Caldeira-Leggett Modell und Mori-Zwanzig Theorie

Veronika Szwedowski und Ramona Rothfischer

Berlin, 5. Juli 2012

Inhalt

Inhalt

Inhalt

Inhalt

Die zwei Modelle

Die generalisierte Langevin-Gleichung (GLE) wird auf zwei Arten hergeleitet:

- über das klassische Caldeira-Leggett Modell unter der Annahme, dass das Bad und das System über harmonische Oszillatoren darstellbar sind
- die Mori-Zwanzig-Theorie verallgemeinert diese Ableitung für beliebige Bäder.

Inhalt

Vorstellung des Modells

Es wird das Modell des harmonischen Bades verwendet. Die Annahmen sind:

- das Bad koppelt über harmonische Oszillatoren an die Umgebung
- es wird nur ein Freiheitsgrad betrachtet. Das kann z.B. der Abstand zwischen 2 Atomen in einem Dimer sein

Mit klassischer Betrachtung des Hamiltonians kann die generalisierte Langevin-Gleichung hergeleitet werden.

Der Hamiltonian

Für den Fall der linearen Kopplung nimmt der Hamiltonian folgende Form an:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \Phi(q) + \sum_\alpha [\frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} m_\alpha \omega_\alpha^2 (x_\alpha + \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q)^2]$$

Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q} = \frac{p}{m}$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \sum_\alpha g_\alpha x_\alpha - \sum_\alpha \frac{g_\alpha^2}{m_\alpha \omega \alpha^2} q$$

$$\dot{x}_\alpha = \frac{p_\alpha}{m_\alpha}$$

$$\dot{p}_\alpha = -m_\alpha \omega_\alpha^2 x_\alpha - g_\alpha q$$

α durchläuft alle Freiheitsgrade des Bades, ω_α sind die harmonische Badfrequenzen, m_α die Badmassen, g_α Kopplungskonstanten zwischen Bad und der Koordinate q, Φ das Potential

Aufstellen der Gleichungen und Laplace Transformation von x_α

Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen können zu Differentialgleichungen zweiter Ordnung umgeformt werden:

$$\ddot{q} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \sum_\alpha g_\alpha x_\alpha - \sum_\alpha \frac{g_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q$$

$$m_\alpha \ddot{x}_\alpha = -m_\alpha \omega_\alpha^2 x_\alpha - g_\alpha q$$

Um die Lösung für q zu bekommen, wird die Gleichung für die Badvariablen (x_α) gelöst und dann in q eingesetzt. x_α kann mit der Laplace Transformation bestimmt werden, das Ergebnis ist:

$$\tilde{x}_\alpha(\kappa) = \frac{\kappa}{\kappa^2 + \omega_\alpha^2} x_\alpha(0) + \frac{1}{\kappa^2 + \omega_\alpha^2} \dot{x}_\alpha(0) - \frac{g_\alpha}{m_\alpha} \frac{\tilde{q}(\kappa)}{\kappa^2 + \omega_\alpha^2}$$

Inverse Laplace Transformation

Um zurück auf $x_\alpha(t)$ zu kommen werden die einzelnen Terme von $\tilde{x}_\alpha$ rücktransformiert. Für die Integration wird der Residuensatz benutzt um die Nenner auszuwerten. Das Ergebnis ist:

$$x_\alpha(t) = x_\alpha(0)\cos\omega_\alpha t + \frac{\dot{x}_\alpha(0)}{\omega_\alpha}\sin\omega_\alpha t - \frac{g_\alpha}{m_\alpha\omega_\alpha}\int_0^t \mathrm{d}\tau\, q(\tau)\sin\omega_\alpha(t-\tau)$$

