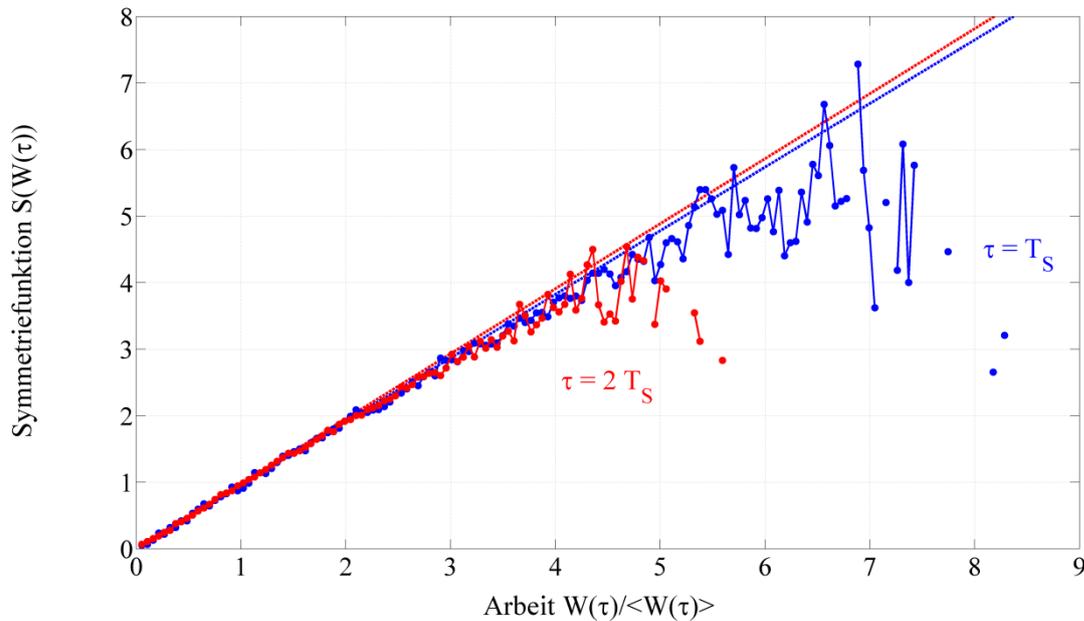


Abbildung 5.19 Die für die Pfadlängen $\tau = T_S$ und $\tau = 2 T_S$ resultierenden, auf den jeweiligen Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normierten Symmetriefunktionen (5.48) der Arbeit $W(\tau)$. Zur Ermittlung der zugehörigen Anstiege wurden hierbei nur die jeweiligen linearen Bereiche der Symmetriefunktionen angefitet und die erhaltenen Regressionsgeraden zusätzlich dargestellt.

Hierbei nimmt mit zunehmender Integrationszeit τ der den Symmetriefunktionsbereich begrenzende negative Wertebereich der schmaler werdenden Histogramme (siehe Abbildung 5.18) und damit der Wertebereich der Symmetriefunktion ab. Im Bereich der größeren Werte bzw. der stark von dem Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ differierenden Ereignisse W kommt es aufgrund ihres nur seltenen Auftretens zu Abweichungen von der für eine sich aus einer Gaußverteilung ergebenden Symmetriefunktion zu erwartenden Linearität. Infolgedessen wurde zur Bestimmung des Anstieges der ermittelten Symmetriefunktionen nur deren jeweiliger linearer Bereich angefitet. Demgemäß ergibt sich für die zu $\tau = T_S$ gehörige Symmetriefunktion der Anstieg

$$\alpha_W(\tau) = 0.956 \pm 0.019 .$$

Zur Untersuchung des erst für große Integrationszeiten $\tau \gg \tau_{\text{Rel}}$ geltenden detaillierten Fluktuationstheorems (2.109) der Arbeit wird nun die betrachtete Trajektorienlänge $\tau = T_S$ Schritt für Schritt um den Abstand einer Periode T_S erhöht und die Anstiege der zugehörigen Symmetriefunktionen ermittelt, wie es in der Abbildung 5.19 für $\tau = 2 T_S$ als Beispiel gezeigt ist. Die dazugehörige Symmetriefunktion weist nun den Anstieg

$$\alpha_W(\tau) = 0.977 \pm 0.018$$

auf. Mit der Wahl eines Abstandes von einer Periode T_S ist sichergestellt, dass die jeweiligen Endpunkte der verlängerten Trajektorien zu der gleichen Ladungsverteilung $p_1(q)$ wie die zu den Trajektorien der ursprünglichen Länge $\tau = T_S$ gehörigen Endpunkte gehören. Für $\tau = T_S$ und die um den Abstand T_S erhöhten Trajektorienlängen endet zudem das System mit $p_0(q) = p_1(q)$ in der Wahrscheinlichkeitsverteilung in der es startet, so wie es in [34] bzw. in Abschnitt 2.8 vorausgesetzt wird. In der Abbildung 5.20 sind die für die Pfadlängen

$$\tau = n T_S \quad \text{mit} \quad n = 1; 2; 3; \dots \quad (5.49)$$

ermittelten Anstiege der jeweiligen Symmetriefunktionen in der Form von Kreuzen in Abhängigkeit von der Prozessdauer τ bzw. von

$$m = \frac{\tau}{T_S} \quad (5.50)$$

aufgetragen. Hierbei konnten die Anstiege nur für Pfade bis zu einer Länge von $\tau = 14 T_S$ bestimmt werden, da mit zunehmender Integrationszeit τ und der damit verbundenen Abnahme des Wertebereiches der Symmetriefunktion sich letzterer für $n > 14$ schließlich nur noch aus den selten auftretenden, stark von dem Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ abweichenden Ereignissen W zusammensetzt und sich somit die Durchführung eines linearen Fits als nicht mehr sinnvoll erwies. Da die vorliegende Verteilung der Arbeit $W(\tau)$ gemäß der Abbildung 5.17 für $\tau = 0.5 T_S$ und damit auch für alle größeren Trajektorienlängen eine Gaußverteilung ist, kann (2.112) zur Berechnung der hierfür theoretisch zu erwartenden Werte der Symmetriefunktionsanstiege herangezogen werden. Demnach sollte sich für die jeweilige, in Abhängigkeit von $\frac{W(\tau)}{\langle W(\tau) \rangle}$ aufgetragene Symmetriefunktion der Anstieg

$$\alpha_W(\tau) = \frac{2k_B T \langle W(\tau) \rangle}{\sigma_W^2(\tau)} \quad (5.51)$$

ergeben. Indem die zu den jeweiligen τ bzw. m gehörigen Mittelwerte $\langle W(\tau) \rangle$ und Varianzen $\sigma_W^2(\tau)$ der Arbeit bestimmt wurden, konnten die nach (5.51) für die Symmetriefunktionsanstiege zu erwartenden Werte berechnet werden. Diese sind in der Abbildung 5.20 in der Form von Punkten bis $m = 17$ dargestellt und konvergieren aufsteigend gegen den im Falle der Gültigkeit von (2.109) nach (2.113) unter Einbeziehung der Boltzmann-Konstanten k_B für $\tau = \infty$ zu erwartenden Wert von 1. Da

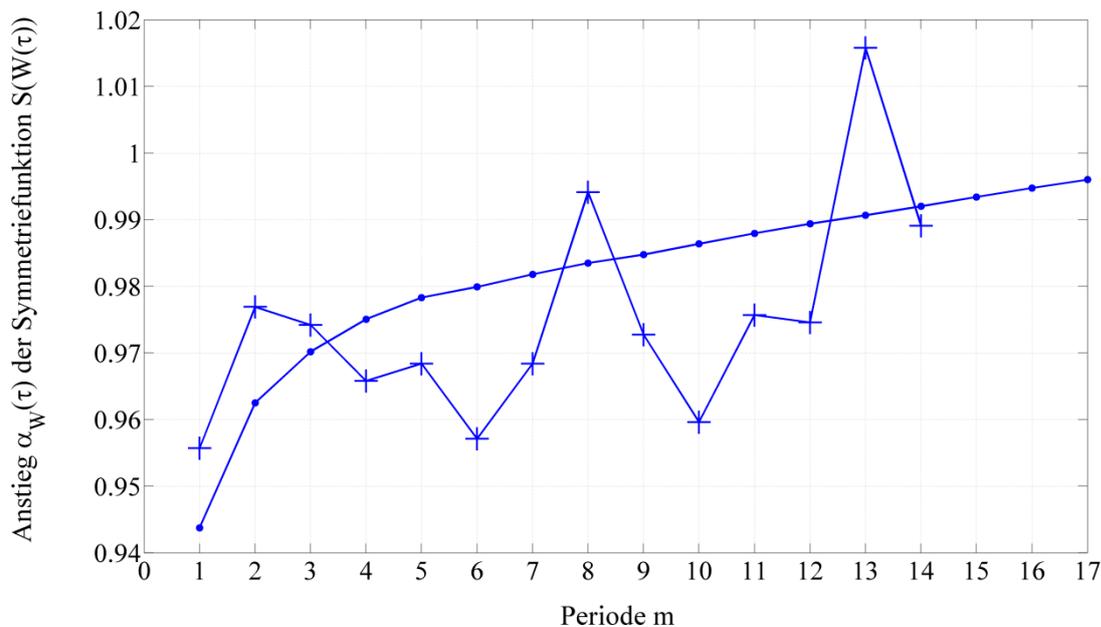


Abbildung 5.20 Die für die Trajektorienlängen (5.49) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen bis $m = 14$ und die nach (5.51) berechneten Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 17$ aufgetragen.

die mittels eines Fits bestimmten Anstiegswerte der Symmetriefunktionen innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 2.7 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 strebenden Anstiege schwanken, lässt sich somit die für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles (5.21) zu erwartende Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems (2.109) für die Arbeit feststellen.

Darauf aufbauend wird die detaillierte Fluktuationsrelation (2.109) nun für Protokolle, die keine Umkehrsymmetrie aufweisen, untersucht. Dazu werden die Pfadlängen (5.22) mit $n \neq 4$ betrachtet. Da zum einen im vorhergehenden Abschnitt die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung (2.96) für die totale Entropieproduktion auch für diese Prozesszeiten nachgewiesen wurde und zum anderen die Bedingungen (2.103) und (2.108) auch für diese τ , unabhängig davon, ob das System wieder in der zu Trajektorienbeginn vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_0(q)$ endet oder nicht, erfüllt sein sollten, ist zu erwarten, dass die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation für die Arbeit für die Trajektorienlängen (5.22) mit $n \neq 4$ und die dazugehörigen, um den Abstand einer Periode T_S erhöhten Trajektorienlängen bestehen bleibt. Zur Überprüfung wurden für jene τ zunächst die für die Gaußverteilungen der Arbeit zu erwartenden Anstiege (5.51) der Symmetriefunktionen aus den zugehörigen Mittelwerten $\langle W(\tau) \rangle$ und Varianzen $\sigma_W^2(\tau)$ der Arbeit berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Anstiegswerte sind in der Abbildung 5.21 zusätzlich zu den für die schon betrachteten Trajektorienlängen (5.49) nach (5.51) zu erwartenden, in der Abbildung 5.20 dargestellten Anstiegen aufgetragen. Demgemäß konvergieren die Anstiege mit zunehmender Integrationszeit nicht nur für $\tau = T_S$, sondern für alle untersuchten Pfadlängen (5.22) aufsteigend gegen den im Falle der Gültigkeit von (2.109) für $\tau = \infty$ zu erwartenden Wert von 1.

Da die Endpunkte der Trajektorien der Längen

$$\tau = 0.5 T_S + n T_S \quad \text{mit} \quad n = 0; 1; 2; \dots \quad (5.52)$$

und die Endpunkte der Pfadlängen (5.49) gemäß der Abbildung 5.10 derselben Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_1(q)$ angehören, ergibt sich die dementsprechend gleiche Konvergenz der An-

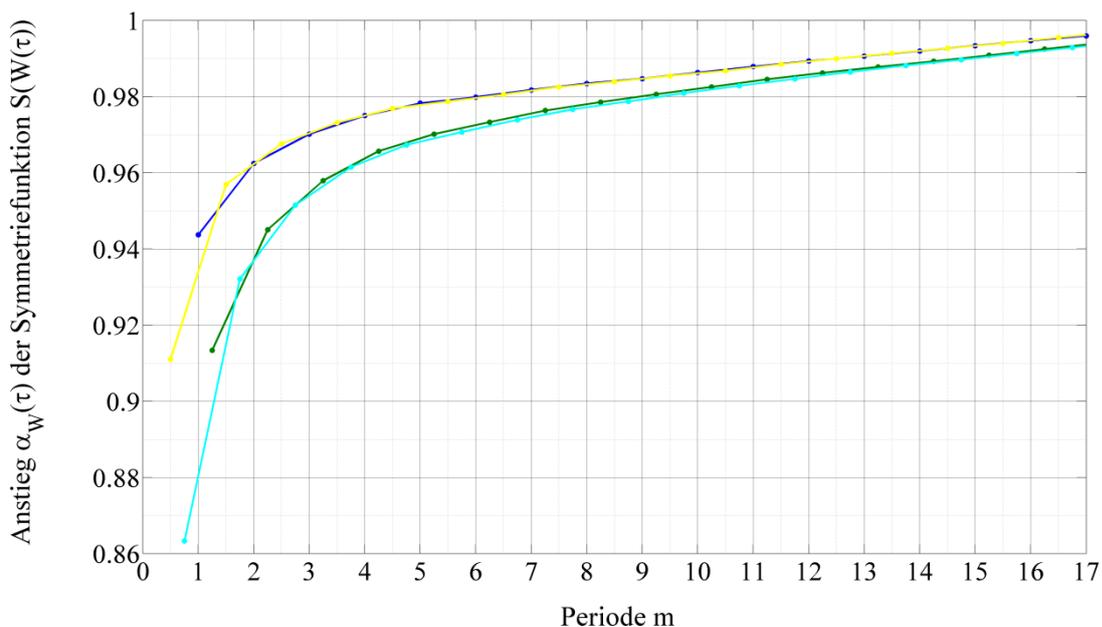


Abbildung 5.21 Die für die Pfadlängen (5.49) und (5.52) - (5.54) nach (5.51) berechneten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle der mit der Frequenz $f_S = 75$ Hz moderat getriebenen RC_2 -Parallelschaltung

stiegswerte. Davon unterscheidet sich das für die Trajektorienlängen

$$\tau = 0.75 T_S + n T_S \quad \text{mit} \quad n = 0; 1; 2; \dots \quad (5.53)$$

und das für die Pfadlängen

$$\tau = 1.25 T_S + n T_S \quad \text{mit} \quad n = 0; 1; 2; \dots \quad (5.54)$$

ermittelte Konvergenzverhalten der Anstiege. Dies ist in Entsprechung zu Abbildung 5.10, wonach deren Endpunkte sich von der Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung der Endpunkte der Trajektorienlängen (5.49) bzw. (5.52) stark unterscheidenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen $p_1(q)$ angehören. Für diese nur minimal voneinander differierenden Ladungswahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Endpunkte der Pfadlängen (5.53) und (5.54) resultiert ein nur minimal voneinander abweichendes Konvergenzverhalten der Anstiegswerte.

Somit ergibt sich, je nachdem welcher Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_1(q)$ die Endpunkte der Trajektorien der jeweiligen Länge angehören, ein unterschiedliches Konvergenzverhalten.

In der Abbildung 5.22 wurden die für die Pfadlängen (5.49) und (5.52) nach (5.51) theoretisch zu erwartenden Anstiege um die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte der jeweiligen Symmetriefunktionen ergänzt. Da letztere auch für die Trajektorienlängen (5.52) innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 3.8 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 strebenden Anstiege schwanken, ist auch hierfür das detaillierte Fluktuationstheorem (2.109) für die Arbeit erfüllt.

Analog dazu wurden in der Abbildung 5.23 nun die für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) nach (5.51) berechneten Anstiege der zugehörigen Symmetriefunktionen um die entsprechenden, mittels eines Fits bestimmten Anstiegswerte erweitert. Auch diese schwanken innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 2.4 % bzw. 2.1 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 konvergie-

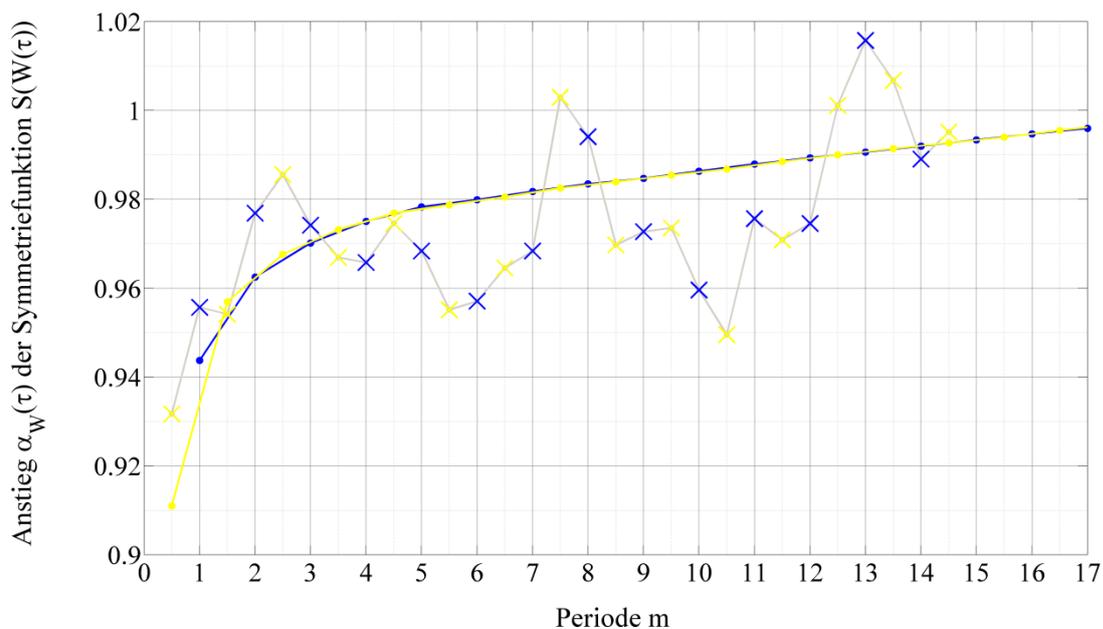


Abbildung 5.22 Die für die Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen bis $m = 14.5$ und die nach (5.51) erhaltenen Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 17$ aufgetragen.

