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

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

Umschreiben des Integrals: $\tilde{\tau} = t - t'$
$\Leftrightarrow t' = t - \tilde{\tau}$

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

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

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \underbrace{\overbrace{\langle A(t) A(0) \rangle}^{C_{AA}(t)}}_{\int d\Gamma' f_c(\Gamma') A(t,\Gamma') A^*(0)} = i\Omega \overbrace{\langle A(t) A(0) \rangle}^{C_{AA}(t)}$$

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

sollte verschwinden im stochastischen Mittel

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

falls $\Omega = 0$

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

„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

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

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

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

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

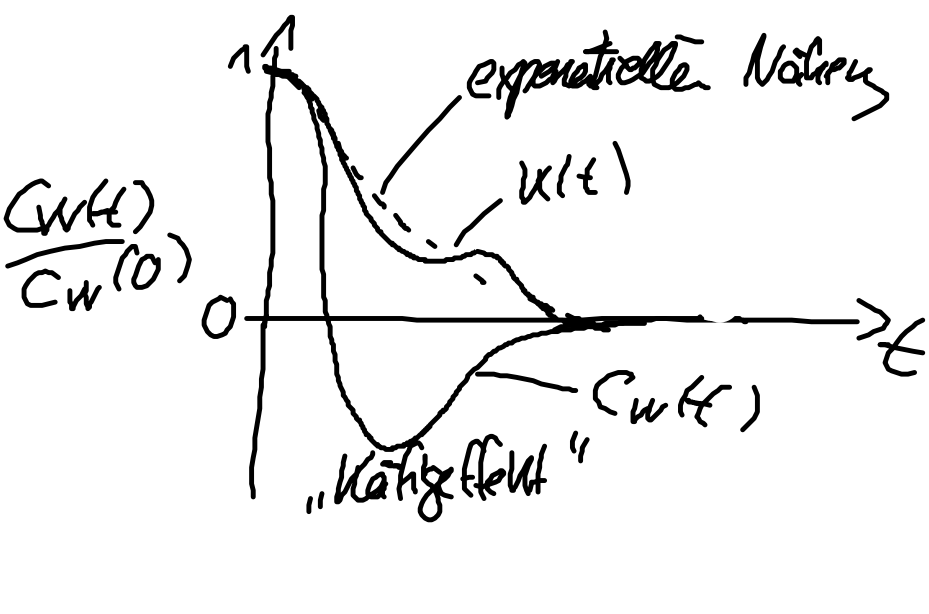
$$\frac{d}{dt}\langle \underline{v}(t)\,\underline{v}(0)\rangle = -\gamma \langle \underline{v}(t)\cdot\underline{v}(0)\rangle + \cancel{\langle \underline{f}(t)\,\underline{v}(t)\rangle}$$

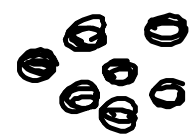
nächstbessere Näherung:

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

⇒ 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

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

„Mastergleichung"

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

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

Allgemeine Langevin-Gl. (Kap 1.6.)

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

$i = 1, \dots, M$

$f_j(t)$: stochastisch

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

$\Rightarrow$ Braun'sche Bewegung mit Langevin-Gleichung

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

$\Rightarrow$ unwichtig bei $D_{ij} = \text{const}$

Kramers-Moyal-Koeff. (1.8.)

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

„Momente" der allg. Langevin-Gl.!

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

$K^{(1)}$: Drift-Koeff.

$K^{(2)}$: Diffusionskoeff.

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

Folgerung aus der Pauli-Master-Gl.
für kleine Sprungrate $W(x; x'' t)$
(Taylorentwickl. nach
$\Delta = x - x''$)

Übergangsrate von x'' nach x

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

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

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

(Kap 1.13) $\qquad 0 = -\gamma \underline{v}_i + \frac{1}{m}\underline{F}_i + \underline{f}_i(t)$ $\quad$ ← konservat. Kraft

$i = 1, \dots, N$

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

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?

→ Mori-Zwanzig-Formalismus

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

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

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