Folgerung aus der generalisierten Langevingleichung für die (Auto-)Korrelationsfunktion von A (und damit über die Memoryfunktion.)

$$\dot{A}(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t dt' \underbrace{K(t')}_{\text{Memory-Funktion}} A(t-t') + F(t) \qquad (*)$$

Umschreiben des Integrals. $\tau = t - t'$
$\Leftrightarrow t' = t - \tau$

$$\int_0^t dt' K(t') A(t-t') = -\int_t^0 d\tau\, K(t-\tau) A(\tau)$$
$$= \int_0^t d\tau\, K(t-\tau) A(\tau)$$

Multipliziere (*) mit $A^*(0)$ und bilde statistischen Mittelwert im (kanonischen) ~~Mittelwert~~ Gleichgewicht benutze $\langle A(t) A^*(0)\rangle = C_{AA}(t)$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \underbrace{\overbrace{\langle A(t) A(0)\rangle}^{C_{AA}(t)}}_{\int d\tau\, f_c(\tau)\, A(t,\tau)\, A^*(0)} = i\Omega \overbrace{\langle A(t) A(0)\rangle}^{C_{AA}(t)}$$

$$+ \underbrace{\langle F(t) A(0)\rangle}$$

sollte verschwinden im stochastischen Mittel

$$- \int_0^t d\tilde\tau\, \underbrace{K(t-\tilde\tau)}_{\langle F(t-\tilde\tau) F(0)\rangle} \underbrace{\langle A(\tilde\tau) A(0)\rangle}_{C_{AA}(\tilde\tau)}$$

falls $\Omega = 0$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} C_{AA}(t) = - \int_0^t d\tilde\tau\, K(t-\tilde\tau)\, C_{AA}(\tilde\tau) \qquad (**)$$

„Volterra-Gleichung"

Man sieht: Falls $C_{AA}(t)$ bekannt ist (z.B. aus einer Computersimulation), dann kann man aus (**) die Memoryfunktion berechnen!

Lösung durch Laplacetransformation

$$\tilde g(s) = \int_0^\infty dt\, e^{-st}\, g(t) \qquad s \text{ reell}$$

aus (**):

$$s\hat{C}_{AA}(s) - C_{AA}(0) = -\hat{K}(s)\,\hat{C}_{AA}(s)$$

Beispiel: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion in einer dichten Flüssigkeit

$$\frac{d}{dt}C_{vv}(t) = -\int_0^t d\tilde{\tau}\, K(t-\tilde{\tau})\, C_{vv}(\tilde{\tau})$$

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \langle \underline{v}_i(t)\cdot \underline{v}_i(0)\rangle$$

Einfachste Näherung für K:

$$K(t-\tilde{\tau}) = K_0\,\delta(t-\tilde{\tau})$$

Markov-Approximation

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}C_{vv}(t) = -K_0\, C_{vv}(t)$$

$$\Rightarrow C_{vv}(t) = C_{vv}(0)\, e^{-K_0 t} \quad !$$

$\langle \underline{v}(t)\cdot\underline{v}(0)\rangle \sim e^{-\gamma t}$

t groß

$\dot{\underline{v}} = -\gamma \underline{v} + \underline{f}(t)$

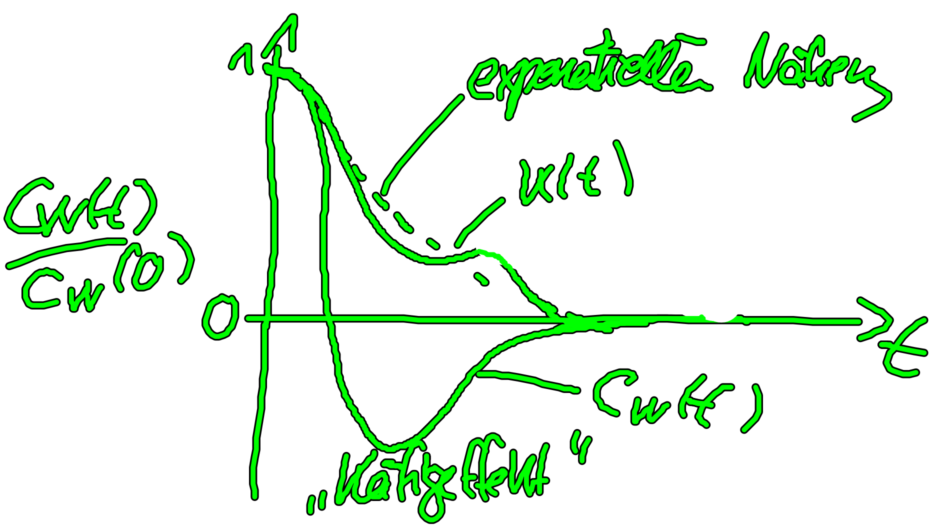
$\frac{d}{dt}\langle \underline{v}(t)\,\underline{v}(0)\rangle = -\gamma \langle \underline{v}(t)\cdot\underline{v}(0)\rangle + \cancel{\langle \underline{f}(t)\,\underline{v}(t)\rangle}$

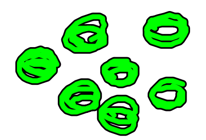
nächstbessere Näherung:

$K(t) = K_0\, e^{-t/\tau}$

Für diesen Fall ist die Autokorrelationsfunktion analytisch berechenbar

Wirklichkeit (MD-Simulation)





Versuch einer Zusammenfassung dieser VL (!)