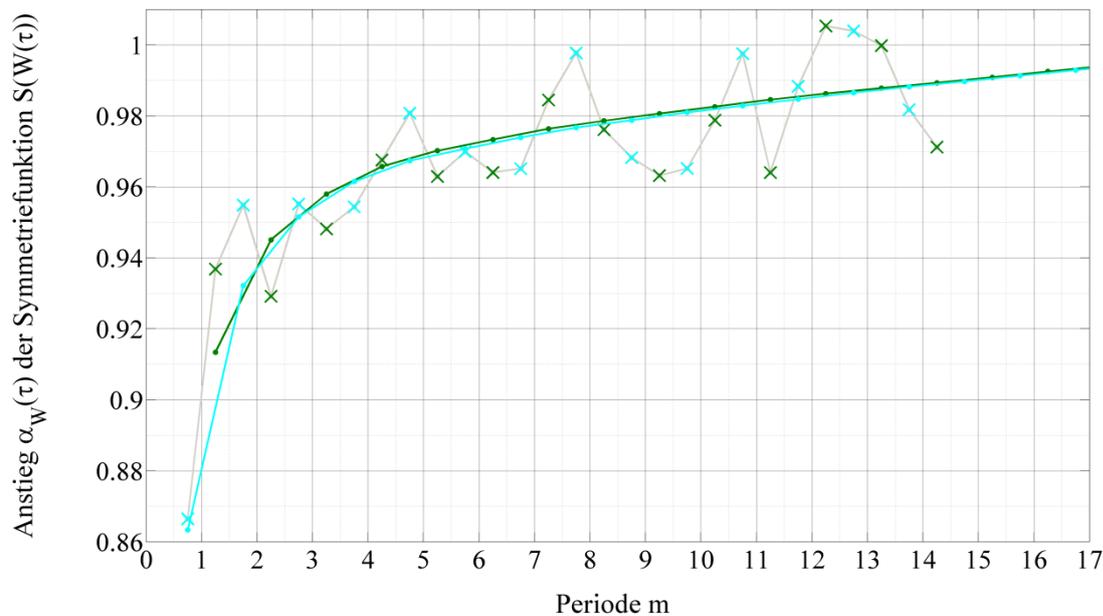


Abbildung 5.23 Die für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der zugehörigen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen bis $m = 14.25$ und die nach (5.51) berechneten Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 16.75$ dargestellt.

renden Anstiege. Somit konnte letztendlich für alle betrachteten Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) - (5.54) die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation (2.109) für die in die RC_2 -Schaltung injizierte Energie experimentell nachgewiesen werden. Hierbei ergab sich ein von der für die untersuchten Prozesszeiten τ am jeweiligen Prozessende vorliegenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_\tau(q)$ abhängiges Konvergenzverhalten der Anstiege.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass das detaillierte Fluktuationstheorem (2.109) für die Arbeit genauso wie das für die totale Entropieänderung (2.96) für die vorliegende Frequenz $f_S = 75$ Hz der treibenden Spannung $U_E(t)$ und damit für den Fall, dass das RC_2 -Glied schneller relaxieren kann, als es getrieben wird, nicht nur für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles (5.21), sondern auch für Protokolle, die keine Umkehrsymmetrie aufweisen, gilt. Somit sollte allgemein im Falle einer zeitabhängigen, periodischen treibenden Kraft, sofern das getriebene System immer wieder in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann, nicht nur die detaillierte Fluktuationsbeziehung für die gesamte Entropieproduktion, sondern auch die detaillierte Fluktuationsrelation für die Arbeit für beliebige Protokolle bzw. für beliebige Integrationszeiten τ gelten.

5.11 Analyse der Spannung am Ausgang eines im Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises

Abschließend bot es sich an, auf den an der sinusgetriebenen RC_2 -Schaltung erfolgreich durchgeführten Untersuchungen aufbauend, die RC_2 -Schaltung durch die Hinzunahme einer Induktivität L zu einem elektrischen Schwingkreis und damit nun zu einem System mit einer Eigenfrequenz f_{Res} zu erweitern und zu untersuchen. Die resultierende RC_2L -Parallelschaltung ist in der Abbildung 5.24 wiedergegeben. Damit sich die Resonanzfrequenz f_{Res} der Schaltung für den relativ kleinen Wert des

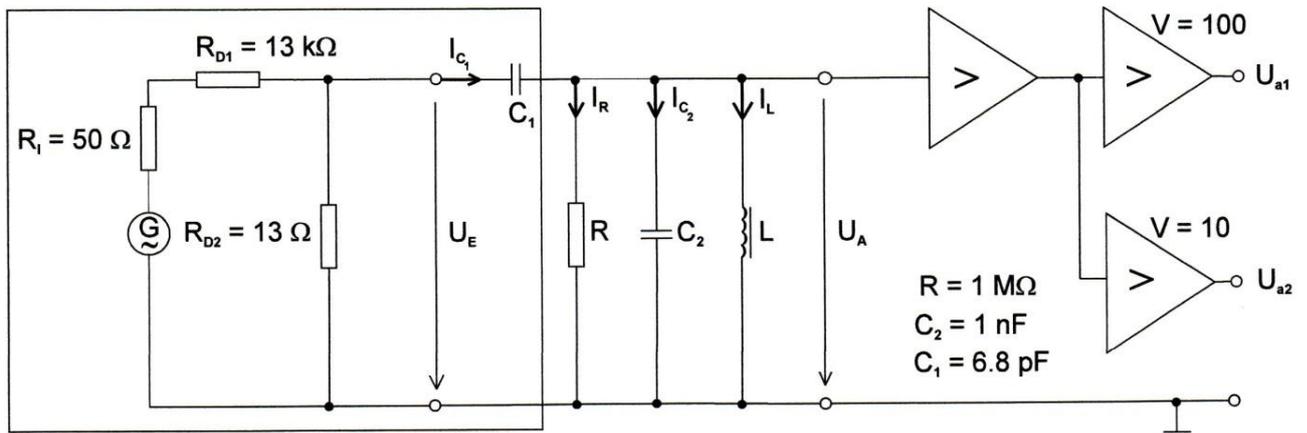


Abbildung 5.24 Zu untersuchender Parallelschwingkreis mit einem Koppelkondensator C_1 , an den eine durch einen Spannungsteiler gedämpfte Sinusspannung $U_E(t)$ angelegt wird. Die stark fluktuierende Spannung $U_A(t)$ am Ausgang der Schaltung wird mit einem mehrstufigen Verstärker verstärkt.

Kondensators von $C_2 = (1.00 \pm 0.03)$ nF in dem Bereich der kleinen Frequenzen befindet, wurde statt einer Luftspule für eine wesentlich höhere Induktivität L eine Spule mit einem Eisenkern eingesetzt.

Zur Analyse des detaillierten Fluktuationstheorems (2.109) für die nun in den RC_2L -Schaltkreis injizierte Energie wurden für die Spannungen $U_E(t)$ und $U_A(t)$ jeweils 1000 Messdateien mit je einer Länge von $1 \cdot 10^6$ Abtastpunkten aufgenommen. Das darüber gemittelte Frequenzspektrum der stark fluktuierenden Spannung $U_A(t)$ am Ausgang des Parallelschwingkreises ist in der Abbildung 5.25 als blaue Linie dargestellt. Die Frequenz der das System treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ betrug hierbei $f_s = 300$ Hz. Damit verbunden wurde für die Realisierung eines kleinen Systems nach (5.24) eine mittlere Leistung $\langle P_{inj}(t) \rangle = 119$ $k_B T/s$ in die RC_2L -Schaltung injiziert. Wie man der Abbildung 5.25

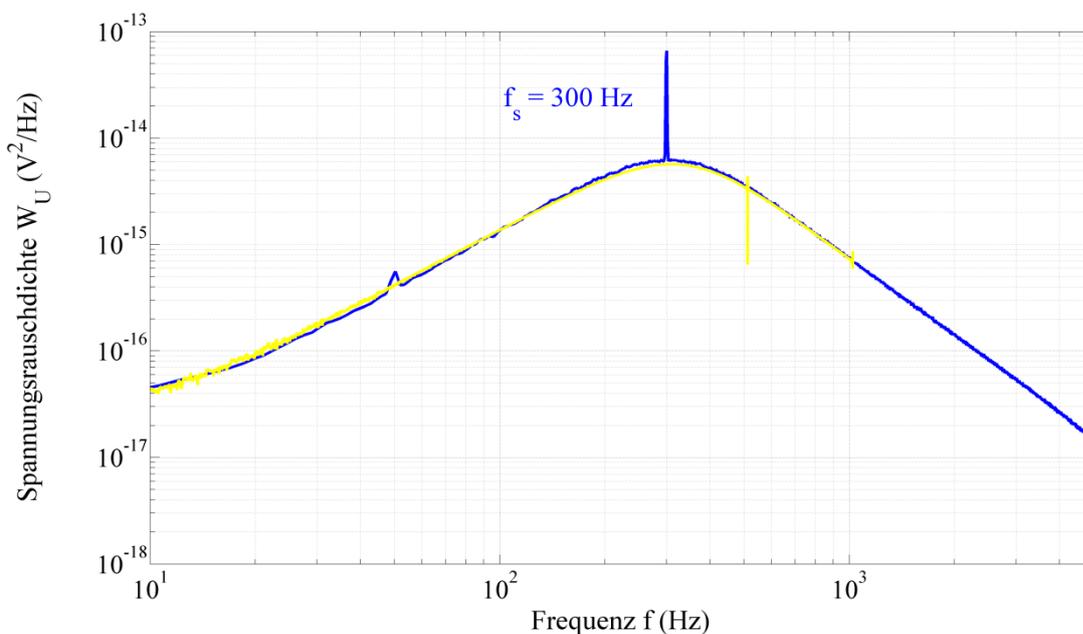


Abbildung 5.25 Gemessenes Spektrum (blau) der über den Resonanzkreis abfallenden, verrauschten Spannung $U_A(t)$ bei Anlegen einer treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ mit der Frequenz $f_s = 300$ Hz. Zu dessen Überprüfung ist die im Falle eines thermischen Gleichgewichtszustandes nach (5.55) theoretisch zu erwartende, mittels einer Strom-Spannungsmessung bestimmte Spektraldichtefunktion (gelb) zusätzlich aufgetragen.

entnehmen kann, ist das thermische Spannungsrauschen des Parallelschwingkreises auf die Nähe seiner Resonanzfrequenz $f_{\text{Res}} \approx 310 \text{ Hz}$ konzentriert. Zur Überprüfung des gemessenen Rauschspannungsspektrums wurde für die verlustbehaftete Spule mittels einer Strom-Spannungsmessung die komplexe Strom-Spannungsübertragungsfunktion $V_{U,I}(f)$ bzw. die komplexe Impedanz $Z_L(f)$ der Spule bestimmt. Für diese wurden mithilfe eines gegebenen Matlab-Programmes der Real- und der Imaginärteil

$$\underline{Z}_L(f) = \text{Re}\{\underline{Z}_L(f)\} + i\text{Im}\{\underline{Z}_L(f)\}$$

ermittelt. Im Falle einer Luftspule wäre mit

$$\underline{Z}_L(f) = R_L + i\omega L$$

der Realteil $\text{Re}\{\underline{Z}_L\}$ durch den ohmschen Wirkwiderstand R_L der Spule und der Imaginärteil $\text{Im}\{\underline{Z}_L(f)\}$ durch ωL und damit durch die frequenzunabhängige Induktivität L der Luftspule gegeben. Für die verwendete Spule ergibt sich jedoch aufgrund der frequenzabhängigen, ohmschen Verluste des Eisenkerns nun ein frequenzabhängiger Realteil $\text{Re}\{\underline{Z}_L(f)\}$ der komplexen Spulenimpedanz und für deren Imaginärteil $\text{Im}\{\underline{Z}_L(f)\}$ nun eine nichtlineare Frequenzabhängigkeit.

Zur Vereinfachung wurden im Weiteren die an dem Eingang der Gesamtschaltung anliegende Spannung $U_E(t)$ und der Koppelkondensator C_1 , wie es in der Abbildung 5.26 gezeigt ist, zu einem Genera-

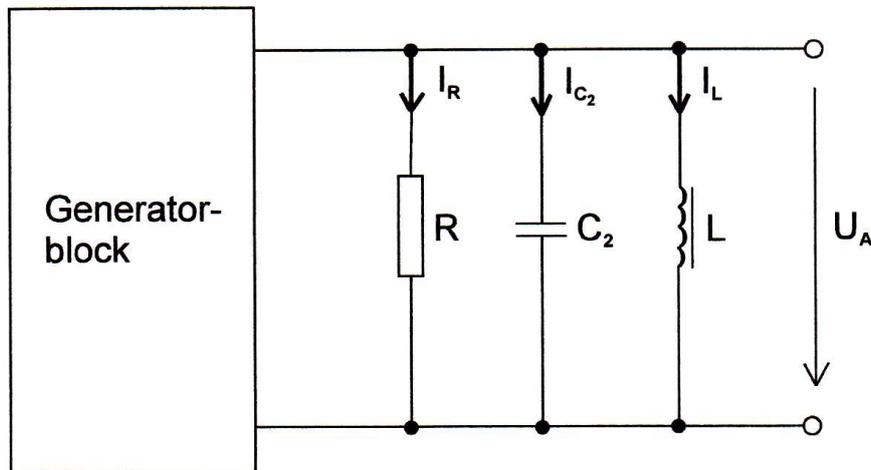


Abbildung 5.26 Zu untersuchender Parallelschwingkreis. Hierbei wurden die an dem Eingang der Messschaltung anliegende Sinusspannung $U_E(t)$ und der vorgeschaltete Kondensator C_1 zu einem Generatorblock zusammengefasst.

torblock zusammengefasst. Fasst man des Weiteren die einzelnen Bauelemente R , C_2 und L zu einem Zweipol zusammen, ergibt sich letztendlich das in der Abbildung 5.27 gezeigte Schaltbild. Zur rauschfreien Darstellung des passiven Zweipoles wurde hierbei dessen gesamtes thermisches Spannungsrauschen in der Form einer Spannungsquelle mit der Spektraldichte (2.41) zu dem Zweipol in Reihe geschaltet. Diese Rauschspannungsquelle umfasst nun nicht mehr nur das thermische Widerstandsrauschen des ohmschen Widerstandes R , sondern auch das des Wirkwiderstandes R_L der Spulenwicklungen und vor allem das durch die Umpolarisierungsverluste bedingte, frequenzabhängige thermische Spannungsrauschen des ferromagnetischen Spulenkerns. Für die komplexe Impedanz \underline{Z} des als Dipol dargestellten Parallelschwingkreises ergibt sich

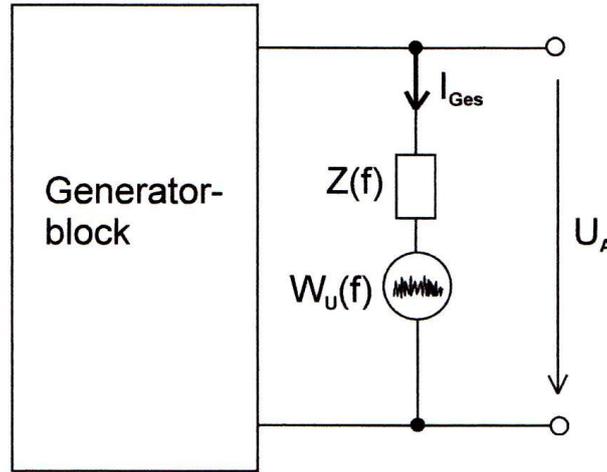


Abbildung 5.27 Darstellung des thermisch rauschbehafteten Parallelschwingkreises als einen passiven Zweipol mit der komplexen, frequenzabhängigen Impedanz $Z(f)$. Hierbei wurden die thermischen Fluktuationen des Dipols in der Form einer zu diesem in Reihe geschalteten Spannungsquelle mit der spektralen Dichtefunktion (2.41) bzw. (5.55) zusammengefasst.

$$\underline{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C_2 + \frac{1}{\underline{Z}_L}} = \frac{R\underline{Z}_L}{R + \underline{Z}_L + i\omega C_2 R\underline{Z}_L} = \frac{R(\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} + i\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\})}{(R + \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} - \omega C_2 R \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}) + i(\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} + \omega C_2 R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\})}$$

$$= \frac{R^2 \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} + R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}^2 - iR\omega C_2 R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}^2 + \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} R^2 i - \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}^2 R i\omega C_2 R + R \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}^2}{(R + \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} - \omega C_2 R \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\})^2 + (\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} + \omega C_2 R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\})^2}$$

und damit für deren Realteil

$$\operatorname{Re}\{\underline{Z}\} = \frac{R^2 \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} \left[1 + \frac{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}}{R} + \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}^2}{R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}} \right]}{(R + \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} - \omega C_2 R \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\})^2 + (\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} + \omega C_2 R \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\})^2}$$

$$= \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} \frac{1 + \frac{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}}{R} + \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}^2}{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} R}}{\left(1 + \frac{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}}{R} - \omega \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} C_2 \right)^2 + \left(\omega C_2 \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} + \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}}{R} \right)^2}.$$

Somit ergäbe sich nach (2.41) für den thermischen Gleichgewichtszustand des RC_2L -Kreises ($I_{C1} = 0$)

$$W_U(f) = 4k_B T \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} \frac{1 + \frac{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}}{R} + \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}^2}{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} R}}{\left(1 + \frac{\operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\}}{R} - \omega \operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\} C_2 \right)^2 + \left(\omega C_2 \operatorname{Re}\{\underline{Z}_L\} + \frac{\operatorname{Im}\{\underline{Z}_L\}}{R} \right)^2} \quad (5.55)$$

als theoretisch zu erwartendes thermisches Spannungsrauschspektrum des Parallelschwingkreises im Leerlauf. In der Abbildung 5.25 ist (5.55) für die gegebene Temperatur $T = (298.9 \pm 1.0)$ K zusätzlich zu dem gemessenen Rauschspannungsspektrum als gelbe Linie aufgetragen. Diese reicht nur bis zu der Frequenz $f = 1024$ Hz, da die Strom-Spannungsmessung zur Bestimmung der Strom-Span-

nungsübertragungsfunktion bei einer Abtastrate von $f_A = 2048$ Hz durchgeführt wurde. Hierbei trat aufgrund einer externen Störung bei der Frequenz $f = 512$ Hz ein Peak auf. Das gemessene, blau dargestellte Spannungsrauschspektrum wiederum weist aufgrund der induktiv eingekoppelten Brummspannung einen Peak bei der Frequenz $f = 50$ Hz auf. Dieser war im Falle des RC_2 -Gliedes von dem Plateau der thermischen Spannungsfuktuationen des ohmschen Widerstandes R überdeckt gewesen und wird nun aufgrund der Hochpass-Wirkung der Spule sichtbar. Sowohl für das RC_2 -Glieed als auch die RC_2L -Schaltung hat das induzierte 50 Hz-Netzbrummen einen nur insignifikant kleinen Einfluss auf die Messungen. Davon abgesehen lässt sich das gemessene Rauschspektrum gemäß der Abbildung 5.25 bis auf den Peak der Signalfrequenz bei $f = 300$ Hz durch (5.55) beschreiben. Somit sind die Spannungsschwankungen der Messanordnung nur durch die thermischen Spannungsfuktuationen des Parallelschwingkreises gegeben, deren Spektrum demnach im vorliegenden Nichtgleichgewichtszustand mit $I_{C1} \neq 0$ gegenüber dem thermischen Gleichgewichtszustand unverändert gleich bleibt. Dies entspricht der in Abschnitt 2.6 gemachten Annahme, dass die thermischen Fluktuationen des Systems beim Übergang vom thermischen Gleichgewichtszustand in ein Nichtgleichgewicht ihre Form beibehalten. Dass diese für den vorliegenden Nichtgleichgewichtszustand normalverteilt bleiben, wird indirekt über das in der Abbildung 5.28 dargestellte Histogramm der stark fluktuierenden Sinusspannung $U_A(t)$ sichtbar. Ergänzend wurde die für die vorliegende Varianz $\sigma_{U_A}^2$ der Spannung resultierende Funktion einer Gaußverteilung

$$f(U_A(t)) = 8541 e^{-\frac{U_A^2(t)}{2\sigma_{U_A}^2}} \quad (5.56)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des Histogramms angepassten Vorfaktor schwarz eingefügt. Demnach liegt für die Schwankungen der Spannung $U_A(t)$ auch im Falle des dem Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Schwingkreises eindeutig eine Normalverteilung vor. Dies impliziert, dass die gesamten thermischen Spannungsschwankungen des Systems, welche die thermischen Fluktuationen des ohmschen Widerstandes R und des Wirkwiderstandes R_L der Spule und vor allem das fre-

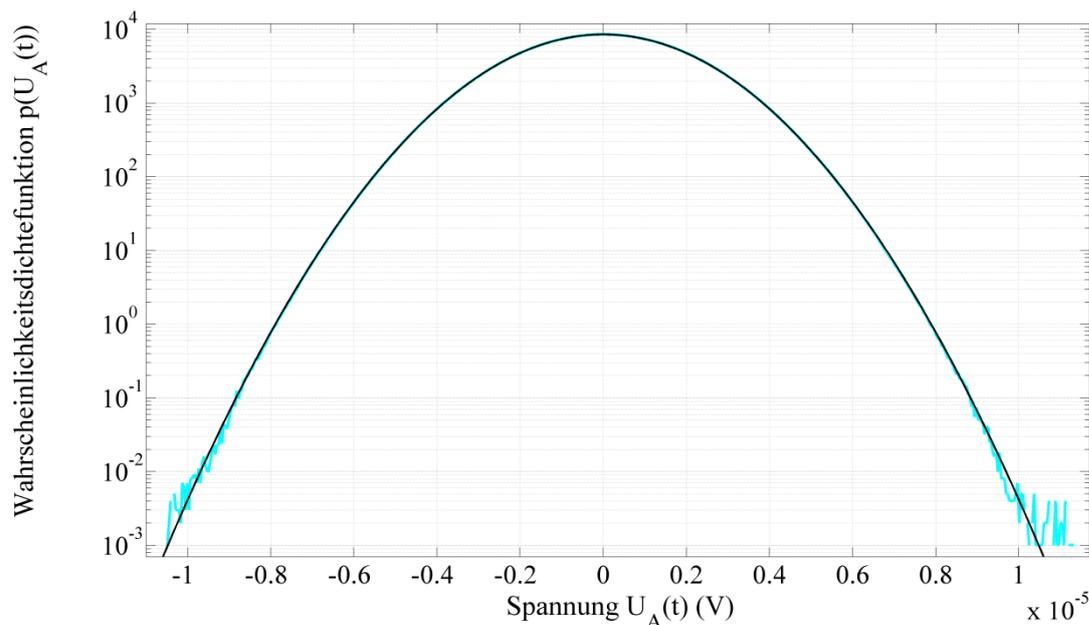


Abbildung 5.28 Histogramm der fluktuierenden Spannung $U_A(t)$ am Ausgang des mit $f_s = 300$ Hz moderat getriebenen Parallelschwingkreises. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.56) schwarz wiedergegeben.

quenzabhängige Nyquist-Rauschen des ferromagnetischen Spulenkernes umfassen, auch für den vorliegenden Zustand des Nichtgleichgewichtes gaußverteilt sind.