Das Faltungsintegral kann über partielle Integration durch $\dot{q}$ statt durch q ausgedrückt werden:

$$\frac{g_\alpha}{m_\alpha\omega_\alpha}\int_0^t \mathrm{d}\tau\, q(\tau)\sin\omega_\alpha(t-\tau) = \frac{g_\alpha}{m_\alpha\omega_\alpha^2}\left[q(t) - q(0)\cos\omega_\alpha t\right]$$

$$-\frac{g_\alpha}{m_\alpha\omega_\alpha^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \dot{q}(\tau)\cos\omega_\alpha(t-\tau)$$

Die generalisierte Langevin-Gleichung

x_α wird in die Bewegungsgleichung für q eingesetzt:

$$m\ddot{q} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \sum_\alpha g_\alpha \left[x_\alpha(0) \cos \omega_\alpha t + \frac{p_\alpha(0)}{m_\alpha \omega_\alpha} \sin \omega_\alpha t + \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q(0) \cos \omega_\alpha t \right]$$

$$-\sum_\alpha \frac{g_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} \int_0^t \mathrm{d}\tau \, \dot{q}(\tau) \cos \omega_\alpha (t-\tau) + \sum_\alpha \frac{q_\alpha^2}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q(t) - \sum_\alpha \frac{g_\alpha}{m_\alpha \omega_\alpha^2} q$$

Die Farben symbolisieren jeweils die random force $R(t)$ und den dynamische memory Funktion $\zeta(t)$.
Mit dieser Notation ergibt sich die generalisierte Langevin-Gleichung zu:

$$m\ddot{q} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \int_0^t \mathrm{d}\tau \, \dot{q} \zeta(t-\tau) + R(t)$$

Der Kraftterm $R(t)$

Für

$$R(t) = -\sum_{\alpha} g_{\alpha}[x_{\alpha}(0)\cos\omega_{\alpha}t + \frac{p_{\alpha}(0)}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}}\sin\omega_{\alpha}t + \frac{g_{\alpha}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2}q(0)\cos\omega_{\alpha}t]$$

gilt:

- ist die antreibende Kraft in der Langevin-Gleichung
- ist deterministisch und hängt nicht von der Entwicklung von q ab
- hängt von der Dynamik der Badvariablen ab
- bei vielen Badvariablen wird eine zufällige Kraft eingeführt, z.B Gauß- oder Poisson Verteilung
- $R(t)$ und q stehen senkrecht aufeinander, die Korrelationsfunktion ist [1]

$$< \dot{q}(0), R(t) >= 0$$

- in einigen Fällen, wie den harmonischen Oszillatoren, gilt:

$$< q(0), R(t) >= 0$$

dynamische memory Funktion

Gedächtnisintegral: $\int_0^t \mathrm{d}\tau \, \dot{q}(\tau)\zeta(t-\tau)$ [1]
Unterscheidung zwischen instantan ablaufenden Prozessen und solchen die eine endliche Zeit in Anspruch nehmen.

- erster Fall, z.B. Brownsche Bewegungen:

$$\zeta(t) = 2\zeta_0\delta(t)$$

  Mit: $\zeta_0 = \int_0^\infty \mathrm{d}t\zeta(t)$. Daraus folgt die Langevin-Gleichung

$$m\ddot{q} = -\frac{\partial\Phi}{\partial q} - \zeta_0\,\dot{q} + R(t)$$

- zweiter Fall: $\zeta(t)$=ζ ist konstant. Die Faltung nimmt die Form an: $\int_0^t \mathrm{d}\tau \, \dot{q}(\tau)\zeta(t-\tau) \approx \zeta(q(t)-q(0))$. Die Langevin-Gleichung wird damit zu:

$$m\ddot{q} = -\frac{\partial}{\partial q}(\Phi(q) + \frac{1}{2}\zeta(q-q_0)^2) + R(t)$$

Zusammenhang random force und dynamischer memory Funktion

Für das Modell des harmonischen Bades kann aus den Definitionen von $R(t)$ und $\zeta(t)$ das Dissipations-Fluktuations-Theorem gewonnen werden:

$$< R(0),R(t) >= kT\zeta(t)$$

Dieses beschränkt die möglichen Modellierungen von $R(t)$ und $\zeta(t)$

Inhalt

Einleitung

Die Herleitung der generalisierten Langevin-Gleichung mit Hilfe der Mori-Zwanzig-Theorie ist allgemeiner:

- es wird nicht mehr mit einer Variablen mit der das System mit dem Bad koppelt gearbeitet, sondern mit einem Satz von Variablen
- es besteht die Möglichkeit Systeme zu betrachten, die an beliebige Bäder gekoppelt sind
- der formale Ablauf der Herleitung entspricht dem des Caldeira-Leggett-Models. Wie zuvor wird von der Hamiltonschen Mechanik ausgegangen und ein System über die Orstkoordinate q_i und den Impuls p_i beschreiben. i durchläuft alle betrachteten Freiheitsgrade. Mit diesen Koordinaten wird ein Vektor gebildet: $A = (q_1 ... q_i, p_1 ... p_i)$. Verglichen mit der Quantenmechanik entspricht A einer Observablen.

Hamiltonsche Mechanik

Die zeitliche Veränderung vom A kann wie in der Hamiltonschen Mechanik über die Poisson-Klammern dargestellt werden:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A = \{A,H\} = \mathrm{i}LA(t)$$

mit dem Hamilton-Operator H und dem Liouville-Operator L:

$$\left[\mathrm{i}L = \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\right)\right]$$

Der Vektor A befindet sich im sog. Liouville-Raum (Dualraum zum Hilbert-Raum), in dem der Liouville-Operator L die Bewegung generiert. L ist ein hermitescher, unitärer Operator und steht im Zusammenhang mit dem Propagator $G(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt}$ [5]

Lösungsansatz für A:

$$A(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt} A(0)$$

-für die zeitliche Entwicklung von A
-Ansatz entspricht einem klassischen Propagator

$$\rightarrow \frac{d}{dt} A = e^{\mathrm{i}Lt} \mathrm{i}LA(0)$$

Einführung der Operatoren

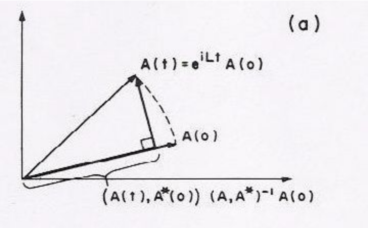

Abbildung : Skalarprodukt von $A(0)$ und $A(t)$ [5]

Die zeitliche Entwicklung von A kann wegen dem unitären, also normerhaltendem, Propagator im Diagramm als Rotation im Liouville-Raum gesehen werden. Der Operator P projiziert einen beliebigen Vektor auf A:

$$P = \langle ..., A^* \rangle \langle A, A^* \rangle^{-1} A$$

Der Operator P

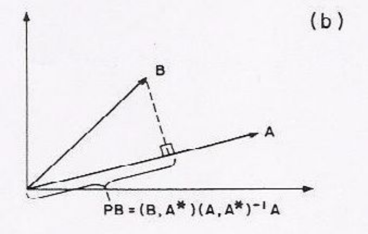

Abbildung : Operator P wirkt auf B [5]

Der Operator P wirkt auf einen beliebigen Vektor B:

$$PB = \langle B, A^* \rangle \langle A, A^* \rangle^{-1} A$$

Eigenschaften des Operators P:

- $PA = A$
- $P^2 = P$ (idempotent)
- P ist hermitesch

Die letzten beiden Eigenschaften sind Voraussetzung für einen Projektionsoperator.

Der Operator Q

Der Operator

$$Q = 1 - P$$

ist ebenfalls ein Projektionsoperator mit der Eigenschaft, das QB orthogonal zu A ist. Außerdem gilt $QA = 0$.