- Markov-Prozesse (Kap. 1.2)

vollständige Beschreibung durch
$P(x_n, t_n)$ und $P(x_n, t_n / x_{n-1}, t_{n-1})$

$\Rightarrow$ Chapman-Kolmogorov-Gl. (Kap 1.3)

$$p(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int dx_2 \, p(x_3 t_3 / x_2 t_2) \cdot p(x_2 t_2 / x_1 t_1)$$

Endzustand Anfangszustand Integration über alle mögl. Zwischenzustände

Zeitentwicklung? – (Taylorentwicklung in $\Delta t = t_i - t_{i-1}$

$\Rightarrow$ Pauli-Mastergleichung (Kap 1.4.)
bzw. Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x t) = \int dx' \left[W(x; x' t) p(x' t) - W(x'; x t) p(x t) \right]$$

„Mastergleichung"

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x_3 t \mid \underbrace{x_1 t_1}_{\text{Anfangzustand}}) = \int dx_2 \Big[W(x_3; x_2 t_2)\, p(x_2 t \mid x_1 t_1) - W(x_2; x_3 t_3)\, p(x_3 t \mid x_1 t_1) \Big]$$

- Brown'sche Bewegung (Kap 1.4)

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\underbrace{\gamma}_{6\pi\eta R/m} \underline{v}(t) + \underline{f}(t)$$

Zugehörige „mesoskopische" Gleichung

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

„Diffusionsgleichung"

mit $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ „Einstein-Relation"

$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle \to 6Dt$ ebenso: $\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}$

mit $\langle \underline{f}(t) \underline{f}(t') \rangle = \Gamma\, \delta(t-t')\, \underline{1}$

Allgemeine Langevin-Gl. (Kap 1.6.)

$$\dot{x}_i(t) = h_i(\{x(t)\}, t) + \sum_{j=1}^{M} D_{ij}(\{x(t)\}, t) \cdot f_j(t)$$

$i = 1, \ldots, M$

stochastisch

Speziell: Wiener Prozess $\dot{x}_i(t) = f_i(t)$

$\Rightarrow$ Braun'sche Bewegung mit Langevin-Gl.

$\Rightarrow$ Ito-Stratonovich-~~Di~~ Dilemma (Integration der allgemeinen Langevin-Gl.!)

$\Rightarrow$ un wichtig bei $D_{ij} = $ const

Kramers-Moyal-Koeff. (1.8)

$$K^{(n)}_{i_1 \ldots i_n}(\{x_k(t)\}, t) = \frac{1}{n!} \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \langle (x_{i_1}(t+\tau) - x_{i_1}(t)) \cdot \ldots \cdot (x_{i_n}(t+\tau) - x_{i_n}(t)) \rangle$$

„Momente" der allg. Langevin-Gl. !

Wichtig: $K^{(1)}$, $K^{(2)}$

Drift-Koeff.

Diffusionskoeff.

Fokker-Planck-Gl. (Kap. 1.9.)

Folgerung aus der Pauli-Master-Gl.
für kleine Sprungraten $W(x, x'' t)$

(Taylorentwickl. nach
$\Delta = x - x''$)

Übergangsrate von x'' nach x

$$\Longrightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x} K^{(1)}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} K^{(2)}(x,t) \right] \cdot P(x,t)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x} J(x,t)$$

verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung!

Bedingung für Gleichgewicht $\underline{J} = 0$

$\Longleftrightarrow$ Mikroreversibilität

$$W(x; x' t) P^{eq}(x') = W(x'; x t) P^{eq}(x)$$

Spezialfall der Fokker-Planck-Gl.:

Überdämpfte Brown'sche Teilchen

Konservat. Kraft

(Kap 1.13) $\qquad 0 = -\gamma v_i + \frac{1}{m} F_i + f_i(t)$

$i = 1, \dots, N$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\nabla_i - \beta \underline{F}(\{\underline{r}^N\})\right) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Smoluchowski-Gl.

Integration über alle außer einem Teilchen.

$$\rho(\underline{r}_1, t) = N \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Kap. II

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) = D \, \nabla \rho(\underline{r}_1, t) \, \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)}}$$

Dynamische DFT

Beispiel für eine Theorie zur Dynamik von Ordnungsparametern (Modell A, B, ...)

Hohenberg-Halperin

Kap. III:

Mikroskopische Basis von Langevingleichung ?

$\Rightarrow$ Mori-Zwanzig-Formalismus

$$\dot{A}(t) = i\hat{L}\, A(t)$$

$$i\hat{L} = i\hat{P}\hat{L} + i(\hat{1} - \hat{P})\hat{L}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} A(t) = i\Omega\, A(t) - \int_0^t d\tilde{t}\, K(t-\tilde{t})\, A(\tilde{t}) + F(t)$$