5.12 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit des im Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises

An diese Vorbetrachtungen anknüpfend wurde nun nach (5.25) die am System entlang der stochastischen Trajektorien verrichtete Arbeit $W(\tau)$ berechnet. Zur Überprüfung, ob die Größe der Arbeit auch für den moderat getriebenen RC_2L -Schaltkreis gaußverteilt ist, wurde diese zunächst für Trajektorien der Länge $\tau = 0.5 T_S$ bestimmt. In der Abbildung 5.29 ist das zugehörige, auf den Mittelwert

$$\langle W(\tau) \rangle = (7.23 \pm 0.12) \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

normierte Histogramm gezeigt. Zusätzlich wurde die für die vorliegende Varianz $\sigma_W^2(\tau)$ der Arbeit sich ergebende Gaußfunktion

$$f(W(\tau)) = 21.6 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{W(\tau) - \langle W(\tau) \rangle}{\sigma_W(\tau)} \right)^2} \quad (5.57)$$

mit einem entsprechend an die Höhe des gemessenen Histogramms angepassten Vorfaktors schwarz aufgetragen. Demnach sind die thermischen Fluktuationen der Arbeit $W(\tau)$ für $\tau = 0.5 T_S$ und damit auch für alle größeren Integrationszeiten normalverteilt. Dies ist in Übereinstimmung zu [25], wonach die Verteilung der Arbeit $p(W(\tau))$ für ausreichend langsame Prozesse von Anfang an auch für kurze Trajektorien bzw. stets gaußverteilt ist. Somit kann für die nachfolgend betrachteten Integrations-

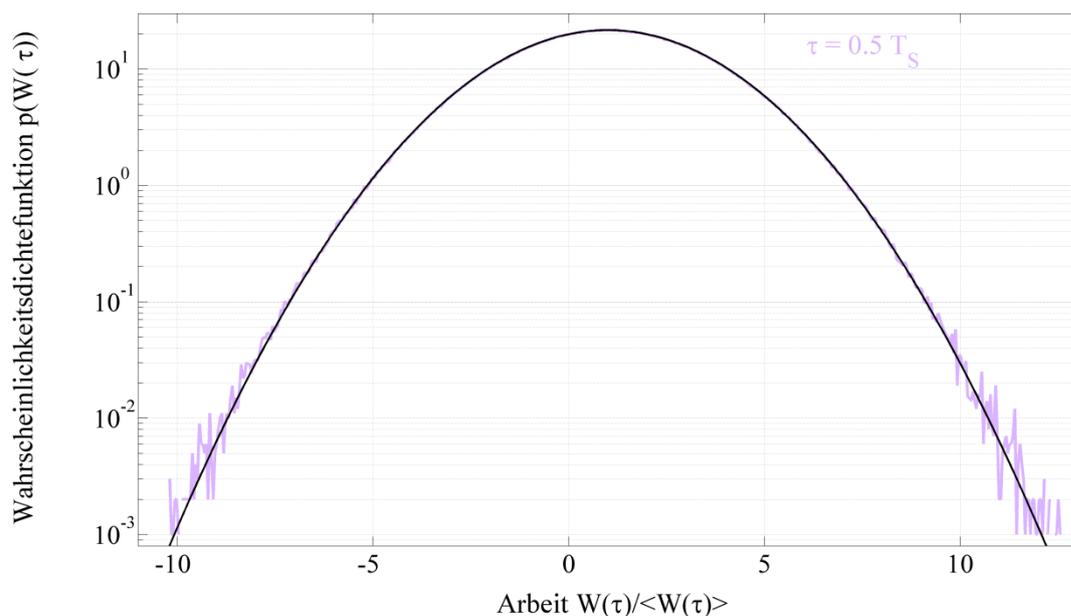


Abbildung 5.29 Auf den Mittelwert $\langle W(\tau) \rangle$ normiertes Histogramm der entlang stochastischer Trajektorien der Länge $\tau = 0.5 T_S$ am System verrichteten Arbeit $W(\tau)$ im Falle der mit $f_S = 300 \text{ Hz}$ moderat getriebenen RC_2L -Schaltung. Zusätzlich ist die Gaußfunktion (5.57) schwarz eingefügt.

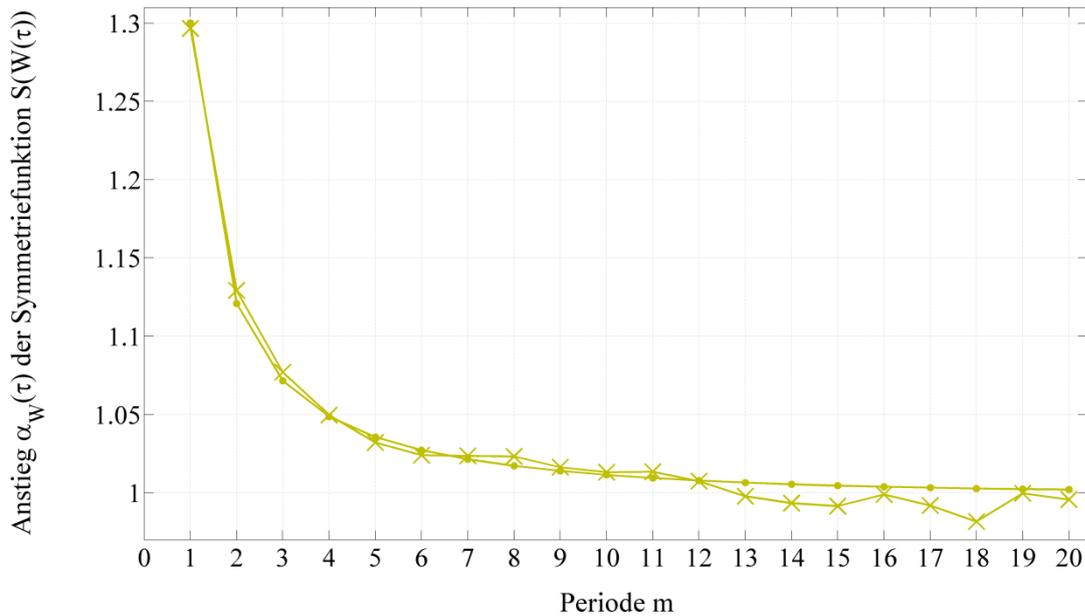


Abbildung 5.30 Die für die Pfadlängen (5.49) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen und die nach (5.51) berechneten Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 20$ aufgetragen.

zeiten mit $\tau \geq 0.5 T_S$ weiterhin (5.51) angewendet werden. Zur Untersuchung der Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung (2.109) für den in dem Bereich seiner Eigenfrequenz f_{Res} und damit unterhalb seiner oberen Grenzfrequenz

$$f_S = 300\text{Hz} < f_{\text{OG}}$$

getriebenen Schwingkreis wird mit der Prozessdauer $\tau = T_S$ zunächst wieder ein Protokoll mit einer Umkehrsymmetrie betrachtet. Da das detaillierte Fluktuationstheorem der Arbeit erst für große Trajektorienlängen gilt, wurde analog zu Abschnitt 5.10 vorgegangen und τ Schritt für Schritt um den Abstand einer Periode T_S erhöht. Die Abbildung 5.30 zeigt die für die Pfadlängen (5.49) ermittelten Anstiege der zugehörigen Symmetriefunktionen in der Form von Kreuzen. Diese sind in Abhängigkeit von der auf die Periode T_S der treibenden Spannung $U_E(t)$ bezogenen Trajektorienlänge bis $m = 20$ aufgetragen. Zusätzlich wurden jene um die für die Gaußverteilungen der Arbeit $W(\tau)$ nach (5.51) theoretisch zu erwartenden Werte der Symmetriefunktionsanstiege in der Form von Punkten ergänzt. Letztere konvergieren nun absteigend gegen den im Falle der Gültigkeit von (2.109) nach (2.113) unter Einbeziehung der Boltzmann-Konstanten k_B für $\tau = \infty$ zu erwartenden Wert von 1. Die mittels eines Fits bestimmten Anstiege der Symmetriefunktionen lassen nun ebenfalls eine deutliche Konvergenz gegen den Wert 1 erkennen und schwanken innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 2.1 % nur minimal um die sich nach (5.51) ergebenden, gegen den Wert 1 strebenden Anstiege. Somit lässt sich auch für den im Bereich seiner Resonanzfrequenz getriebenen Parallelschwingkreis die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung (2.109) für die Arbeit für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles (5.21) feststellen.

Darauf aufbauend wird die Gültigkeit von (2.109) nun für Protokolle, die keine Umkehrsymmetrie aufweisen, untersucht. Dazu werden wieder die Pfadlängen (5.22) für $n \neq 4$ betrachtet. Für jene und die jeweils zugehörigen, um den Abstand einer Periode T_S erhöhten Pfadlängen wurden zunächst aus den zugehörigen Mittelwerten $\langle W(\tau) \rangle$ und Varianzen $\sigma_W^2(\tau)$ die für die Gaußverteilungen der Arbeit nach (5.51) theoretisch zu erwartenden Symmetriefunktionsanstiege berechnet. Diese sind in der Ab-

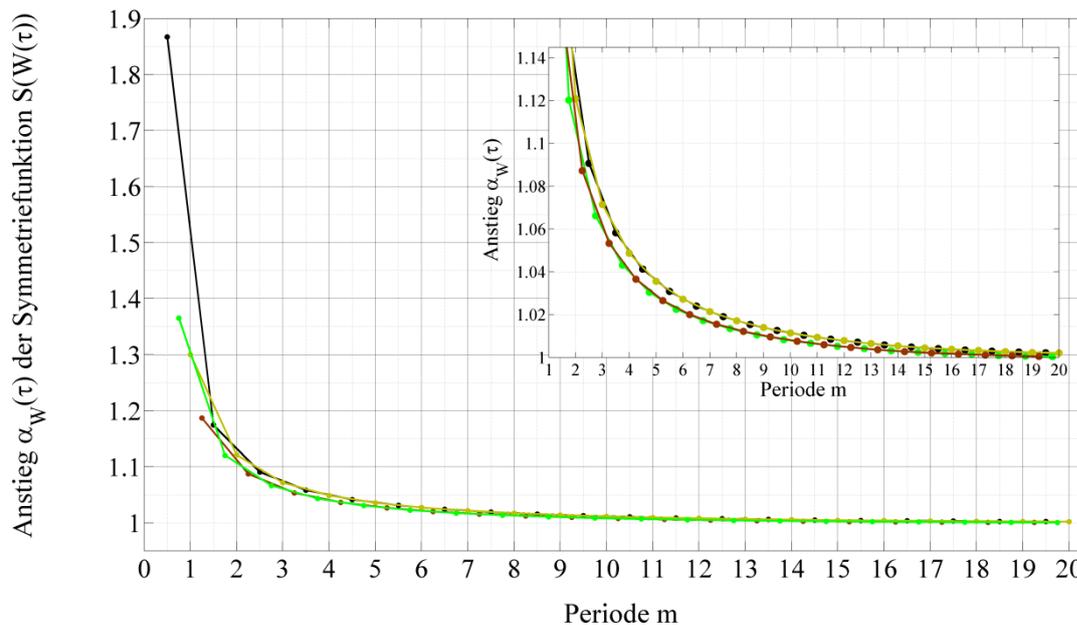


Abbildung 5.31 Die für die Trajektorienlängen (5.49) und (5.52)-(5.54) nach (5.51) erhaltenen Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der zugehörigen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des mit $f_S = 300$ Hz in dem Bereich seiner Resonanzfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises

Abbildung 5.31 zusätzlich zu den für (5.49) nach (5.51) erhaltenen, in der vorhergehenden Abbildung 5.30 dargestellten Anstiegswerten aufgetragen. Demnach konvergieren die Anstiege der Symmetriefunktionen mit zunehmender Integrationszeit nicht nur für $\tau = T_S$, sondern für alle untersuchten Pfadlängen (5.22) absteigend gegen den im Falle der Gültigkeit von (2.109) für $\tau = \infty$ zu erwartenden Wert von 1. Hierbei ergibt sich für die Trajektorienlängen (5.52) und (5.49), deren Endpunkte derselben Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung angehören, die dementsprechend gleiche Konvergenz der Anstiege. Davon differiert, wie im Einschub der Abbildung 5.31 erkennbar ist, das für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) ermittelte Konvergenzverhalten der Anstiegswerte, da die Endpunkte der Pfade dieser Längen einer sich von der Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung der Endpunkte der Trajektorienlängen (5.49) bzw. (5.52) unterscheidenden Ladungswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_1(q)$ angehören.

In der Abbildung 5.32 wurden die für die Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) nach (5.51) erhaltenen Anstiegswerte um die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiege der zugehörigen Symmetriefunktionen erweitert. Da letztere auch für die Pfadlängen (5.52) innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 1.8 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 konvergierenden Anstiege schwanken, ist auch hierfür die detaillierte Fluktuationsrelation (2.109) für die Arbeit erfüllt. Analog dazu wurden in der Abbildung 5.33 nun die für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) nach (5.51) berechneten Anstiege der jeweiligen Symmetriefunktionen um die entsprechenden, mittels eines Fits bestimmten Anstiegswerte ergänzt. Auch diese schwanken innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 2.1 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 strebenden Anstiege. Somit konnte auch im Falle eines in dem Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises und den damit auftretenden Fall der Resonanz für alle betrachteten Trajektorienlängen (5.49) und (5.52)-(5.54) die Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems (2.109) für die Arbeit experimentell nachgewiesen werden. Auch hierfür besteht ein von der für die untersuchten Prozesszeiten τ am jeweiligen Prozessende vorliegenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_\tau(q)$ abhängiges Konvergenzverhalten der Symmetriefunktionsanstiege.

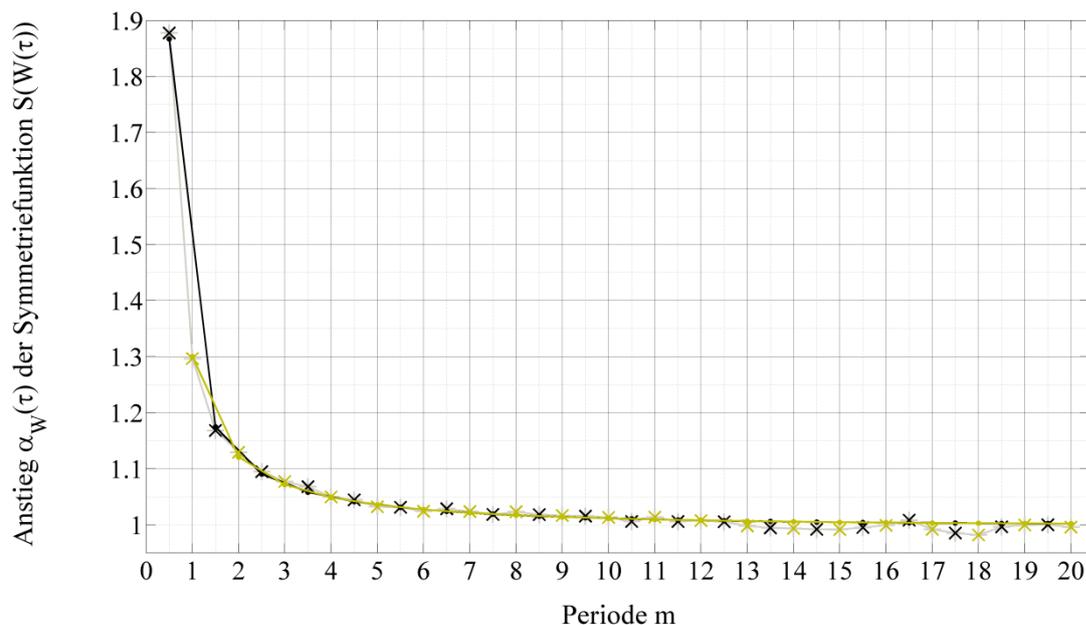


Abbildung 5.32 Die für die Pfadlängen (5.49) und (5.52) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des in dem Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Resonanzkreises. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen und die nach (5.51) berechneten Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 20$ aufgetragen.

In diesem Zusammenhang ist ebenso für den moderat getriebenen Resonanzkreis zu erwarten, dass die Beziehung (2.109) nicht nur für die betrachteten, sondern für beliebige Integrationszeiten τ gilt.