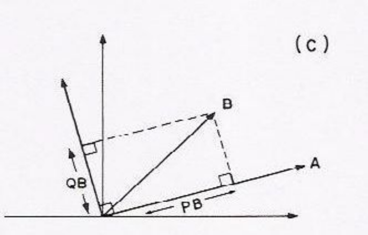

Abbildung : Operator Q [5]

Herleitung der GLE

Mit der Eigenschaft

$$P + Q = 1$$

lässt sich die Zeitentwicklung von A folgendermaßen beschreiben [5]:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt}\mathrm{i}LA(0) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt}(P+Q)\mathrm{i}LA(0)$$

$$= \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt}P\mathrm{i}LA(0) + \mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt}Q\mathrm{i}LA(0).$$

Um auf die GLE zu kommen, werden beide Terme zunächst getrennt betrachtet.

1.Term

Der erste Term lässt sich mit Hilfe der Operatorregeln umformen [5]

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt} P \mathrm{i} L A(0) = \mathrm{i}\omega A(t)$$

mit

$$\omega = \langle LA, A^* \rangle \langle A, A^* \rangle^{-1}$$

2.Term

Für die Bestimmung des zweiten Terms wird der Einheitsoperator in den Propagator eingesetzt:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(P+Q)Lt}$$

Die Exponentialfunktionen werden dann Laplace transformiert. Mit der Rücktransformation erhält man [5]:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt} Q \mathrm{i}LA(0) = R(t) + \int_0^t \mathrm{d}\tau \langle \mathrm{i}LR(\tau), A^T \rangle \langle A, A^T \rangle^{-1} A(t-\tau)$$

mit dem Vektor (Kraftterm):

$$R(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}QLt} Q \mathrm{i}LA(0)$$

2.Term

Da $R(t)$ orthogonal zu $A(t)$ ist, gilt: $QR(t) = R(t)$.
Damit lässt sich der 2. Term auf folgende Form bringen:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}Lt} Q\mathrm{i}LA(0) = R(t) - \int_0^t \mathrm{d}\tau \langle R(\tau), R^T(0)\rangle \langle A, A^T\rangle^{-1} A(t-\tau)$$

Mit K memory Funktion

GLE

Setzt man die Lösungen der beiden Terme wieder in die Zeitentwicklung von A ein, so erhält man die GLE:

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\omega A(t) - \int_0^t \mathrm{d}\tau K(\tau) A(t-\tau) + R(t)$$

mit
$K(\tau)$: dynamische memory Funktion,
$R(t)$: random Kraft

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die generalisierte Langevin-Gleichung über zwei Modelle, die von verschiedenen Bädern ausgehen, hergeleitet:

- das Caldeira-Leggett-Modell, welches das harmonische Bad beschreibt und von nur einem Freiheitsgrad ausgeht

$$m\ddot{q} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \int_0^t \mathrm{d}\tau \, \dot{q}\zeta(t-\tau) + R(t)$$

- die Mori-Zwanzig-Theorie, welche für generelle Bäder gültig ist und mehrere Freiheitsgrade zulässt

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\omega A(t) - \int_0^t \mathrm{d}\tau \, K(\tau) A(t-\tau) + R(t)$$

Beide Modelle können auch auf quantenmechanische Systeme mit dissipativen Kräften übertragen werden

Danke für die Aufmerksamkeit!

Literatur

- M. Tuckerman: Statistical Mechanics, lecture 24, (Stand: 3.07.2012)
- Denis J. Evans, Gary P. Morriss: Statistical Mechanics of NonEquilibrium Liquids. Academic Press, London 1990, Theoretical Chemistry Monograph Series
- Amir Ordacgi Caldeira (2010) Caldeira-Leggett model. Scholarpedia, 5(2):9187., revision 91095
- Ford, G. W.; Kac, M.; Mazur, P. (1965). SStatistical Mechanics of Assemblies of Coupled Oscillators."Journal of Mathematical Physics 6(4): 504-515.
- Berne, Bruce J.: Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology and physics / Bruce J. Berne and Robert Pecora. - 1. publ., unabridged reprint [of the ed.] New York, 1976 . - Mineola, NY : Dover Publ.,