Versuch einer Zusammenfassung dieser Vorlesung

- Stochastische Prozesse:
  insbesondere Markov-Prozesse:

  vollständige Beschreibung der Dynamik durch Angabe der Wahrsch.

  $$P(x_n, t_n) \quad \text{und} \quad P(x_n, t_n / x_{n-1}, t_{n-1})$$

  bed. Wahrsch., Übergangswahrsch.

$\Rightarrow$ Chapman-Kolmogorov-Gleichung

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

Endzustand Anfangszustand — Integration über alle mögl. Zwischenzeiten

Zeitentwicklung solcher Wahrsch.?

Taylorentwicklung in $\Delta t = t_i - t_{i-1}$

Pauli-Master-Gleichung:

Übergangsrate von x_2 nach x_3

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x_3 t / x_1 t_1) = \int dx_2 \left[W(x_3; x_2 t_2)\, p(x_2 t_2 / x_1 t_1) - W(x_2; x_3 t)\, p(x_3 t_3 / x_1 t_1) \right]$$

Anfangszustand

Nach Integration über x_1 (Klartext: multiplizieren mit $p(x_1, t_1)$ und integrieren über x_1)

$\Rightarrow$ Master-Gl.: $$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = \int dx' \left[W(x; x', t)\, p(x', t) - W(x'; x, t)\, p(x, t) \right]$$

Spezialfall Markov-Prozess:

Brown'sche Bewegung

nicht-überdämpfte Langevin-Gl.:

Zufallskraft

$$\dot{\underline{v}}(t) = -\gamma \underline{v}(t) + \underline{f}(t) \qquad \left(\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m} \right)$$

Stokes'sche Reibung

Oder überdämpft: $\Rightarrow$ $\dot{\underline{r}}(t) = \frac{1}{\gamma} \underline{f}(t)$

Für Systeme im Gleichgewicht gilt das FDT

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

Diffusionsgleichung

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle \xrightarrow[t \to \infty]{} 6Dt$$

$\leftarrow$ gilt auch für wechselwirkende Systeme im Gleichgewicht!

(im überdämpften Fall gilt dies für alle t!)

Allgemeine Langevin-Gl.

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

$i = 1, \dots, M$

stochast. Kräfte

D_{ij} = const.: additives Rauschen.

D_{ij} abhängig von $\underline{x}(t)$: multiplikatives Rauschen

Bei Integration dieser Gleichung tritt das Ito-Stratonovich-"Dilemma" auf:
unwichtig bei additivem Rauschen, aber sehr wichtig bei multiplikativem Rauschen!

Kramers-Moyal-Koeffizienten

$$K^{(n)}_{i_1 \dots i_n}(\{x_i(t)\}, t)$$

$$= \frac{1}{n!} \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \left\langle \left(x_{i_1}(t+\tau) - x_{i_1}(t)\right) \cdot \ldots \cdot \left(x_{i_n}(t+\tau) - x_{i_n}(t)\right) \right\rangle$$

bei scharfem Zustand $\underline{x}(t)$

„Momente" von $\Delta x = x_{i_1}(t+\tau) - x_{i_1}(t)$ aus der verallg. Langevin-Gl.

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

Drift-koeffizient, Diffusionskoeffizient

Fokker-Planck-Gl.

Folgerung aus der (Pauli-)Master-Gl. für kleine ~~Sprü~~ Sprünge

(Taylorentw. von $W(x; x''; t)$ in $\Delta = x - x''$)

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

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

Strenge Bedingung für Gleichgewicht: $J = 0 \Rightarrow$ Mikroreversibilität

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

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

Spezialfall der FP-Gl.

für überdämpftes System mit Wechselwirkung

Langev.: $0 = -\gamma \underline{v}_i + \frac{1}{m}\underline{F}_i + \underset{\text{Zufall}}{\underline{f}_i(t)}$

$$\underline{F}_i = \sum_{j\neq i} \underline{F}_{ij} = -\sum_{j\neq i} \nabla_{\underline{r}_i} U(r_{ij})$$

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

Formale Integration über $N-1$ Teilchen

$\Rightarrow$ Gl. für die Zeitentwickl. der

Einteilchendichte

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

enthält $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$

„Hierarchieproblem"

Näherung ("Closure"): Dynam. Dichtefunktionaltheorie
(adiabatisch)

Freie Energie

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

Dyn. DFT
ist Beispiel für eine
Theorie zur Dynamik von
Ordnungsparametern (Hohenberg-Halperin)

Mikroskop. Begründung zur Langevin-Gl.:
Projektionsoperator-Formalismus

$$\dot{A}(t) = i\hat{L} A(t) \quad ; \quad i\hat{L} = i\hat{P}\hat{L} + \underbrace{(1-\hat{P})}_{\hat{Q}}\hat{L}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} A(t) = \underbrace{i\Omega_A}_{\text{Frequenz-Matrix}} A(t) + \underbrace{F_A(t)}_{\text{"Zufallskraft"}} - \underbrace{\int_0^t d\tau \, \underbrace{K(t-\tau)}_{\text{Memory-Funktion}} A(\tau)}_{\text{Nicht-Markov'scher Term}}$$

im Gleichgewicht:

$$K(t-\tau) \sim \langle F_A(t) F_A(0) \rangle$$