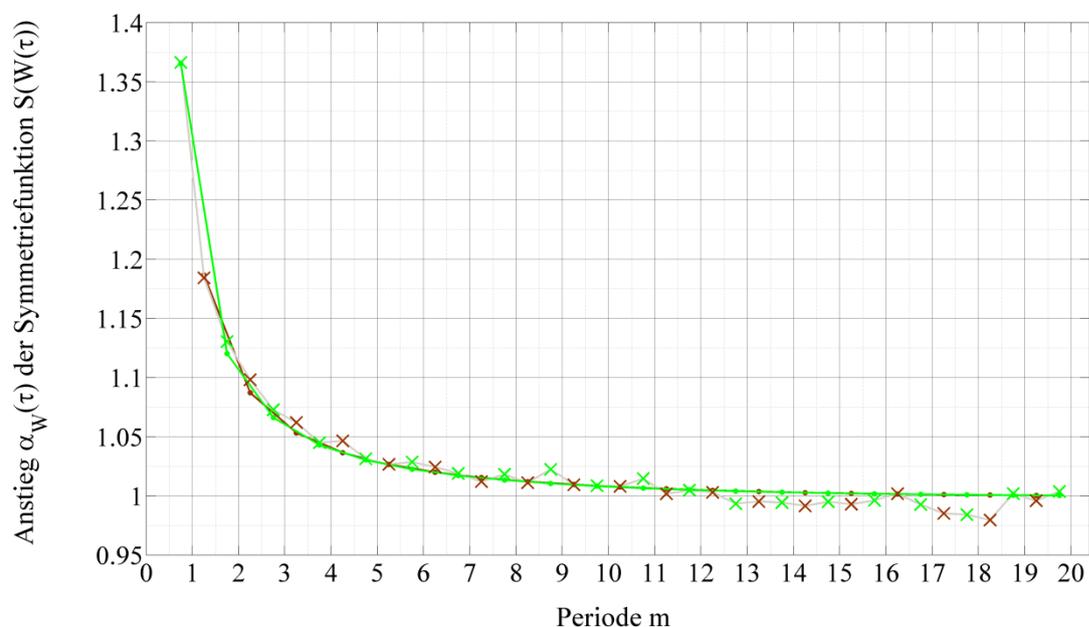


Abbildung 5.33 Die für die Trajektorienlängen (5.53) und (5.54) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der zugehörigen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des in dem Bereich seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises. Hierbei sind die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen und die nach (5.51) erhaltenen Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 19.75$ dargestellt.

5.13 Untersuchung der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die Arbeit des außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises

Des Weiteren wurde der Schwingkreis mit der Signalfrequenz $f_S = 75$ Hz zwar weiterhin unterhalb seiner oberen Grenzfrequenz

$$f_S = 75 \text{ Hz} < f_{OG}$$

aber nun außerhalb des Bereiches seiner Resonanzfrequenz f_{Res} getrieben. In der Abbildung 5.34 wurden die in diesem Fall für die Pfadlängen (5.49) und (5.52) – (5.54) nach (5.51) theoretisch zu erwartenden Symmetriefunktionsanstiege zusätzlich zu den in der Abbildung 5.31 aufgetragenen Anstiegs- werten dargestellt. Da die RC_2L -Parallelschaltung nun mit einer anderen, kleineren Frequenz der Sinusspannung $U_E(t)$ getrieben wird, ergeben sich für die jeweils gleichen Längen τ der Pfade voneinander differierende Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen $p_1(q)$ der jeweiligen Endpunkte.

Somit resultiert für die sich entsprechenden Trajektorienlängen τ in Abhängigkeit von der Frequenz f_S der treibenden Sinusspannung $U_E(t)$ ein unterschiedliches Konvergenzverhalten der Anstiege, wie in der Abbildung 5.34 klar erkennbar ist.

Des Weiteren liegt auch im Falle des mit $f_S = 75$ Hz getriebenen Resonanzkreises für die Pfadlängen (5.49) und (5.52), deren Endpunkte derselben Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung angehören, das dementsprechend gleiche Konvergenzverhalten der Anstiegswerte vor. Jene fallen zunächst unter den Wert 1 und streben anschließend aufsteigend gegen diesen. Für die Trajektorienlängen (5.53) und (5.54), deren Endpunkte sich einer stark von der Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung der Endpunkte der Pfadlängen (5.49) bzw. (5.52) unterscheidenden Ladungswahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p_1(q)$ angehören, ergibt sich ein davon nicht nur quantitativ, sondern nun auch qualitativ differierendes

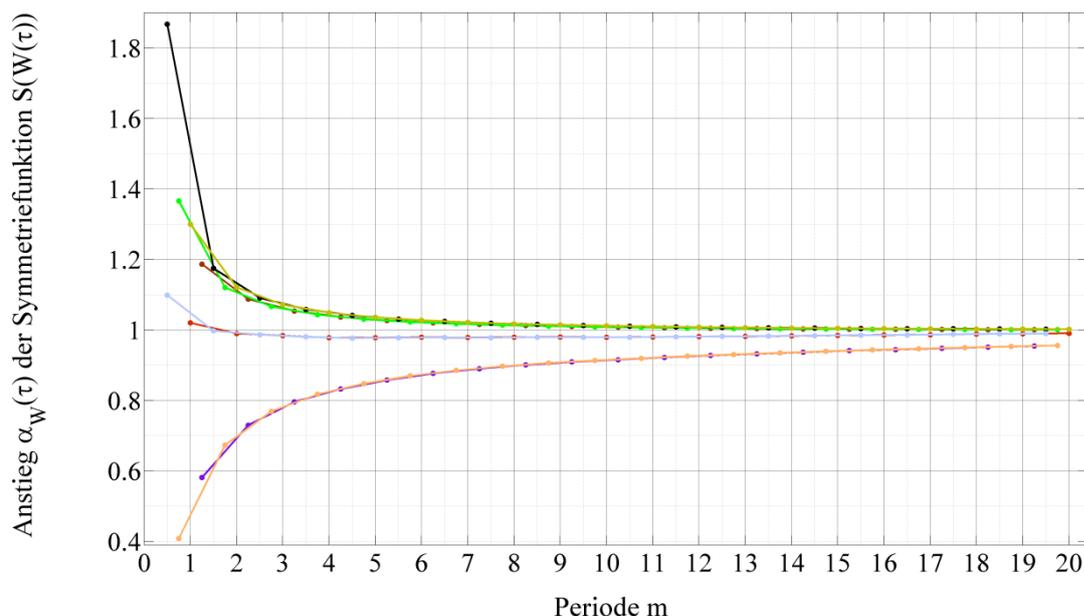


Abbildung 5.34 Zusätzlich zu den für den in dem Bereich seiner Resonanzfrequenz getriebenen Schwingkreis erhaltenen, in der Abbildung 5.31 dargestellten Anstiegen sind die für die Pfadlängen (5.49) und (5.52) - (5.54) nach (5.51) berechneten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des mit $f_S = 75$ Hz nun außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Resonanzkreises aufgetragen.

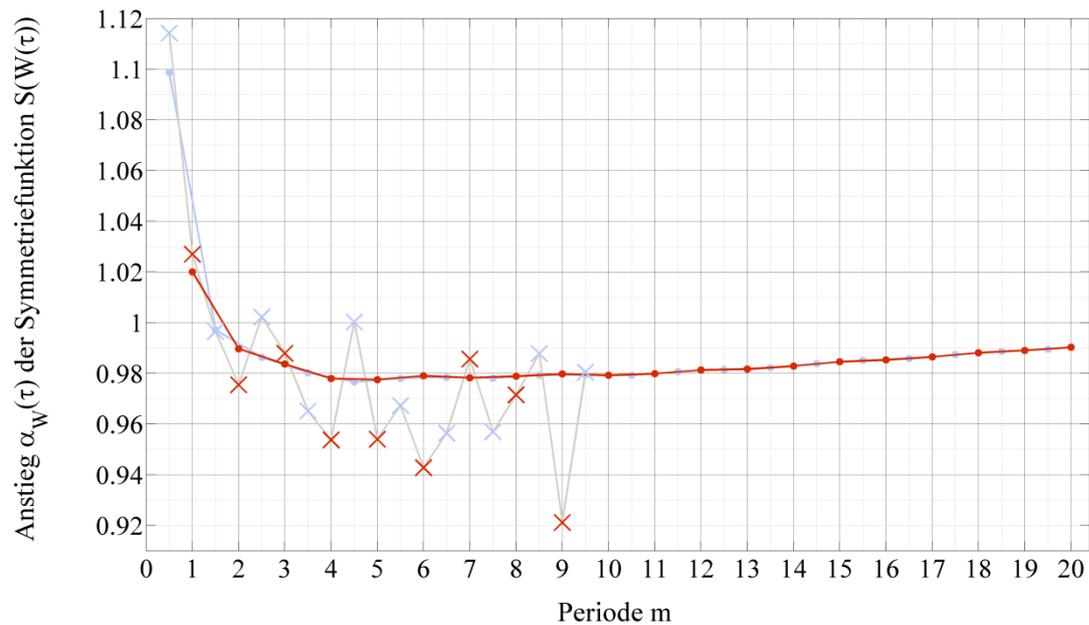


Abbildung 5.35 Die für die Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der zugehörigen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreises. Hierbei sind die nach (5.51) erhaltenen Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 20$ und die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen bis $m = 9.5$ dargestellt.

Konvergenzverhalten der Anstiege. Diese konvergieren, von einem Wert kleiner 0.6 ausgehend, nun monoton aufsteigend gegen 1.

In der Abbildung 5.35 wurden in dem Fall der mit der Frequenz $f_S = 75$ Hz getriebenen RC_2L -Schal-

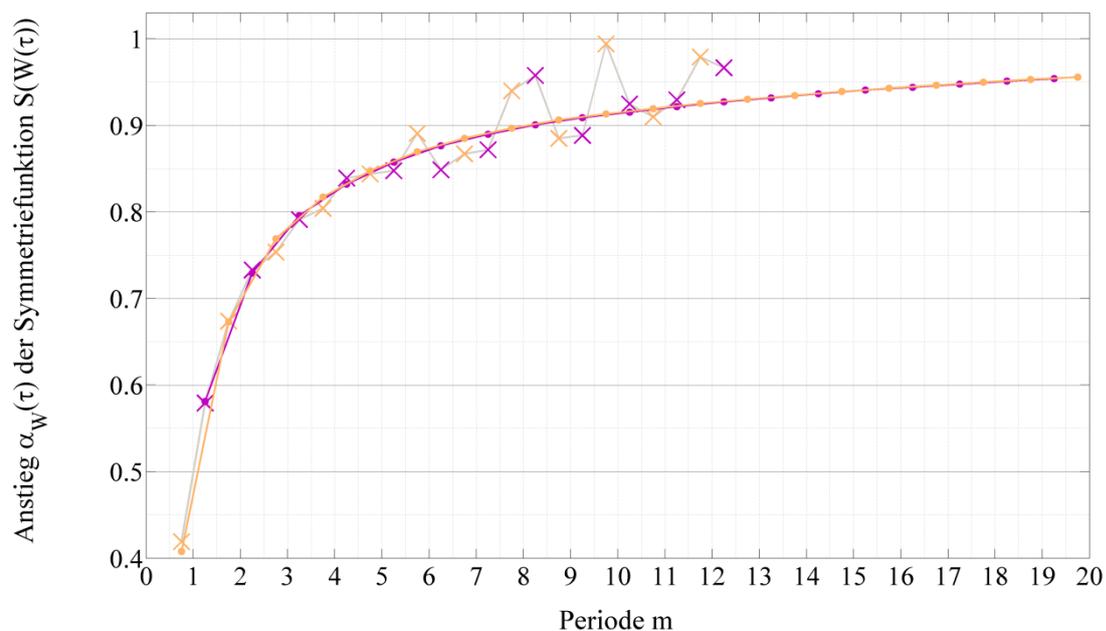


Abbildung 5.36 Die für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) bestimmten Anstiege $\alpha_W(\tau)$ der jeweiligen Symmetriefunktionen $S(W(\tau))$ im Falle des außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Resonanzkreises. Hierbei sind die nach (5.51) berechneten Anstiege in der Form von Punkten bis $m = 19.75$ und die mittels eines linearen Fits bestimmten Anstiegswerte in der Form von Kreuzen bis $m = 12.25$ aufgetragen.

tung die für die Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) nach (5.51) berechneten Anstiegswerte um die mittels eines Fits bestimmten Anstiege der jeweiligen Symmetriefunktionen ergänzt. Letztere konnten hierbei nur für Pfade bis zu einer Länge von $\tau = 9.5 T_S$ ermittelt werden. Da diese Anstiegswerte innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 6.0 % um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 strebenden Anstiege schwanken, ist auch hierfür die detaillierte Fluktuationsbeziehung (2.109) für die Arbeit erfüllt.

Analog dazu wurden in der Abbildung 5.36 nun die für die Pfadlängen (5.53) und (5.54) nach (5.51) erhaltenen Anstiege der zugehörigen Symmetriefunktionen um die entsprechenden, mittels eines Fits bestimmten Anstiegswerte erweitert. Letztere schwanken auch hierfür innerhalb einer relativen Abweichung von bis zu 8.9 % statistisch um die nach (5.51) zu erwartenden, gegen den Wert 1 konvergierenden Anstiege.

Somit ließ sich auch für den außerhalb des Bereiches seiner Eigenfrequenz getriebenen Parallelschwingkreis für alle untersuchten Trajektorienlängen (5.49) und (5.52) - (5.54) die Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems (2.109) für die Arbeit experimentell nachweisen. Im Vergleich zu dem mit der Signalfrequenz $f_S = 300$ Hz verbundenen Treiben des Systems ergaben sich für dieselben jeweils betrachteten Längen τ der Pfade unterschiedliche Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen $p_1(q)$ der Endpunkte und somit für die zugehörigen Symmetriefunktionsanstiege ein von der Frequenz f_S der treibenden Spannung $U_E(t)$ abhängiges Konvergenzverhalten.

5.14 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde ein System in einem Nichtgleichgewichtszustand zunächst in der Form einer sinusgetriebenen RC-Parallelschaltung hinsichtlich der Gültigkeit von Fluktuationstheoremen und damit erstmals die Größen der Entropieproduktion und der Arbeit in einem periodisch getriebenen elektrischen System untersucht. Hierbei wurde der eingeschwingene, zeitabhängige Nichtgleichgewichtszustand nicht nur für ein Protokoll, dessen Umkehrung zu jedem Zeitpunkt dem Vorwärtsprotokoll entspricht, sondern auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen, betrachtet. Indem der RC-Parallelschaltkreis mit einer Sinusspannung der Frequenz $f_S = 75$ Hz, welche kleiner als dessen Relaxationsfrequenz ist, getrieben wurde, wurde zunächst der Fall, dass dieser immer wieder aus dem zeitabhängigen in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann, untersucht. Hierfür ergab sich eine von den betrachteten Prozesszeiten τ und damit eine von den am jeweiligen Prozessende vorliegenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen $p_\tau(q)$ unabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung der Entropieproduktion des Systems. Diese ist symmetrisch exponentiell verteilt und weist beim Nullpunkt eine Spitze auf. Daran anknüpfend wurde nun die Entropieänderung des aus dem RC-Glied und der umgebenden Luft als Wärmereservoir bestehenden Gesamtsystems entlang einer gegebenen stochastischen Trajektorie der durch den Widerstand fließenden Ladung $q(t)$ betrachtet. Für den betrachteten Fall der moderat getriebenen RC-Parallelschaltung weist diese Größe auch für kleine Trajektorienlängen eine Gaußverteilung auf. Die Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion konnte hierbei für alle untersuchten Trajektorienlängen (5.22) und damit nicht nur für $\tau = T_S$, sondern auch für Pfadlängen τ als Bruchteile der Periodendauer T_S der treibenden Sinusspannung experimentell nachgewiesen werden.

Zur Beantwortung der Frage, ob die integrale Fluktuationsrelation auch im Falle eines stark getriebenen Systems gilt, wurde die Frequenz der treibenden Spannung $U_E(t)$ auf $f_S = 1$ kHz erhöht, womit der RC-Parallelschaltkreis nun zu keinem Zeitpunkt mehr in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren konnte. Auch hierfür ließ sich die Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die Gesamtentropieänderung experimentell feststellen, welches wiederum für alle untersuchten Trajek-

torienlängen (5.22) erfüllt ist. Dies bestätigt die in [28] postulierte Universalität des Theorems und dass nach einer erfolgten Änderung der Spannung $U_E(t)$ für dessen Gültigkeit keine sich anschließende Relaxation des Systems in einen stationären Zustand erforderlich ist.

Auf die nachgewiesene Gültigkeit der integralen Fluktuationsbeziehung aufbauend wurde für den Fall des moderat getriebenen Systems und damit für den Fall, dass das RC-Glied nach jedem erfolgten Sprung der treibenden Spannung $U_E(t)$ in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand übergehen kann, nun die Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion untersucht. Hierbei wurde erstmals gezeigt, dass dieses, nicht nur, wie in [34] geschrieben, für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles hält, sondern eine weitreichendere Gültigkeit hat. So gilt es auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen. Offensichtlich ist für die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation die in [34] vorausgesetzte Umkehrsymmetrie des Protokolles bzw. ein zum Vorwärtsprotokoll identisches Rückwärtsprotokoll nicht erforderlich, da die für deren Gültigkeit entscheidende Bedingung, dass die am Ende des Umkehrprozesses vorliegende Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung der zu Beginn des Vorwärtsprozesses bestehenden entspricht, im Falle des moderat getriebenen Systems nicht nur für einen zum Vorwärtsprozess identischen, sondern auch für einen sich von diesem unterscheidenden Umkehrprozess erfüllt ist. In diesem Zusammenhang ist es zu erwarten, dass das detaillierte Fluktuationstheorem der Gesamtentropieänderung nicht nur für die untersuchten Prozesszeiten, sondern, wie im Falle des stationären Nichtgleichgewichtszustandes, für beliebige Zeiten τ gilt.

Mit der nachgewiesenen Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung für die totale Entropieproduktion verbunden sollte auch die detaillierte Fluktuationsrelation der Arbeit für den mit der Frequenz $f_S = 75$ Hz getriebenen RC-Parallelschaltkreis gelten. Im Rahmen einer Überprüfung wurde zunächst die Größe der entlang einer stochastischen Trajektorie am System verrichteten Arbeit betrachtet, für die sich eine Gaußverteilung auch für kleine Pfadlängen ergab. Anschließend konnte für ein Protokoll mit Umkehrsymmetrie eine Konvergenz der Symmetriefunktionsanstiege gegen den im Falle der Gültigkeit des detaillierten Fluktuationstheorems in der Langzeitgrenze zu erwartenden Wert von 1 festgestellt werden. Für die nachfolgend untersuchten, gegenüber einer Umkehrung nicht symmetrischen Protokolle lag, unabhängig davon, ob das System wieder in der zu Prozessbeginn vorliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ladung $p_0(q)$ endete oder nicht, ebenfalls eine Konvergenz der Symmetriefunktionsanstiege gegen den Wert 1 vor. Hierbei ergab sich ein von der für die betrachteten Prozesszeiten τ am jeweiligen Prozessende vorliegenden Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung $p_\tau(q)$ abhängiges Konvergenzverhalten. Somit gilt das detaillierte Fluktuationstheorem für die Arbeit auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen und hat damit ebenfalls eine weitreichendere Gültigkeit als in [34] angenommen wird. In diesem Zusammenhang ist für die detaillierte Fluktuationsrelation für die Arbeit wie im Falle des detaillierten Fluktuationstheorems für die totale Entropieproduktion zu erwarten, dass diese nicht nur für die betrachteten Pfadlängen, sondern für beliebige Trajektorienlängen τ gilt.

Abschließend bot es sich an, auf den an dem sinusgetriebenen RC-Parallelschaltkreis erfolgreich durchgeführten Untersuchungen aufbauend, das RC-Glied durch die Hinzunahme einer Spule zu einem Parallelschwingkreis und damit nun zu einem System mit einer Eigenfrequenz zu erweitern und zu untersuchen. Hierfür wurde dieser zum einen mit der Frequenz $f_S = 300$ Hz der treibenden Sinusspannung in dem Bereich seiner Resonanzfrequenz und zum anderen mit einer reduzierten Frequenz $f_S = 75$ Hz außerhalb davon getrieben. In beiden Fällen konnte die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung für die Arbeit für den unterhalb seiner oberen Grenzfrequenz getriebenen Resonanzkreis experimentell nachgewiesen werden. Auch hierbei wurde für alle betrachteten Integrationszeiten und damit auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen, eine Konvergenz der Symmetriefunktionsanstiege gegen den im Falle der Gültigkeit in der Langzeitgrenze zu erwartenden Wert von 1 festgestellt. In diesem Zusammenhang ergaben sich für die beiden unterschiedlichen

Treibungsmodi des Systems für dieselben, jeweils betrachteten Längen τ der Pfade voneinander differierende Ladungswahrscheinlichkeitsverteilungen $p_\tau(q)$ der Endpunkte und somit für die zugehörigen Symmetriefunktionsanstiege ein von der Frequenz f_S der treibenden Spannung abhängiges Konvergenzverhalten.

6. Zusammenfassung

Zum einen wurden die thermischen Polarisationsfluktuationen eines Silbernatriumdinitrit-Kristalles und damit eines kristallinen festen Ferroelektrikums erstmals durch die Bestimmung des bei Kurzschluss resultierenden Rauschstromes experimentell nachgewiesen. Indem der Einkristall an einen als Strom-Spannungswandler beschalteten Operationsverstärker angeschlossen wurde, konnte über dessen Strom-Spannungsübertragungsfunktion der thermische Rauschstrom des Ferroelektrikums messbar gemacht werden. Unter der Berücksichtigung des zum Teil von der komplexen Impedanz des angeschlossenen Kristalles abhängigen Eigenrauschens des Verstärkers war es möglich, aus der am Ausgang des Strom-Spannungswandlers auftretenden Rauschspannung die gesuchten, an dessen Eingang anliegenden thermischen Stromfluktuationen des kurzgeschlossenen Kristalles zu ermitteln. Hierbei ergab sich für das Spektrum der thermischen Stromschwankungen des verlustbehafteten Ferroelektrikums eine Frequenzabhängigkeit in der Form einer Schulter. Diese lässt sich durch das verallgemeinerte Nyquist-Theorem als ein Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems beschreiben. Dessen Gültigkeit ließ sich für alle untersuchten Kristalltemperaturen und damit nicht nur außerhalb, sondern auch in der Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges des Kristalles, welcher sich für jede betrachtete Temperatur in einem thermischen Gleichgewichtszustand befand, nachweisen. In diesem Zusammenhang wurde in der Tat das demnach zu erwartende temperaturabhängige Verhalten der gemessenen Rauschspektren in der Form einer sich bei einer Annäherung an die strukturelle Phasenumwandlung zunächst in die Richtung der kleinen Frequenzen und nach einem erfolgtem Übergang in die ferroelektrische Phase wieder in die Richtung der größeren Frequenzen verschiebenden Schulter beobachtet. Hierbei rückte diese innerhalb des für die kritische Temperatur des Ferroelektrikums bestimmten Intervalles am weitesten in den niederfrequenten Bereich des Spektrums vor. Somit wurde eine Korrelation des Verhaltens der ermittelten Rauschstromspektren mit dem Abstand zur kritischen Temperatur des ferroelektrischen Kristalles experimentell nachgewiesen.

Zum anderen wurde nun ein in einem Nichtgleichgewichtszustand befindliches System in der Form einer sinusgetriebenen RC-Parallelschaltung untersucht. Für diese und damit erstmals für ein periodisch getriebenes elektrisches System wurde überprüft, ob sich im eingeschwungenen Zustand die thermischen Schwankungen der totalen Entropieproduktion und der Arbeit durch Fluktuationstheoreme beschreiben lassen. Sowohl für den Fall des moderat als auch den Fall des stark getriebenen Systems konnte die Gültigkeit des integralen Fluktuationstheorems für die totale Entropieänderung experimentell nachgewiesen werden. Dies bestätigt die in [28] postulierte Universalität des Theorems und dass nach einer erfolgten Änderung der treibenden Spannung für dessen Gültigkeit keine anschließende Relaxation des Systems in einen stationären Zustand erforderlich ist. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass die integrale Fluktuationsrelation für die totale Entropieproduktion in beiden Fällen für alle untersuchten Trajektorienlängen der durch den Widerstand R fließenden Ladung erfüllt ist. Damit gilt diese nicht nur für Pfade, deren Längen der Periodendauer der treibenden Sinusspannung entsprechen, sondern auch für Trajektorien, deren Längen einen Bruchteil dieser Periodendauer darstellen.

Auf die nachgewiesene Gültigkeit der integralen Fluktuationsbeziehung aufbauend wurden für den Fall des moderat getriebenen Systems und damit für den Fall, dass der RC-Parallelschaltkreis immer wieder aus dem zeitabhängigen in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann, nun die detaillierten Fluktuationstheoreme für die totale Entropieänderung und die Arbeit untersucht. Hierbei wurde deren Gültigkeit nicht nur für ein gegenüber einer Umkehrung symmetrisches Protokoll, sondern erstmals auch für Protokolle, welche keine Umkehrsymmetrie aufweisen, überprüft. Es ergab sich, dass die detaillierten Fluktuationsrelationen nicht nur, wie in [34] angenommen, für das Vorliegen eines gegenüber einer Umkehrung symmetrischen Protokolles, sondern für alle betrachteten Protokolle gelten. Offensichtlich ist für die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehungen die in

[34] vorausgesetzte Umkehrsymmetrie des Protokolles bzw. ein zum Vorwärtsprotokoll identisches Rückwärtsprotokoll nicht erforderlich, da die für deren Gültigkeit entscheidende Bedingung, dass die am Ende des Umkehrprozesses vorliegende Ladungswahrscheinlichkeitsverteilung der zu Beginn des Vorwärtsprozesses bestehenden entspricht, im Falle des moderat getriebenen Systems nicht nur für einen zum Vorwärtsprozess identischen, sondern auch für einen sich von diesem unterscheidenden Umkehrprozess erfüllt ist. In diesem Zusammenhang ist es zu erwarten, dass die detaillierten Fluktuationstheoreme für die totale Entropieproduktion und die Arbeit nicht nur für die untersuchten, sondern für beliebige Trajektorienlängen erfüllt sind. Somit sollten diese allgemein im Falle einer zeitabhängigen, periodischen treibenden Kraft, sofern das jeweils betrachtete System schneller relaxieren kann, als es getrieben wird, für beliebige Protokolle gelten. Darüber hinausgehend könnte man, aufgrund dessen, dass für die Gültigkeit der detaillierten Relationen erwiesenermaßen keine Umkehrsymmetrie der Protokolle erforderlich ist, annehmen, dass diese auch für treibende Kräfte mit einer nichtperiodischen und somit einer beliebigen, stetigen Zeitabhängigkeit gelten, unter der Voraussetzung, dass auch hierfür das getriebene System immer wieder aus dem zeitabhängigen in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand relaxieren kann.

Abschließend bot es sich an, auf den an dem sinusgetriebenen RC-Parallelschaltkreis erfolgreich durchgeführten Untersuchungen aufbauend, das RC-Glied durch die Hinzunahme einer Spule zu einem elektrischen Schwingkreis zu erweitern und erstmals die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsrelation für die in diesen injizierte Energie zu untersuchen. Hierfür wurde der Resonanzkreis mittels Frequenzvariation der treibenden Sinusspannung zum einen in dem Bereich seiner Eigenfrequenz und zum anderen außerhalb davon getrieben. In beiden Fällen konnte die Gültigkeit der detaillierten Fluktuationsbeziehung für die Arbeit für den unterhalb seiner oberen Grenzfrequenz getriebenen Parallelschwingkreis experimentell nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang wurde für die Anstiege der jeweiligen Symmetriefunktionen ein von der Frequenz der treibenden Spannung abhängiges Konvergenzverhalten festgestellt. Auch im Falle des Schwingkreises ist das detaillierte Fluktuationstheorem für die Arbeit für alle betrachteten Integrationszeiten und damit wiederum auch für Protokolle, welche gegenüber einer Umkehrung nicht symmetrisch sind, erfüllt.

Somit wurden mit den an dem sinusgetriebenen RC-Glied und dem Parallelschwingkreis erfolgreich vorgenommenen Untersuchungen der Fluktuationstheoreme diese elektrischen Systeme als eine geeignete Alternative zu den hierfür üblicherweise herangezogenen kolloidalen Experimenten verifiziert.

7. Ausblick

Zum einen bietet es sich an, auf den an Silbernatriumdinitrit durchgeführten, dielektrischen Rauschmessungen als Grundlage aufbauende Rauschuntersuchungen von Phasenübergängen weiterer ferroelektrischer fester Kristalle oder ferroelektrischer Keramiken vorzunehmen.

Des Weiteren wurde innerhalb der Fachgruppe u.a. auch das Phänomen der stochastischen Resonanz [66] untersucht [67, 68, 69, 70]. Hierfür wird ein verrauschtes, schwaches periodisches Signal an den Eingang eines nichtlinearen, bistabilen Systems gelegt und durch eine Erhöhung der Rauschstärke am Eingang mittels einer externen Rauschquelle so beeinflusst, dass zum einen das periodische Signal am Ausgang des Systems selbst verstärkt und zum anderen auch sein Signal-Rausch-Abstand verbessert wird [68]. Daran anknüpfend könnte ein ferroelektrischer Silbernatriumdinitrit-Kristall als System eingesetzt und versucht werden, den Effekt der stochastischen Resonanz nun mithilfe seines aufgrund der thermischen Polarisationsfluktuationen resultierenden Eigenrauschens anstelle einer externen Rauschquelle herbeizuführen. Mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Erkenntnissen über das temperaturabhängige Rauschverhalten von Silbernatriumdinitrit wäre es nämlich möglich, die Rauschstärke des Kristalles mithilfe der Temperatur gezielt zu steuern. Könnte man in der Tat für eine bestimmte Temperatur des Kristalles das Phänomen der stochastischen Resonanz beim Durchgang des Signales durch das Ferroelektrikum beobachten, hätte man das Prinzip einer möglichen Anwendung zur Verbesserung der Qualität verrauschter schwacher periodischer Signale.

Zur experimentellen Überprüfung der sich aus den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Fluktuationstheoreme ergebenden Annahme, dass die detaillierten Fluktuationsrelationen für die totale Entropieproduktion und die Arbeit möglicherweise auch für treibende Kräfte mit einer nichtperiodischen und somit einer beliebigen, stetigen Zeitabhängigkeit gelten, könnte man statt des Sinussignales nun ein Frequenzgemisch an den RC-Parallelschaltkreis anlegen. Damit gewährleistet ist, dass die Schaltung schneller relaxieren kann, als sie getrieben wird, könnte dies beispielsweise ein Rauschsignal sein, welches zuvor mit einem Tiefpass, dessen obere Grenzfrequenz kleiner als die Relaxationsfrequenz des RC-Gliedes ist, gefiltert wurde.

Abschließend böte es sich an, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen der Schwankungen eines sich im thermischen Gleichgewichtszustandes befindenden, ferroelektrischen Silbernatriumdinitrit-Kristalles und die an einer weit aus dem thermischen Gleichgewicht getriebenen RC-Schaltung vorgenommenen Untersuchungen der thermischen Fluktuationen der Arbeit zusammenzuführen. Hierzu würde nun in den Kristall eine Energie, welche in der Größenordnung seines thermischen Eigenrauschens läge, injiziert und somit das Ferroelektrikum in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzt werden. Es wäre sehr interessant und aufschlussreich, die Fluktuationen der in den Kristall injizierten Energie bzw. deren Verteilung zunächst für eine gegebene Temperatur außerhalb und anschließend innerhalb der Umgebung der ferroelektrischen Phasenumwandlung zu analysieren und hierbei die Frage zu beantworten, ob sich diese jeweils durch das Fluktuationstheorem der Arbeit beschreiben lassen. Somit würde zum ersten Mal dessen Gültigkeit für ein Ferroelektrikum als ein phasenübergangskorreliertes System untersucht werden.

Anhang

A.1 Schaltplan des mehrstufigen Spannungsverstärkers

Die Abbildung A.1 zeigt das Schaltbild des akkubetriebenen, rauscharmen Eigenbau-Spannungsverstärkers der elektronischen Werkstatt des Departements für Physik an der ENS de Lyon, welcher zur Messung der thermischen Fluktuationen des periodisch getriebenen RC-Gliedes und des Parallelschwingkreises eingesetzt wurde.

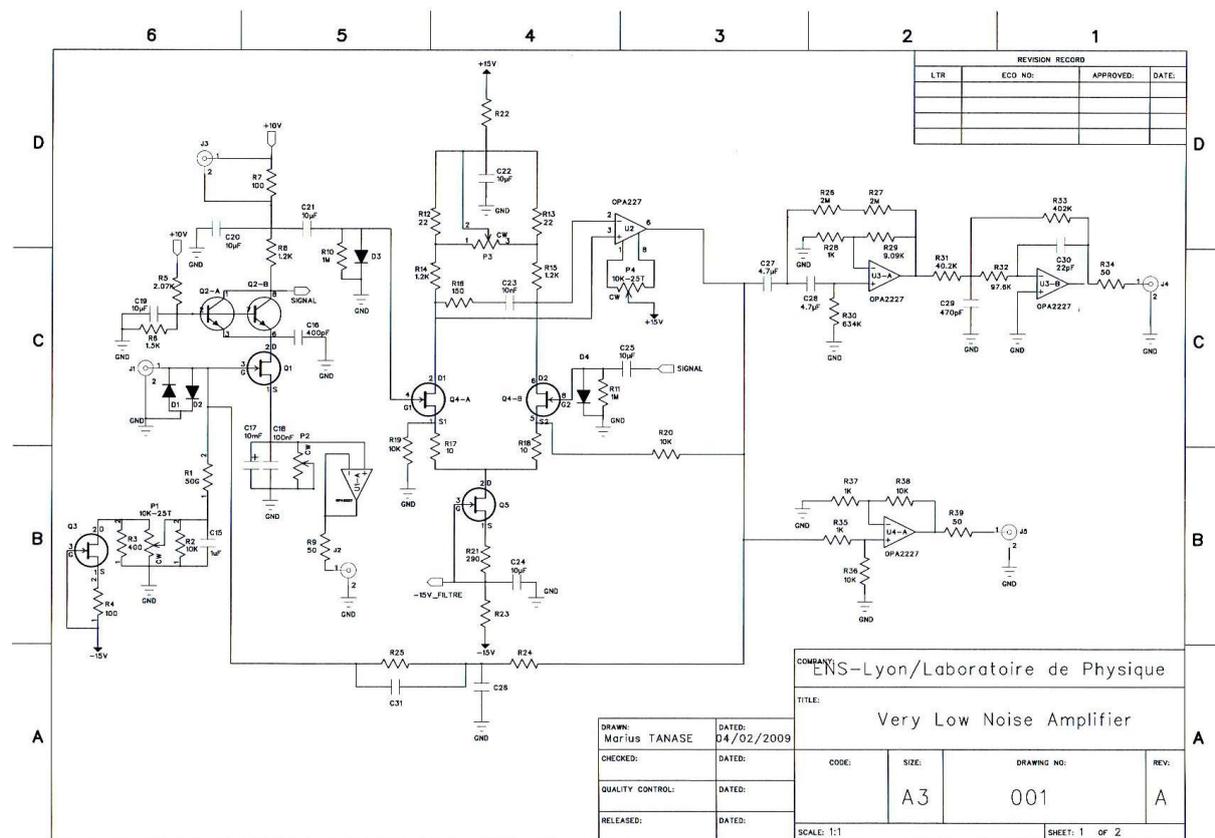


Abbildung A.1 Schaltplan des rauscharmen, mehrstufigen Eigenbau-Spannungsverstärkers der elektronischen Werkstatt des Departements für Physik an der ENS de Lyon

A.2 Programme zur automatischen Messung und Temperaturregelung

Zur Automatisierung der Erfassung der Rauschspannung am Verstärkerausgang mithilfe des Spektrumanalysators wurde unter Linux in der Programmiersprache Python folgendes Programm erstellt.

```
from Gpib import *
import time
from time import sleep
v = Gpib("FFT spectrum analyzer")
d = open("FFT-analysator.dat","w")

v.write("*CAL?") #Kalibrierung
sleep(30)
g=v.read() #Ausgabe einer Null im Fall einer erfolgreich durchgefuehrten Kalibrierung
print g
v.write("*RST")
v.write("*CLS")

#Einstellungen

v.write("INSTRUMENT:SEL SCAL") #skalarer Modus
v.write("FREQ:stop 25e+3")
v.write("INP1:IMP 1e6") #Eingangswiderstand 1 MΩ fuer eine korrekte Spannungsmessung
v.write(":Corr1:Impedance 1000000") #zum Umrechnen auf Leistung
v.write("BAND:MODE:ARB ON")
v.write("BANDWIDTH:auto ON")
v.write("wind HANNing") #fuer Rauschmessungen
v.write("detector SAMPlE")
v.write("SENS:SWEEP:POIN 3201")
v.write("calc1:feed 'XFR:POW:PSD 1'")
v.write(":Voltage:Rang:Unit:Voltage dBm")
v.write("Voltage:Rang -73.01") #minimaler Messbereich
v.write("INIT:CONT ON") #kontinuierlicher Sweep

#Mittelung

v.write("SENS:AVERAGE:TYPE RMS;TCON NORM") #RMS-Mittelung
v.write("SENS:AVERAGE:coun 1000") #1000 Mittelungsdurchlaeufe
v.write(":disp:trace:y:auto ONCE")
v.write("AVERAGE ON")
sleep(300)

#Datenübertragung

v.write("trac:copy D1, trac1") #kopiert Daten von Spur 1 in ein Datenregister D1
v.write(":FORMAT ASC")
v.write("CALC1:DATA?") #Datenabfrage
```

```
for i in range (1,3202):  
    u=v.read(22)  
    j=v.read(1)  
    print u  
    x=[str(u)+'\n']  
    d.writelines(x)  
d.close()
```

Zur Messung mit dem Impedanzanalysator wurden folgende Python-Programme verwendet.

```

import sys
from decimal import *
from time import sleep,time,strftime
from hp4192_lib import Hp4192
from TempRegel import TempRegel

hp=Hp4192()
temp = TempRegel()

def frange(*args):
    start = 0
    step = 1
    if len(args) == 1:
        stop = args[0]
    if len(args) > 1:
        start = args[0]
        stop = args[1]
        if len(args) > 2:
            step=args[2]

    ret = []
    i = start
    while i<stop:
        ret.append(i)
        i += step
    return ret

freqs = []

freqs.extend( frange(Decimal("0.0234375"), Decimal("25.1"), Decimal("0.0078125")) )
#freqs.extend( frange(1, 10, 1) )
#freqs.extend( frange(10, 100, 10) )
#freqs.extend( frange(100, 1001, 100) )
#freqs.extend( frange(1000, 10001, 1000) )

hp.makeuniquelist(freqs)

print "\nMessfrequenzen: ", freqs

#temps_up = frange(27,80.1,1)
#hold_temp0=80
#temps_hold0 = [hold_temp0 for x in xrange(1,60)]
#temps_up1 = frange(22,70,0.5)
#hold_temp1=70
#temps_hold1 = [hold_temp1 for x in xrange(1,120)]
temps_down1= frange(38.2,38.3,0.1)
#temps_hold2 = [110 for x in xrange(1,60)]
#temps_down2 = frange(36,43,0.1)

```

```
#temps_down3 = frange(20,36,0.20)
temps_down1.reverse()
#temps_down2.reverse()
#temps_down3.reverse()
#temps = temps_down1 + temps_hold2 + temps_down2 + temps_down3
#temps = temps_up + temps_hold0 + temps_up1 + temps_hold1 + temps_down1 + temps_down2 +
temps_down3
#temps = temps_up1 + temps_hold1 + temps_down1 + temps_down2 + temps_down3
#temps = temps_down1 + temps_down2 + temps_down3
temps = temps_down1

print "\nSolltemperaturen: ", temps
f = file('/mnt/HOME/MPLATZ/agno3_22.dat', 'w')

for t in temps:
    table = []
    temp.setTemp(t)
    msg = False
    while abs(temp.getTemp()-t) > 0.03:

        if not msg:
            sys.stdout.write( "Warte auf Temperatur %13fC." % t )
        else:
            sys.stdout.write( "." )
        sys.stdout.flush()
        msg = True
        sleep( 30 ) # schlafe 30 s zur Temperaturstabilisierung

    sys.stdout.write( " Messung wird durchgefuehrt --> " )
    sys.stdout.flush()

    results = hp.frange( freqs )
    table =hp.resultstotable( results )

    sys.stdout.write( " OK\n" )
    sys.stdout.flush()

    for line in table:
        k=0
        f.write( "%s\t" % t )
        for i in line:
            k=k+1
            f.write( "%s\t" % i )
            if k == 3:
                f.write( "0\t" )
        f.write("%s\t%s\t" % (strftime("%H:%M:%S"),str(time())))
        f.write("\n")
    f.flush()
```

```
#     if t == hold_temp0:
#         sys.stdout.write( "Warte 60 Sekunden" )
#         sleep (60)

#     if t == hold_temp1:
#         sys.stdout.write( "Warte 60 Sekunden" )
#         sleep (60)

f.close

#print table

#g = file('/mnt/HOME/MPLATZ/SOLLTEPY.TUR', 'r')
```

```
import Gpib
from time import sleep

class Hp4192:

    def __init__( self ):
        self.ana = Gpib.Gpib("HP4192A")
        self.ana.clear()
        # self.write("D1") # set srq when ready
        self.write("F1") # output all three fields
        self.write("W0T3") # no sweep and manual trigger
        #self.write("A4B2") # measure (show) capacity and tangens_delta
        #self.write("A1B1") # miss Z
        self.write("A2B3") #miss G und B in Siemens
        #self.write("V1")
        #self.write("OL1V")

    def __del__( self ):
        #self.ana.clear()
        self.ana.write("T1")

    #
    # Schreibt an das Geraet
    #
    def write( self, string ):
        self.ana.write( string )

    #
    # Liest die Ausgabe des Geraetes aus
    #
    def read( self ):
        return self.ana.read()

    #
    # Macht eine einzelne Messung fuer freq (in kHz)
    #
    # Rueckgabe ist ein dictionary mit namen:werten (jeweils strings)
    #
    def singlefreq( self, freq ):
        if freq < 0.005:
            raise FreqToLow
        if freq > 13000:
            raise FreqToHigh
        res = ""
        self.write("W0T3") # no sweep and manual trigger
        self.write("FR%9.4fEN" % freq)
        self.ana.trigger()
        #self.ana.wait(4096) #should wait for an SRQ from the client...
        error = 0 #
```

```

while error < 10:          # try up to 10 times to read data
    try:                  #
        res = self.read() #
    except:               # give up after ten
        error += 1      # unsuccessfull attempts
        sleep(1)        #
    else:                 #
        error = 20      #

ret = {}
# print(res) #temporaer

try:
#     if res[4] == "N":
#         ret['status'] = res[0]
#         res = res[1:]
#     ret['status_a'] = res[0]; res = res[1:]
#     ret['mode_a'] = res[0:2]; res = res[2:]
#     ret['deviation_a'] = res[0]; res = res[1:]
#     ret['display_a'] = res[0:11]; res = res[12:]
#     ret['status_b'] = res[0]; res = res[1:]
#     ret['mode_b'] = res[0:2]; res = res[2:]
#     ret['deviation_b'] = res[0]; res = res[1:]
#     ret['display_b'] = res[0:11]; res = res[12:]
#     ret['mode_c'] = res[0]; res = res[2:]
#     ret['display_c'] = res[0:res.find("\r\n")]

    ret['status_a'] = res[0]; res = res[1:]
    ret['mode_a'] = res[0:2]; res = res[2:]
    ret['deviation_a'] = res[0]; res = res[1:]
    ret['display_a'] = res[0:11]; res = res[12:]
    ret['status_b'] = res[0]; res = res[1:]
    ret['mode_b'] = res[0:2]; res = res[2:]
    ret['deviation_b'] = res[0]; res = res[1:]
    ret['display_b'] = res[0:11]; res = res[12:]
    ret['unit_c'] = res[0]; res = res[3:]
    ret['display_c'] = res[0:res.find("\r\n")]
except IndexError: pass
return ret

#
# Macht eine Serie von Messungen mit den angegebenen (Liste, Tuple) Frequenzen
#
# Rueckgabe ist eine Liste von dictionaries (siehe singlefreq)
#
def freqrange( self, frange ):
    res = []
    for i in frange:
        try:
            res.append( self.singlefreq( i ) )

```

```
        except KeyboardInterrupt:
            raise # stop on Strg+C
        except:
            pass # resume with next freq otherwise
    return res

#
# Konvertiert das Ergebnis von freqrange oder singlefreq in eine Tabelle
# mit den Spalten display_c, display_a, display_b, unit_c,
# status_a, mode_a, deviation_a, status_b, mode_b, deviation_b,
#
def resultstotable( self, results ):
    ret = []
    rex = []
    if hasattr( results, "keys" ):
        if results.has_key("display_c"):
            ret.append( results["display_c"] )
        if results.has_key("display_a"):
            ret.append( results["display_a"] )
        if results.has_key("display_b"):
            ret.append( results["display_b"] )
        if results.has_key("unit_c"):
            ret.append( results["unit_c"] )
        if results.has_key("status_a"):
            ret.append( results["status_a"] )
        if results.has_key("mode_a"):
            ret.append( results["mode_a"] )
        if results.has_key("deviation_a"):
            ret.append( results["deviation_a"] )
        if results.has_key("status_b"):
            ret.append( results["status_b"] )
        if results.has_key("mode_b"):
            ret.append( results["mode_b"] )
        if results.has_key("deviation_b"):
            ret.append( results["deviation_b"] )

    else:
        for line in results:
            ret.append( self.resultstotable( line ) )

    return ret

#
# macht aus der Liste eine eindeutige Liste, also entfernt doppelte
# Eintraege
#
def makeuniquelist( self, list ):
    list.sort()
    for i in range(len(list)):
```

```
if i<len(list)-1:  
    while i<len(list)-1 and list[i+1] == list[i]:  
        del list[i+1]
```

class TempRegel:

```
def __init__( self, path = "/mnt/HOME/MPLATZ/" ):
    self.path = path
    self.back = 0

def setTemp( self, temp ):
    sollfile = file( self.path + "/SOLLTEPY.TUR", "w" )
    sollfile.write( str(temp)+"\n" )
    sollfile.close()
    #self.back = temp

def getTemp( self ):
    istfile = file( self.path + "/TEMPEPY.TUR", "r" )
    temp = istfile.readline()
    istfile.close()
    return float(temp)
    #return float(self.back)
```

Zur Temperaturregelung wurde folgendes Python-Programm verwendet.

```
from time import sleep
from pyvisa.visa import *
mm = instrument("GPIB::6")
nn = instrument("GPIB::7")
from math import sqrt
#import winioport
import time
import pickle

#Parameter fuer Regelgleichung

tn=80.0
ta=16.0
tv=10.0
k=-10.0

# Startwerte

heizwert1=0.0
ist=0.0
solltemp=0.0
stop=0

# Parameter für Widerstandsberechnung

temp1=0.0
summee=0.0
R0=1.0
schritte=0.0
mmw=0.0
A=3.9083e-3
B=-5.775e-7
umax=10

# erste Messung der Isttemperatur

mm.clear()
mm.write('RST')
mm.write('CLS')

# 4-Leitermethode

mm.write('CONF:FRES')

#Funktion fuer Messung

def messung():
```

```
mm.write('*CLS')
mm.write('READ?')
x= mm.read()
istr=float(x)
istR=istr
return istR

for i in range (0,5):
    istRR=messung()
    mmw=mmw+istRR
R= mmw/5000
mmw=0.0

#Funktion fuer Temperaturberechnung

def isttemp(A,B,R0,R):
    return -0.5*A/B-sqrt((0.5*A/B)*(0.5*A/B)-(R0-R)/(R0*B))

#Funktion fuer Regelparameter

def Regel(tn,ta,tv,k,e,summee,deltae):
    return k*(e+summee*(ta/tn)-deltae*(tv/ta))

#Regelprogramm
#dazu Endlosschleife

while stop != 1:
    try:
        # dat=open("Solltemperatur.dat", "r")
        # solltemp=pickle.load(dat)
        #dat.close()
        dat=file("Solltemperatur.dat", "r")
        solltemp = dat.readline()
    except:
        print("Datei kann nicht geoeffnet werden")
    for j in range (0,5):
        istRR=messung()
        mmw=mmw+istRR
        R=(mmw/5000)*(-1)
        mmw=0.0
        temp=isttemp(A,B,R0,R)
        print temp

#Heizwerteinstellung

deltae=temp1-temp
e=temp-float(solltemp)
summee=summee+e
heizwert=Regel(tn,ta,tv,k,e,summee,deltae)
```

```
if heizwert < 0:
    heizwert=0
elif heizwert>1000:
    heizwert=1000
else:
    if (temp1-temp) >1:
        heizwert = heizwert1
heizint=heizwert
u=heizint*umax/1000
heizwert1=heizwert
#u='VSET ' + str(g)
print u
p=2
nn.write("ISET" + str(p))
nn.write("VSET" + str(u))
temp1=temp
temp="%.2f" %temp
e="%.2f" %e
zeit=time.clock()
zeit2=time.asctime()
print R
print 'TSoll=',solltemp,' Tist=',temp,' Heiz=',heizint,' Tdif=',e,' ',zeit2
sleep(5)

mm.write(device, '*RST')
```

A.3 Programme zur statistischen Analyse

Zur Bestimmung und statistischen Analyse der gesuchten Größen der Arbeit, Wärme und der Entropieproduktionen auf der Basis der erfassten Spannungen am Ein- und Ausgang der Messschaltung wurde ein bestehendes Matlab-Programm von Prof. Dr. Ciliberto, welches zur Ermittlung der Spannungsspektren diente, zu den drei nachfolgend aufgeführten Programmen weiterentwickelt.

```
clear all; close all
```

```
amplif=-1.36e+004; % Verstärkung  
amplif1=1040; % Dämpfung
```

```
filenamebase='D:\Lyon Messungen\data45_0_';
```

```
total_point=500000000000;  
total_point2=500000000000;
```

```
Nfirst1=1;  
Nfile=10; % Anzahl der Messdateien
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
Nfile_computed=0;
```

```
Nfirst=Nfirst1+Nfile_computed;
```

```
dec=1; % Dezimierungsfaktor
```

```
NFFT=2^16; % Anzahl der Punkte für Durchführung einer FFT
```

```
% Parameter
```

```
c1=6.8e-12;  
c2=1e-9;  
T=296.6;  
Npeak=0;  
Npeakpeak=0;  
N=0;  
M=0;  
NN=0;  
MM=0;  
meanpp=0;  
meanww=0;  
meanss=0;  
meanww=0;  
meanqq=0;  
meanvarvar=0;  
mean_var_sig2=0;
```

```

mean_normvar_deltaStot=0;
mean_normvar_wbox=0;
mean_var_rho=0;
mean_var_trho=0;
mean_var_gtrho=0;
mean_mean_sig2=0;
pp=1.2e-5;

% Anzahl der Kanäle

nchannel=3;
%nchannel=4;

OVERLAP=round(NFFT*0.8); % Überlappung für Spektrumsschätzung

bin=400; % Anzahl der Klassen
fdrive=75; % Frequenz der treibenden Spannung
n=0.5; % Periode
nn=n/0.25;

if n==0.5 % als Skalierungsgrundlage für die Vergleichbarkeit von den für unterschiedliche n
    resultierenden Histogrammen

% zunächst nur erste Messdatei laden für Skalierung der Ladung

filename=[filenamebase num2str(Nfirst1) '.bin'];
read_ni2;fec=fec/dec;
dt=1/fec;
iitau=round(fec/fdrive);
itau=round(n*fec/fdrive);
tau=itau*dt;
Nsamples=length(data(1:nchannel:end));
sig1=detrend(decimate(data(1:nchannel:end),dec))/amplif1; % sinusförmige Eingangsspannung
sig2=detrend(decimate(data(2:nchannel:end),dec))/amplif; % fluktuierende Ausgangsspannung

Ladg=c1*(sig1-sig2)-c2*sig2; % durch den Widerstand fließende Ladung

ff=fix(length(Ladg)/iitau)-2;
rhovonqbei0einfile=[ ];
thovonqbei0einfile=[ ];
for ddd=1:ff
    jj=ddd*iitau;
    for m=1+jj-iitau:iitau+jj-iitau
        if sig1(m)== max(sig1(1+jj-iitau:iitau+jj-iitau)); % Maximum der Sinusspannung als Startpunkt
            rhovonqbei0=Ladg(m);
            rhovonqbei0einfile=[rhovonqbei0einfile rhovonqbei0];
            thovonqbei0=Ladg(m+iitau);
            thovonqbei0einfile=[thovonqbei0einfile thovonqbei0];
        end
    end
end

```

```

    end
end

mean_rhovonqbei0infile=mean(rhovonqbei0infile);
pwb=rhovonqbei0infile/mean_rhovonqbei0infile;
maxi=2*(max((pwb)));
stepstep=maxi/bin;
xww=(-bin:bin)* stepstep;
ts=(-bin:bin)*0;

mean_trhovonqbei0infile=mean(thovonqbei0infile);
tpwb=thovonqbei0infile/mean_trhovonqbei0infile;
tmaxi=2*(max((tpwb)));
tstepstep=tmaxi/bin;
txww=(-bin:bin)* tstepstep;
tst=(-bin:bin)*0;

%Histogramme der Ladung

gesrhovonqbei0=[ ];
tgesrhovonqbei0=[ ];

for fileidx=1:Nfile
    fileidx1=Nfile_computed+fileidx;
    filename=[filenamebase num2str(Nfirst+fileidx-1) '.bin'];
    disp(sprintf('File : %s',filename));
    read_ni2;fec=fec/dec;
    Nsamples=length(data(1:nchannel:end));
    dt=1/fec;

    iitau=round(fec/fdrive);
    itau=round(n*fec/fdrive);
    tau=iitau*dt;

    sig1=detrend(decimate(data(1:nchannel:end),dec))/amplif1; % sinusförmige Eingangsspannung
    sig2=detrend(decimate(data(2:nchannel:end),dec))/amplif; % fluktuierende Ausgangsspannung

    if (max(abs(sig2)) < pp)

        Ladg=c1*(sig1-sig2)-c2*sig2; % durch den Widerstand fließende Ladung

        ff=fix(length(Ladg)/iitau)-2;
        rhovonqbei0=[ ];
        thovonqbei0=[ ];

        for ddd=1:ff
            jj=ddd*iitau;
            for m=1+jj-iitau:iitau+jj-iitau
                if sig1(m)== max(sig1(1+jj-iitau:iitau+jj-iitau)); % Maximum der Sinusspannung als Startpunkt

```

```

    rrrhovonqbei0=Ladg(m);
    rhovonqbei0=[rhovonqbei0 rrrhovonqbei0];
    gesrhovonqbei0=[gesrhovonqbei0 rrrhovonqbei0];
    ttthovonqbei0=Ladg(m+itau);
    thovonqbei0=[thovonqbei0 ttthovonqbei0];
    tgesrhovonqbei0=[tgesrhovonqbei0 ttthovonqbei0];
end
end
end

mean_rhovonqbei0=mean(rhovonqbei0);
pw=rhovonqbei0/mean_rhovonqbei0;
Hp=hist(pw,xww);figure(1);
    for k=1:length(Hp)
        ts(k)=ts(k)+Hp(k);
    end
semilogy(xww,Hp);grid on;hold on;
title('single normalized histograms ')
xlabel('q(t)/<q(t)> at the beginning of trajectory ')
ylabel(' pdf')

mean_trhovonqbei0=mean(thovonqbei0);
tpw=thovonqbei0/mean_trhovonqbei0;
Hpt=hist(tpw,txww);figure(2);
    for k=1:length(Hpt)
        tst(k)=tst(k)+Hpt(k);
    end
semilogy(txww,Hpt);grid on;hold on;
title('single normalized histograms ')
xlabel('q(t)/<q(t)> at the end of the trajectory ')
ylabel(' pdf')

end
end

tts=ts/Nfile;
ttst=tst/Nfile;

%über alle Messdateien gemittelte Histogramme der Ladung

figure(3);semilogy(xww,tts);grid on;hold on
title('averaged normalized histogram ')
xlabel('q/<q> at the beginning of trajectory ')
ylabel(' pdf')

figure(4);semilogy(txww,ttst);grid on;
title('averaged normalized histogram ')
xlabel('q/<q> at the end of the trajectory ')
ylabel(' pdf')

```

```

mean_gesrhovonqbei0=mean(gesrhovonqbei0);
mean_rho=mean(gesrhovonqbei0/mean_gesrhovonqbei0);
var_rho=var(gesrhovonqbei0/mean_gesrhovonqbei0);

mean_tgesrhovonqbei0=mean(tgesrhovonqbei0);
mean_trho=mean(tgesrhovonqbei0/mean_tgesrhovonqbei0);
var_trho=var(tgesrhovonqbei0/mean_tgesrhovonqbei0);

%zunächst nur erste Messdatei laden für die Skalierung der gesuchten Größen der Gesamtentropie-
änderung, Entropieänderung des Systems und Arbeit

filename=[filenamebase num2str(Nfirst1) '.bin'];
read_ni2;fec=fec/dec;
dt=1/fec;
iitau=round(fec/fdrive);
itau=round(n*fec/fdrive);
tau=iitau*dt;
Nsamples=length(data(1:nchannel:end));
sig1=detrend(decimate(data(1:nchannel:end),dec))/amplif1; % sinusförmige Eingangsspannung
sig2=detrend(decimate(data(2:nchannel:end),dec))/amplif; % fluktuierende Ausgangsspannung

deltaStoteinfile=[ ];
deltaSeinfile=[ ];
wboxeinfile=[];

ff=fix(length(Ladg)/iitau)-2;
for ddd=1:ff
    jj=ddd*iitau;
    for m=1+jj-iitau:iitau+jj-iitau
        if sig1(m)== max(sig1(1+jj-iitau:iitau+jj-iitau)); % Maximum der Sinusspannung als Startpunkt
            ddeltaS=1.38e-23*(((Ladg(m+iitau)/mean_tgesrhovonqbei0-mean_trho).^2)/(2*var_trho)-
            ((Ladg(m)/mean_gesrhovonqbei0-mean_rho).^2)/(2*var_rho)); % Entropieänderung des Systems
            injectedpower1=c1*(diff(sig1(m:m+iitau+1))/dt.*sig2(m:m+iitau));
            F=cumsum(injectedpower1)*dt;
            wbox1=F(end)-F(1);
            wwbox=wbox1-0.5*c1*(sig2(m+iitau).^2-sig2(m).^2); % Arbeit
            ubox=(sig2(m+iitau).^2-sig2(m).^2)*0.5*c2;
            qbox=wwbox-ubox; % Wärme
            ddeltaStot=ddeltaS+qbox/T; % Gesamtentropieänderung
            if abs(ddeltaStot)==inf
                disp(' deltaStot = inf ')
            elseif isnan([ddeltaStot]) == 1
                disp(' deltaStot = nan ')
            else
                deltaStoteinfile=[deltaStoteinfile ddeltaStot];
            end
        end
        if abs(ddeltaS)==inf
            disp(' deltaS = inf ')
        elseif isnan([ddeltaS]) == 1

```

```

    disp(' deltaS = nan ')
else
    deltaSeinfile=[deltaSeinfile ddeltaS];

end
if abs(wwbox)==inf
    disp(' wwbox = inf ')
elseif isnan([wwbox]) == 1
    disp(' wwbox = nan ')
else
    wboxeinfile=[wboxeinfile wwbox];
end
end
end
end
mean_deltaStoteinfile=mean(deltaStoteinfile);
pwq=deltaStoteinfile/mean_deltaStoteinfile;
maxiq=2*(max((pwq)));
stepstepq=maxiq/bin;
xwwq=(-bin:bin)*stepstepq;
tq=(-bin:bin)*0;
t=(-bin:bin)*0;

maxiqs=10*(max((deltaSeinfile)));
stepstepqs=maxiqs/1000;
xwwqs=(-1000:1000)*stepstepqs;
tsd=(-1000:1000)*0;

mean_wboxeinfile=mean(wboxeinfile);
wpwb=wboxeinfile/mean_wboxeinfile;
wmaxi=2*(max((wpwb)));
wstepstep=wmaxi/bin;
wxww=(-bin:bin)*wstepstep;
wt=(-bin:bin)*0;

smaxis=2*(max((sig2)));
sstepsteps=smaxis/bin;
sxwws=(-bin:bin)*sstepsteps;
sgs=(-bin:bin)*0;
sts=(-bin:bin)*0;

gttst=0;

%Speicherung in Datei als Skalierungsgrundlage für die für n >0.5 resultierenden Histogramme

namebase='_viertel_StotGL_korr';
filenamebase3='D:\Matlabfiles\data45_0_';
filenamebase4=[filenamebase3 num2str(nn) namebase];
if length(data(1:nchannel:end))>=total_point

```

```

eval(['save ' filenamebase4 ' filenamebase txww sts smaxis sstepsteps sxwws sgs wmaxi wsteps-
tep wxww wg wt wpwb g pwb xww stepstep ts tts tst ttst pwq stepstepq xwwq gq tq t stepstepqs
xwwqs gqs tqs tsd var_rho mean_gesrhovonqbei0 mean_rho gesrhovonqbei0 ']);
end
end

```

```

if n > 0.5
    filenamebase5='D:\Matlabfiles\data45_0_2_viertel_StotGL_korr';
    eval(['load ' filenamebase5 ])
    gtst=(-bin:bin)*0;
    gtgesrhovonqbei0=[ ];

```

%Histogramme der am Trajektorienende vorliegenden Ladung

```

for fileidx=1:Nfile
    fileidx1=Nfile_computed+fileidx;
    filename=[filenamebase num2str(Nfirst+fileidx-1) '.bin'];
    disp(sprintf('File : %s',filename));
    read_ni2;fec=fec/dec;
    Nsamples=length(data(1:nchannel:end));
    dt=1/fec;

    iitau=round(fec/fdrive);
    itau=round(n*fec/fdrive);
    tau=iitau*dt;

    sig1=detrend(decimate(data(1:nchannel:end),dec))/amplif1; % sinusförmige Eingangsspannung
    sig2=detrend(decimate(data(2:nchannel:end),dec))/amplif; % fluktuierende Ausgangsspannung

    if (max(abs(sig2)) < pp)

        Ladg=c1*(sig1-sig2)-c2*sig2; % durch den Widerstand fließende Ladung

        ff=fix(length(Ladg)/iitau)-2;
        gthovonqbei0=[ ];
        for ddd=1:ff
            jj=ddd*iitau;
            for m=1+jj-iitau:iitau+jj-iitau
                if sig1(m)== max(sig1(1+jj-iitau:iitau+jj-iitau)); %Maximum der Sinusspannung als Startpunkt
                    gttthovonqbei0=Ladg(m+iitau);
                    gthovonqbei0=[gthovonqbei0 gttthovonqbei0];
                    gtgesrhovonqbei0=[gtgesrhovonqbei0 gttthovonqbei0];
                end
            end
        end
        end
        end

        mean_gtrhovonqbei0=mean(gthovonqbei0);
        gtpw=gthovonqbei0/mean_gtrhovonqbei0;
        Hptg=hist(gtpw,txww);figure(5);
        for k=1:length(Hptg)

```

```

        gtst(k)=gtst(k)+Hptg(k);
    end
    semilogy(txww,Hptg);grid on;hold on;
    title('single normalized histograms')
    xlabel('q/<q> at the end of trajectory ')
    ylabel(' pdf')
end
end

mean_gtgesrhovonqbei0=mean(gtgesrhovonqbei0);
mean_tgesrhovonqbei0=mean_gtgesrhovonqbei0;
mean_gtrho=mean(gtgesrhovonqbei0/mean_gtgesrhovonqbei0);
mean_trho=mean_gtrho;
var_gtrho=var(gtgesrhovonqbei0/mean_gtgesrhovonqbei0);
var_trho=var_gtrho;

gttst=gtst/Nfile;

%über alle Messdateien gemittelttes Histogramm der am Trajektorienende vorliegenden Ladung

figure(6);semilogy(txww,gttst);grid on;
title('averaged normalized histogram ')
xlabel('q/<q> at the end of trajectory ')
ylabel(' pdf')

end

%Histogramme der gesuchten Größen der Gesamtentropieänderung, Entropieänderung des Systems
und Arbeit

deltaStotges=[ ];
for fileidx=1:Nfile
    fileidx1=Nfile_computed+fileidx;
    filename=[filenamebase num2str(Nfirst+fileidx-1) '.bin'];
    disp(sprintf('File : %s',filename));
    read_ni2;fec=fec/dec;
    Nsamples=length(data(1:nchannel:end));
    dt=1/fec;

    iitau=round(fec/fdrive);
    itau=round(n*fec/fdrive);
    tau=iitau*dt;

    sig1=detrend(decimate(data(1:nchannel:end),dec))/amplif1; % sinusförmige Eingangsspannung
    sig2=detrend(decimate(data(2:nchannel:end),dec))/amplif; % fluktuierende Ausgangsspannung

    if (max(abs(sig2)) < pp)

        Ladg=c1*(sig1-sig2)-c2*sig2; % durch den Widerstand fließende Ladung
    end
end

```

```

deltaStot=[];
deltaS=[];
wbox=[];

ff=fix(length(Ladg)/iitau)-2;
for ddd=1:ff
jj=ddd*iitau;
for m=1+jj-iitau:iitau+jj-iitau
if sig1(m)== max(sig1(1+jj-iitau:iitau+jj-iitau)); %Maximum der Sinusspannung als Startpunkt
ddeltaS=1.38e-23*(((Ladg(m+iitau)/mean_tgesrhovonqbei0-mean_trho).^2)/(2*var_trho)-
((Ladg(m)/mean_gesrhovonqbei0-mean_rho).^2)/(2*var_rho)); %Entropieänderung des Systems
injectedpower1=c1*(diff(sig1(m:m+iitau+1))/dt.*sig2(m:m+iitau));
F=cumsum(injectedpower1)*dt;
wbox1=F(end)-F(1);
wwbox=wbox1-0.5*c1*(sig2(m+iitau).^2-sig2(m).^2); %Arbeit
ubox=(sig2(m+iitau).^2-sig2(m).^2)*0.5*c2;
qbox=wwbox-ubox; % Wärme
ddeltaStot=ddeltaS+qbox/T; % Gesamtentropieänderung
if abs(ddeltaStot)==inf
disp(' deltaStot = inf ')
elseif isnan([ddeltaStot]) == 1
disp(' deltaStot = nan ')
else
deltaStot=[deltaStot ddeltaStot];
deltaStotges=[deltaStotges ddeltaStot];
end
if abs(ddeltaS)==inf
disp(' deltaS = inf ')
elseif isnan([ddeltaS]) == 1
disp(' deltaS = nan ')
else
deltaS=[deltaS ddeltaS];
end
if abs(wwbox)==inf
disp(' wwbox = inf ')
elseif isnan([wwbox]) == 1
disp(' wwbox = nan ')
else
wbox=[wbox wwbox];
end
end
end
end

mean_sig2=mean(sig2);
var_sig2=var(sig2);
mean_var=var(wbox);
mean_wbox=mean(wbox);
normvar_wbox=var(wbox/mean_wbox);

```

```
%Histogramme der Arbeit
```

```
wpw=wbox/mean_wbox;
wHp=hist(wpw,wxww);figure(7);
    for k=1:length(wHp)
        wt(k)=wt(k)+wHp(k);
    end
meanww=meanww+mean_wbox;
meanvarvar=meanvarvar+mean_var;
mean_normvar_wbox=mean_normvar_wbox+normvar_wbox;
mean_var_sig2=mean_var_sig2+var_sig2;
mean_mean_sig2=mean_mean_sig2+mean_sig2;
semilogy(wxww,wHp);grid on;hold on;
title('single normalized histograms ')
xlabel('W(tau)/<W(tau)> ')
ylabel(' pdf')
```

```
mean_deltaStot=mean(deltaStot);
normvar_deltaStot=var(deltaStot/mean_deltaStot);
```

```
%Histogramme der Gesamtentropieänderung
```

```
pv=deltaStot/mean_deltaStot;
Hq=hist(pv,xwwq);figure(8);
    for b=1:length(Hq)
        t(b)=t(b)+Hq(b);
    end
meanpp=meanpp+mean_deltaStot;
mean_normvar_deltaStot=mean_normvar_deltaStot+normvar_deltaStot;
semilogy(xwwq,Hq);grid on;hold on;
title('single normalized histograms')
xlabel('deltaStot(tau)/<deltaStot(tau)> ')
ylabel(' pdf')
```

```
%Histogramme der Entropieänderung des Systems
```

```
Hqs=hist(deltaS,xwwqs);figure(9);
    for b=1:length(Hqs)
        tsd(b)=tsd(b)+Hqs(b);
    end
semilogy(xwwqs,Hqs);grid on;hold on;
title('single histograms')
xlabel('deltaS ')
ylabel(' pdf')
```

```
%Histogramme der fluktuierenden Ausgangsspannung
```

```
sHps=hist(sig2,sxwws);figure(10);
    for k=1:length(sHps)
```

```

        sts(k)=sts(k)+sHps(k);
    end
    semilogy(sxwvs,sHps);grid on;hold on;
    title('single histograms')
    xlabel('U(t) ')
    ylabel(' pdf')

%Berechnung des Spektrums der fluktuierenden Ausgangsspannung

JJ=find(abs(sig)>std(sig)*3.5);
if (length(sig)>NFFT)
    [sp,f]=comspe(sig,fec,NFFT);
    w=2*pi*f;
    sp_file(fileidx1,:)=sp;

    end

else
    disp(' max(abs(sig2)) > 2e-5 ')
    Npeakpeak=Npeakpeak+1;
end
end

for ij=1:length(f)
    Spm(ij)=mean(sp_file(:,ij));
end

ji=find(f<110000 & f>=0.000000);

%Darstellung des Spektrums der fluktuierenden Ausgangsspannung

figure(11)
loglog(f(ji),Spm(ji),'r')
grid on
title('averaged spectrum')
xlabel('f (Hz)')
ylabel(' noise voltage density (V^2/Hz)')

M=Nfile-Npeakpeak;
MM=MM+M;
tt=t/MM;
ttq=tq/MM;
ttsd=tsd/MM;
wtt=wt/MM;
stts=sts/MM;
meanppp=meanpp/MM;
meanwww=meanww/MM;
mean_mean_mean_sig2=mean_mean_sig2/MM;
meanvarvarvar=meanvarvar/MM;

```

% über alle Messdateien gemittelttes Histogramm der Gesamtentropieänderung

```
figure(12);semilogy(xwwq,tt);grid on;
title('averaged normalized histogram')
xlabel('deltaStot(tau)/<deltaStot(tau)> ')
ylabel(' pdf')
```

% Symmetriefunktion der Gesamtentropieänderung

```
Lggw=log(tt); % Berechnung auf der Grundlage des gemittelten Histogrammes
for llw=1:bin
    Rwww(llw)=Lggw(bin+llw+1)-Lggw(bin-llw+1);
end
Ss=1.38e-23*Rwww/meanppp;
xzzw=(xwwq(bin+2:2*bin+1));
figure(18);plot(xzzw,Ss,'m+-');grid on;hold on
xlabel('deltaStot(tau)/<deltaStot(tau)> ')
ylabel(' symmetry function S(deltaStot(tau))')
```

% über alle Messdateien gemittelttes Histogramm der Entropieänderung des Systems

```
figure(13);semilogy(xwwqs,ttSD);grid on;
title('averaged histogram ')
xlabel('deltaS ')
ylabel(' pdf')
```

% über alle Messdateien gemittelttes Histogramm der fluktuierenden Ausgangsspannung

```
figure(14);semilogy(sxwws,sts);grid on;
title('averaged histogram')
xlabel('sig2 ')
ylabel(' pdf')
```

% über alle Messdateien gemittelttes Histogramm der Arbeit

```
figure(15);semilogy(wxww,wtt);grid on;
title('averaged normalized histogram')
xlabel('W(tau)/<W(tau)> ')
ylabel(' pdf')
```

% Symmetriefunktion der Arbeit

```
wLgg=log(wtt); % Berechnung auf der Grundlage des gemittelten Histogrammes
for ll=1:bin
    wRww(ll)=wLgg(bin+ll+1)-wLgg(bin-ll+1);
end
wSs=1.38e-23*T*wRww/meanwww;
wxzz=(wxww(bin+2:2*bin+1));
figure(16);plot(wxzz,wSs,'m+-');grid on;hold on
```

```

xlabel('W(tau)/<W(tau)> ')
ylabel(' symmetry function S(W(tau))')

%theoretisch zu erwartender Anstieg für die Symmetriefunktion der Arbeit

Summe=2*meanwww/(meanvarvarvar/(1.38e-23*T));

%für die Berechnung einer Gaußfunktion

mean_mean_normvar_wbox=mean_normvar_wbox/MM;
mean_mean_normvar_deltaStot=mean_normvar_deltaStot/MM;
mean_mean_var_sig2=mean_var_sig2/MM;

%Speicherung in Datei

namebase='_Stot_b_viertel_0komma5GLnorm_korr';
filenamebase3='D:\Matlabfiles\data45_0_';
filenamebase2=[filenamebase3 num2str(nn) namebase];
if length(data(1:nchannel:end))>=total_point2

    eval(['save ' filenamebase2 ' filenamebase fileidx1 dec NFFT pp bin fdrive n itau tau sig1 gttst sig2
Ladg xww txww gesrhovonqbei0 mean_gesrhovonqbei0 mean_tgesrhovonqbei0 mean_rho mean_trho
var_rho var_trho tts ttst MM xwwq xwwqs deltaStotges tt ttq ttsd meanppp S Ss xzzw
mean_mean_normvar_deltaStot wSs wtt stts sxwws wxww Summe meanwww meanvarvarvar
mean_mean_normvar_wbox mean_mean_var_sig2 mean_mean_mean_sig2 ']);

end

```

```

clear all; close all

base='D:\Matlabfiles\data45_0_';
namebase='_Stot_b_viertel_0komma5GLnorm_korr';

for l=2:7

filenamebase=[base num2str(l) namebase];
eval(['load ' filenamebase ])

%Histogramme der Entropieänderung des Systems

figure(1);semilogy(xwwqs,ttsd);grid on;hold on
title('averaged histogram ')
xlabel('deltaS ')
ylabel(' pdf')

%Histogramme der Gesamtentropieänderung

figure(2);semilogy(xwwq,tt);grid on;hold on
title('averaged normalized histogram')
xlabel('deltaStot(tau)/<deltaStot(tau)>')
ylabel(' pdf')

%Symmetriefunktionen der Gesamtentropieänderung

Lggw=log(tt);
for llw=1:bin
    Rwww(llw)=Lggw(bin+llw+1)-Lggw(bin-llw+1);
end
Ss=1.38e-23*Rwww/meanppp;
xzzw=(xwwq(bin+2:2*bin+1));
figure(3);plot(xzzw,Ss,'m+-');grid on;hold on
xlabel('deltaStot(tau)/<deltaStot(tau)> ')
ylabel(' symmetry function S(deltaStot(tau))')

%Ermittlung der Anstiege der Symmetriefunktionen

Jxz=find(abs(xwwq)<6.025); %Beschränkung des Bereiches der Fittung
p=polyfit(xwwq(Jxz),S(Jxz),1); %linearer Fit
plot(xwwq,p(1)*xwwq+p(2),'k--')

end

```

```

clear all; close all

slope=[ ];
nn=[ ];
Summesumme=[ ];
T=296.6;

base='D:\Matlabfiles\data45_0_';
namebase='_Stot_b_viertel_0komma5GLnorm_korr ';

for l=2:4:58

filenamebase=[base num2str(l) namebase];
eval(['load ' filenamebase ])

%Histogramme der Arbeit

figure(1);semilogy(wxww,wtt);grid on;hold on
title('averaged normalized histogram')
xlabel('W(tau)/<W(tau)> ')
ylabel(' pdf')

%Symmetriefunktionen der Arbeit

Lgg=log(wtt);
for ll=1:bin
    Rw(ll)=Lgg(bin+ll+1)-Lgg(bin-ll+1);
end
xzz=(wxww(bin+2:2*bin+1));
Ss=1.38e-23*T*Rw/(meanwww);
figure(2);plot(xzz,Ss,'m+-');grid on;hold on
xlabel('W(tau)/<W(tau)> ')
ylabel(' symmetry function S(W(tau))')

%Ermittlung und Darstellung der Anstiege der Symmetriefunktionen

FF=find(~isnan(Ss)&~isinf(Ss)); %für die Bestimmung der Menge der zu den auswertbaren Werten
%gehörigen Indizes
ff=max(xzz(FF)); %Maximum der zu diesen Indizes gehörigen Argumente
Jxz=find(xzz<ff/2); %Beschränkung der Fittung auf den Bereich bis ff/2
p=polyfit(xzz(Jxz),Ss(Jxz),1); %linearer Fit
slope=[slope p(1)]; %Anstieg der Regressionsgerade
plot(xzz,p(1)*xzz,'k--')
nn=[nn n];
figure(3);plot(nn,slope,'b+-')
title('slope as a function of n')
xlabel('n ')
ylabel(' slope')

```

%die theoretisch zu erwartenden Anstiege der Symmetriefunktionen

```
Summe=2*meanwww/(meanvarvarvar/(1.38e-23*T));
```

```
Summesumme=[Summesumme Summe];
```

```
figure(4);plot(nn,Summesumme,'r+-')
```

```
title('theoslope as a function of n')
```

```
xlabel('n ')
```

```
ylabel(' sum')
```

```
end
```

Literaturverzeichnis

- [1] K. STIERSTADT. *Thermodynamik*. Springer-Verlag Heidelberg/Dordrecht/London/New York, 2010.
- [2] A. EINSTEIN. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, Volume 322, Issue 8, pages 549-560, 1905.
- [3] H. BITTEL und L. STORM. *Rauschen*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1971.
- [4] F. RITORT. *Nonequilibrium fluctuations in small systems: From physics to biology*. Advances in Chemical Physics, vol. 137, 31-123 (2008). Ed. Stuart. A. Rice, Wiley publications, 2008.
- [5] CILIBERTO, S. JOUBAUD und A. PETROSYAN. *Fluctuations in out-of-equilibrium systems: from theory to experiment*. J. Stat. Mech.: Theor. Exp., P12003, 2010.
- [6] F. DOUARCHE, S. JOUBAUD, N. B. GARNIER, A. PETROSYAN und S. CILIBERTO. *Work fluctuation theorems for harmonic oscillators*. Physical Review Letters **97**(14), 140603, 2006.
- [7] F. DOUARCHE, L. BUISSON, S. CILIBERTO und A. PETROSYAN. Rev. Sci. Instr. **75** (12) 5084, 2004.
- [8] F. DOUARCHE, S. CILIBERTO und A. PETROSYAN. *Estimate of the free energy difference in mechanical systems from work fluctuations: experiments and models*. J. Stat. Mech. p09011, 2005.
- [9] S. JOUBAUD, N. B. GARNIER, F. DOUARCHE, A. PETROSYAN und S. CILIBERTO. *Experimental study of work fluctuations in a harmonic oscillator*. arXiv: 0703695, 2007.
- [10] T. SPECK. *The Thermodynamics of Small Driven Systems*. Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät Mathematik und Physik, 2007.
- [11] E. H. TREPAGNIER, C. JARZYNSKI, F. RITORT, G. E. CROOKS, C. J. BUSTAMANTE und J. LI-PHARDT. *Experimental test of Hatano and Sasa's nonequilibrium steady-state equality*. PNAS **101**(42), 15038-15041, 2004.
- [12] S. TOYABE, H. R. JIANG, T. NAKAMURA, Y. MURAYAMY und M. SANO. *Experimental test of a new equality: Measuring heat dissipation in an optically driven colloidal system*. Physical Review E **75**(1), 011122, 2007.
- [13] P. JOP, S. CILIBERTO und A. PETROSYAN. *Work and dissipation fluctuations near the stochastic resonance of a colloidal particle*. Eur. Phys. Lett. **81**, 5 (2008) 50005.
- [14] G. M. WANG, J. C. REID, D. M. CARBERRY, D. R. M. WILLIAMS, E. SEVICK und D. J. EVANS. *Experimental study of the fluctuation theorem in a nonequilibrium steady state*. Phys. Rev. E **71**, 046142, 2005.

- [15] A. IMPARATO, P. JOP, A. PETROSYAN und S. CILIBERTO. *Probability density functions of work and heat near the stochastic resonance of a colloidal particle*. J. Stat. Mech. P10017, 2008.
- [16] J. R. GOMEZ-SOLANO, L. BELLON, A. PETROSYAN und S. CILIBERTO. *Steady state fluctuation relations for systems driven by an external random force*. Eur. Phys. Lett. 89, 6 (2010) 60003.
- [17] P. JOP, J. R. GOMEZ-SOLANO, A. PETROSYAN und S. CILIBERTO. *Experimental study of out of equilibrium fluctuations in a colloidal suspension of Laponite using optical traps*. arXiv: 0812.1391, 2008.
- [18] G. WANG, E. SEVICK, E. MITTAG, D. SEARLES und D. EVANS. *Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales*. Physical Review Letters **89**(5), 050601, 2002.
- [19] D. CARBERRY, J. REID, G. WANG, E. SEVICK, D. SEARLES und D. EVANS. *Fluctuations and irreversibility: An experimental demonstration of a second-law-like theorem using a colloidal particle held in an optical trap*. Physical Review Letters **92**(14), 140601, 2004.
- [20] A. M. FENNIMORE, T.D. YUZVINSKY, WEI-QIANG HAN, M.S. FUHRER, J. CUMINGS und A. ZETTL. *Rotational actuators based on carbon nanotubes*. Nature, 424:408-410, 2003.
- [21] J. C. MAXWELL. *Theory of Heat*. Longmans, Green & Co., London, 1871.
- [22] H. S. LEFF und A. S. Rex. *Maxwell's Demon 2: Entropy, Classical and Quantum Information, Computing*. Bristol, Institute of Physics, 2003.
- [23] L. SZILARD. *On the reduction of entropy in a thermodynamic system by the interference of an intelligent being*. Z. Phys. 53:840-856, 1929.
- [24] L. B. KISH und C. GRANQVIST. *Electrical Maxwell Demon and Szilard Engine Utilizing Johnson Noise, Measurement, Logic and Control*. PloS ONE, 7 (10): e46800. Doi:10.1371/journal.pone.0046800, 2012.
- [25] T. SPECK. *Dissipation bei mechanischer Manipulation von Biomolekülen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Fakultät Mathematik und Physik, 2004.
- [26] R. VAN ZON, S. CILIBERTO und E. G. D. COHEN. *Power and Heat Fluctuation Theorems for Electric Circuits*. Phys. Rev. Lett. 92, 130601, 2004.
- [27] D. MIDDLETON. *Statistical communication theory*. New York-Toronto-London: McGraw Hill, 1960.
- [28] U. SEIFERT. *Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem*. Phys. Rev. Lett. 95, 040602, 2005.
- [29] K. SEKIMOTO. *Kinetic Characterization of Heat Bath and the Energetics of Thermal Ratchet Models*. J. Phys. Soc. Jpn. 66:1234-1237, 1997.

-
- [30] K. SEKIMOTO. *Langevin Equation and Thermodynamics*. Prog. Theor. Phys. Supp. 130, 17, 1998.
- [31] R. KLAGES, W. JUST und C. JARZYNSKI. *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems: Fluctuation Relations and Beyond*. Wiley-VCH, Berlin, 2013.
- [32] J. KURCHAN. *Fluctuation Theorem for stochastic dynamics*. J. Phys. A 31, 3719-3729, 1998.
- [33] U. SEIFERT. *Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines*. Rep. Prog. Phys. **75** 126001, 2012.
- [34] G. E. CROOKS. *Entropy Production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*. Phys. Rev. E 60, 2721, 1999.
- [35] R. VAN ZON und E. G. D. COHEN. *Extension of the Fluctuation Theorem*. Physical Review Letters **91**(11), 110601, 2003.
- [36] R. VAN ZON und E. G. D. COHEN. *Extended heat-fluctuation theorems for a system with deterministic and stochastic forces*. Physical Review E **69**, 056121, 2004.
- [37] S. JOUBAUD, N. B. GARNIER und S. CILIBERTO. *Heat fluctuations for harmonic oscillators*. arXiv:0610031, 2006.
- [38] S. JOUBAUD, N. B. GARNIER und S. CILIBERTO. *Fluctuation theorems for harmonic oscillators*. J. Stat. Mech. P09018, 2007.
- [39] GNEDENKO und KOLMOGOROFF. *Limit distributions for sums of independent variables*. Addison-Wesley, Reading Mass., 1954.
- [40] A. ROST. *Grundlagen der Elektronik*. Akademie Verlag, Berlin, 1982.
- [41] M. STEFFES. *Noise Analysis for High-Speed Op Amps*. Texas Instruments, 1996, geändert 2005.
- [42] I. MUSEVIC, A. KITYK, M. SKARABOT und R. BLINC. *Polarization noise in a ferroelectric liquid crystal*. Phys.Rev.79, 1062-1065, 1997.
- [43] J. PETERSSON. Private Kommunikation.
- [44] J. PETERSSON. *Das thermische Rauschen eines Dielektrikums mit Verlusten*. Z. Naturforsch. 25a, 148-149 (1970), Z. 14-18, 1970.
- [45] E. SCHNEIDER. *Untersuchungen zur Statik und Dynamik des Ordnungsparameters des Ferroelektrikums $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung eines hydrostatischen Druckes*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Fachbereich Physik, 1977.
- [46] J. GROSSMANN, D. MÜLLER, J. PETERSSON und E. SCHNEIDER. *Dynamical Dielectric Instability of the Ferroelectric $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$* . Z. Naturforsch. **31a**, 1089-1093, 1976.
- [47] K. GESI. *Dielectric relaxation in ferroelectric $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$* . Ferroelectrics, 4:245-252, 1972.

- [48] J. PETERSSON, E. SCHNEIDER und R. SIEMS. *Influence of hydrostatic pressure on the polarization dynamics of order-disorder ferroelectrics: AgNa(NO₂)₂*. Z. Phys. B: Condens. Matter **39**, 233-238, 1980.
- [49] K. GESI. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 108, 1972.
- [50] J. HELWIG, J. PETERSSON und E. SCHNEIDER. Z. Phys. B **28**, 87, 1977.
- [51] H. E. MÜSER und J. PETERSSON. *Thermodynamic Theory of Relaxation Phenomena*. Fortschr. Phys. **19**, 559-612, 1971.
- [52] LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Ferroelectric Non-Oxides*. New series, Bd. III 16 b, Berlin/Heidelberg/New York (: Springer,), 1982.
- [53] K. GESI, J. Phys. Soc. Jap., **28**, 2, 395, 1970.
- [54] J. GROSSMANN. Diplomarbeit, Saarbrücken, 1973.
- [55] J. GROSSMANN, D. MÜLLER und J. PETERSSON. Z. Naturforsch. **29a**, 1055, 1974.
- [56] A. S. SONIN und B. A. STRUKOW. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [57] N. GARNIER und S. CILIBERTO. *Nonequilibrium fluctuations in a resistor*. Phys. Rev. E **71**, 060101, 2005.
- [58] S. JOUBAUD, N. B. GARNIER und S. CILIBERTO. *Fluctuations of the total entropy production in stochastic systems*. Eur. Phys. Lett. **82**, 3 (2008) 30007.
- [59] D. ANDRIEUX, P. GASPARD, S. CILIBERTO, N. GARNIER, S. JOUBAUD und A. PETROSYAN. *Entropy production and time asymmetry in nonequilibrium fluctuations*. Physical Review Letters **98**, 150601, 2007.
- [60] D. ANDRIEUX, P. GASPARD, S. CILIBERTO, N. GARNIER, S. JOUBAUD und A. PETROSYAN. *Thermodynamic time asymmetry in non-equilibrium fluctuations*. J. Stat. Mech.: Theor. Exp., P01002, 2008.
- [61] L. GRANGER. Private Kommunikation.
- [62] S. CILIBERTO. Private Kommunikation.
- [63] T. SPECK und U. SEIFERT. *Distribution of work in isothermal nonequilibrium processes*. Phys. Rev. E **70**, 066112, 2004.
- [64] S. SCHULER, T. SPECK, C. TIETZ, J. WRACHTRUP und U. SEIFERT. *Experimental Test of the Fluctuation Theorem for a Driven Two-Level System with Time-Dependent Rates*. Physical Review Letters **94**, 180602, 2005.

-
- [65] C. TIETZ, S. SCHULER, T. SPECK, U. SEIFERT und J. WRACHTRUP. *Measurement of Stochastic Entropy Production*. Physical Review Letters **97**, 050602, 2006.
- [66] B. MC NAMARA and K. WIESENFELD. *Theory of stochastic resonance*. Physical Review A **39**(9), 4854-4868, 1989.
- [67] M. DIESTELHORST und K. DROZHDIN. *Stochastic resonance in ferroelectric triglycine sulfate*. Ferroelectrics, **238**:25-32, 2000.
- [68] M. DIESTELHORST und K. DROZHDIN. *Peculiarities of stochastic resonance in ferroelectric triglycine sulfate*. In CP622, Experimental Chaos: Proc. Of the 6th Experimental Chaos Conference, ed. S. Boccaletti et al., Melville, New York 2002, 399-404.
- [69] M. DIESTELHORST und K. DROZHDIN. *Stochastic Resonance and Domain Switching*. Ferroelectrics, **291**:217-224, 2003.
- [70] M. DIESTELHORST. *Chaos and Stochastic Resonance in Ferroelectrics-Two Effects Related to Switching*. Ferroelectrics, **316**: 65-70, 2005.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich in den vergangenen Jahren im Rahmen der Promotion tatkräftig unterstützt haben.

Als Erstes möchte ich mich besonders bei Prof. Dr. Horst Beige für die Ermöglichung der Promotion in seiner Fachgruppe und die damit verbundene mehrjährige und umsichtige Betreuung bedanken. Dies gilt auch für seine Aufmunterungen und lockeren Sprüche, womit er für eine positive Grundstimmung innerhalb der Forschungsgruppe sorgte.

Einen Löwenanteil zum Gelingen der vorliegenden Arbeit trug Dr. Ulrich Straube mit seiner Begeisterung für die Rauschmesstechnik bei. Für seine unersetzliche messtechnische und weit darüber hinausgehende, tatkräftige Unterstützung möchte ich ihm den allergrößten Dank aussprechen. Auch sei ihm dafür gedankt, dass ich mich jederzeit an ihn wenden und die bei den Experimenten auftretenden Probleme mit ihm besprechen und beheben oder aber auch die aberwitzigsten fachlichen Fragen beispielsweise zum Rauschen der jeweiligen Messanordnungen gründlich mit ihm diskutieren und klären konnte. Überhaupt insgesamt möchte ich mich hiermit ganz herzlich bei Dr. Ulrich Straube und bei Dr. Martin Diestelhorst für ihre große Hilfe in all den Jahren seit dem Beginn der Diplomarbeit bedanken. In diesem Zusammenhang danke ich Dr. Martin Diestelhorst auch für seine fachliche Unterstützung und die vielen gewinnbringenden Diskussionen. Sein großes Interesse an den Untersuchungen zum thermischen Kristallrauschen und an der neuartigen Thematik der Fluktuationstheoreme bestärkte und motivierte mich hierbei zusätzlich. Des Weiteren möchte ich ihm einen großen Dank für die weit über das Fachliche hinausgehende Hilfe, beispielsweise für die Kontaktabstimmung zu Prof. Dr. Holger Kantz und Dr. Léo Granger vom Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in Dresden aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich auch den anderen und ehemaligen Kollegen der Fachgruppe für die gute Arbeitsatmosphäre danken.

Ein weiterer besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Sergio Ciliberto, unter dessen Obhut ich in seiner Forschungsgruppe an der École Normale Supérieure in Lyon Messungen zum Nachweis von Fluktuationstheoremen durchführen durfte. Im Rahmen seiner umfassenden und guten Betreuung möchte ich mich ganz herzlich für die Bereitstellung eines Messplatzes und dessen aufwendiger Modifizierung für die darauffolgend von mir durchgeführten Messungen bedanken. Vor allem möchte ich ihm einen großen Dank dafür, dass er mich nicht nur in die Thematik der Fluktuationstheoreme einführte, sondern auch intensiv in das Messvorgehen zu deren Nachweis einarbeitete, ausdrücken, in dessen Rahmen er mich weiterhin mit der Programmierung in Matlab vertraut machte. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich außerdem ganz herzlich bei Dr. Antoine Naert und Marius Tanase für ihre Unterstützung bei den aufgetretenen messtechnischen Problemen bedanken und möchte Dr. Antoine Naert weiterhin dafür Dank sagen, dass ich mich mit fachlichen Fragen jederzeit auch an ihn wenden und mit ihm diskutieren konnte. An dieser Stelle möchte ich ebenso Dr. Caroline Crauste ein großes Dankeschön für ihre Hilfe jedweder Art zukommen lassen.

Daran anknüpfend möchte ich weiterhin Prof. Dr. Holger Kantz vom Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in Dresden einen ausgesprochen großen Dank zum einen für die Kontaktabstimmung zu Prof. Dr. S. Ciliberto und zum anderen für die von ihm gegebene Möglichkeit einer Kooperation bekunden. Für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit danke ich ihm und vor allem Dr. L. Granger. Durch die vielen, aufschlussreichen Diskussionen mit Dr. Léo Granger und durch die auf seine Anregung hin erfolgende Untersuchung der durchgeführten Messungen hinsichtlich der allgemeineren Fluktuationstheoreme für die fundamentale Größe der Entropieproduktion erhielt ich ein erweitertes Verständnis und einen vertieften Einblick in die Theorie der Fluktuationsrelationen. Hierfür und auch für seine Idee, die Gültigkeit der Fluktuationstheoreme auch für nichtzyklische Prozesse

zu überprüfen, welche einen grundlegenden Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt, möchte ich mich ganz besonders bei ihm bedanken.

Für seine Idee des Versuchs der Messung thermischer Stromfluktuationen eines kurzgeschlossenen Silbernatriumdinitrit-Kristalles danke ich des Weiteren Prof. Dr. Jörn Petersson von der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Ihm möchte ich einen großen Dank für die ausführliche und detaillierte Einarbeitung in die Theorie zu den thermischen Schwankungen ferroelektrischer Kristalle und die hilfreiche Weitergabe von Veröffentlichungen und Arbeiten zu diesem Thema und weiterer Kenntnisse beispielsweise über die Darstellung dielektrischer Relaxationen in der komplexen Ebene ausdrücken. Auch gebührt ihm Dank für die gründliche und kritische Auseinandersetzung mit meinen Messergebnissen und das hilfsbereite Eingehen auf die sich mit diesen ergebenden Fragen meinerseits. Weiterhin möchte ich Fr. Prof. Dr. Kathrin Dörr einen ganz herzlichen Dank für die Ermöglichung und die Unterstützung der Fertigstellung meiner Dissertation in der Übergangszeit nach dem Eintritt von Prof. Dr. Horst Beige in den Ruhestand bekunden.

Außerdem danke ich vielmals Dr. Christoph Pientschke dafür, dass er stets ein offenes Ohr für die verschiedensten, fachlichen Probleme hatte, welcher er sich immer annahm und das bis in die späten Abendstunden.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich auch an Gabriele Studte für die relativ mühsame Präparation der Silbernatriumdinitrit-Proben, welche ihr optimal gelungen ist, richten. Das gilt auch für die unkomplizierte Bereitstellung von Lackleitsilber und anderen Hilfsmitteln zur Kontaktierung der Proben.

Im Weiteren möchte ich Andreas Müller, Dirk Schmetzdorf, Dirk Espenhahn, Andrea Wunsch, Helga Schönemann und Pitt Dorschel von der Elektronik-Werkstatt des Instituts für Physik einen großen Dank vor allem für die Anfertigung von Platinen für die Beschaltung unterschiedlicher Operationsverstärker oder aber auch beispielsweise für die unkomplizierte Ausleihe eines DDS-Generators aussprechen. Abgesehen von der ausgezeichneten und sehr schnellen Bearbeitung von Aufträgen konnte man in Notfällen jederzeit die Elektronik-Werkstatt für die Besprechung oder Behebung elektrotechnischer Probleme aufsuchen, wo einem, trotz der Überlastung der Werkstatt mit Aufträgen, immer unverzüglich und tatkräftig von einem der Mitarbeiter geholfen wurde. An dieser Stelle möchte ich mich bei Pitt Dorschel für die Auswechslung des in der heißen Schreibphase ausgefallenen Laptop-Lüfters bedanken, welche so schnell durchgeführt wurde, dass ich noch am selben Tag an der vorliegenden Arbeit weiterschreiben konnte.

Darüber hinaus danke ich Prof. Dr. Holger Kantz und Prof. Dr. Wolfram Hergert für die Bereitstellung der Matlab-Software und der dazugehörigen Signal-Processing-Toolbox.

Zum Abschluss möchte ich mich von ganzem Herzen für die beste Unterstützung und den größten Rückhalt, den man sich nur wünschen kann, bei meiner Familie und Freunden, vor allem bei meiner Mutter, Sabine, Kerstin, Nadine, Pawel und Katrin ganz besonders bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), den 19. Juni 2014

Jumna Mehlis

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Jumna Mehlis
Geburtsdatum: 02. August 1982 in Halle (Saale)
Geschlecht: weiblich
Staatsangehörigkeit: deutsch
akademischer Grad: Diplom-Physikerin

Ausbildung

seit Oktober 2008 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachgebiete der Promotion: Ferroelektrika und Statistische Physik

Oktober 2002 bis Mai 2008 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Juni 2002 Abitur am Goethe-Gymnasium Roßlau

Halle (Saale), den 19. Juni 2014

Jumna Mehlis

Publikationen

J. Mehlis, U. Straube, M. Diestelhorst, J. Petersson, H. Beige. Thermisches Polarisationsrauschen von Silbernatriumnitrit. *Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Germany, 21.03. – 26.03.2010*, Poster.

J. Mehlis, U. Straube, M. Diestelhorst, J. Petersson, H. Beige. Thermal polarization noise of silver sodium nitrite. *Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Germany, 13.03. – 18.03.2011*, Poster.

J. Mehlis, U. Straube, and M. Diestelhorst. Investigation of the ferroelectric phase transition at silver sodium nitrite using noise measurements. *Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Germany, 25.03. – 30.03.2012*, Vortrag.