Wdh:

Resultierende Gleichung für f_0

$$\frac{d}{dt} f_0(t) = F_{f_0}(t) - \int_0^t dt' \, K_{f_0}(t') \, f_0(t-t')$$

Wir haben benutzt: $i\Omega_{f_0} f_0(t) = 0$

da $\underbrace{i\Omega_{f_0}}_{\text{Frequenzmatrix}} = 0$

$F_{f_0}(t)$: Random force

$$F_{f_0}(t) = e^{i\hat{Q}\hat{L}t'} \, i\hat{Q}\hat{L} \, f_0(0)$$

$$K_{f_0}(t) = \frac{\left(F_{f_0}(t), (F_{f_0}(0))^*\right)}{(f_0, f_0^*)}$$

Memory-Funktion = ~ Zeit-Korrelationsfunktion der Zufallskraft im Gleichgewicht

$$i\Omega_{f_0} = \frac{\left(i\hat{L} f_0(0), f_0^*\right)_{f_0}}{(f_0, f_0^*)}$$

$$= \frac{-\left(\frac{d}{dt}\rho_0(t)\big|_{t=0}, \rho_0^*\right)}{(\rho_0, \rho_0^*)} \cdot \rho_0 = 0$$

allgemein: $\overbrace{\left(\dot A(t)\big|_{t=0}, A^*(0)\right)}^{\frac{d}{dt}(A(t), A^*(0))\big|_{t=0}} = -\left(A(t)\big|_{t=0}, \dot A^*(0)\right)$ gilt für alle t

$$\Longrightarrow \left(\dot A(t), \dot A^*(0)\right)\big|_{t=0} = 0$$

(Konsequenz: betrachte Zeitkorrelationsfunktion der Form

$$(A(t), A^*(0)) \xrightarrow[t \to 0]{} (A(0), A^*(0)) + \frac{d}{dt}(A(t), A^*(0))\big|_{t=0}\, t + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2} \ldots$$

Bemerkungen:

- Allgemein: Man nennt BWGL der Form

$$\boxed{\frac{d}{dt}A(t) = \overset{\text{Frequenzmatrix}}{i\Omega_A A(t)} + \overset{\text{Zufallskraft}}{F_A(t)} - \int_0^t dt' \underset{\text{Memory-Funktion}}{K_A(t')}\, A(t-t')} \quad (*)$$

generalisierte Langevin-Gl.

- Unterschied zur früher diskutierten generalisierten Langevin-Gl.:
(*) ist "nicht-Markovsch" ("non-Markovian")

- Sie ist eine exakte Konsequenz aus den mikroskopischen Hamilton'schen BWGL !

→ Die exakte Gl. beinhaltet immer Memory-Effekte!

Zum Vergleich:

$$\dot{u}_0 = -\overset{\text{Reibung}}{\gamma u_0} + \overset{\text{Zufallskraft}}{f_0(t)}$$

hier (bei (*)): "Reibungsfunktion" (verallgemeinerte Reibung) mit einer endlichen Reichweite in der Zeit!

- Mikroskop. Definition der Zufallskraft (und der Reibungsfunktion)

$A = \beta_0$

$$\underline{F}_{\beta_0}(t) = e^{i\hat{\hat{\mathcal{L}}}t}\, i\hat{\hat{\mathcal{L}}} f_0(0)$$

Nachteil: Dieser Ausdruck kann nur für wenige Spezialfälle ausgewertet werden!

Spezialfall

1 Teilchen in einem harmonischen Gitter (lineare Kräfte!!)

Deutch, Silbey, Phys. Rev. A, $\underline{3}$, 2049 (1971)

(Achtung: andere Definition von $\hat{P}$ ...)

In diesem Fall gilt:

Zufalls-kraft $\underline{F}(t) = \tilde{\underline{F}}_0(t)$

Resultierende Kraft auf Teilchen 0 in einem Referenzsystem, in welchem Teilchen 0 fixiert ist, ein äußeres Feld auf die Bad-Teilchen ausübt, und diese wiederum sich relativ zu Teilchen 0

Bewege

- Für Details des Formalismus
  siehe H. Mori
  Progress in Theoretical Physics
  Vol 33, 423 (1965)

Anwendung des Formalismus

- z.B. <u>Herleitung von Relation für Transport Koeffizienten</u>

  – Anwendung in der Lit.
    – Mori, Zwanzig
    – G. Röpke "Non-equilibrium Statistical Physics"

  – Anwendung für klass. <u>dichte</u> Flüssigkeit
    – Hansen, McDonald: Theory of simple liquids

z.B. Scherviskosität einer Flüssigkeit

relevante Observable

$$A(\Gamma,t) \Longrightarrow \underline{J}_\perp(\underline{k},t)$$

Transversalkomponente des Stromdichte

bzgl. $\underline{k}$

$(\varrho \cdot u(\underline{r},t))$

Dichte, Strömungsfeld

man kann zeigen:

$\underline{k} \parallel \underline{\hat{e}_y}\,,\quad \underline{I}_\perp \parallel \underline{\hat{e}_x}$

$$\boxed{\begin{array}{l}\left\langle \sum_{ij} n_{ij} I_{ij} \right\rangle \\ \left\langle \sum_{ij} n_{ij} (I_{ij})^T \right\rangle\end{array}}$$

$$\frac{d}{dt} J_x(k_y,t) = ik\, P_{yx}(k_y,t)$$

Nicht-Diagonalkomponente des Drucktensors

P_{yx}: Scherspannung

(experimentell messbar!)

Man kann zeigen: $k = k_y$

$$\lim_{k\to 0}\left(\frac{d J_x(k,t)}{dt}\right) = -\frac{k^2}{N m k_B T}\int_0^t dt' \left[\overbrace{\langle P_{yx}(k,t')\, P_{yx}(-k,0)\rangle}^{\text{Memory-Funktion}} \cdot J_x(k,t-t')\right]$$

$$+\underbrace{ik\,P_{yx}(k,t)}_{\text{Zufallsterm!}}$$

Führe ein: k-abhängige Scherrate

$$\gamma(k,t) = \frac{-ik\, J_x(k,t)}{\rho(k=0,t)}$$

$$\rightarrow \lim_{k\to 0} P_{yx}(t) = -\int_0^t dt'\, \eta(k\to 0, t-t')\, \gamma(k\to 0, t')$$

„Konstituierende" Relation zw. Scherspannung und Scherrate

mit $\eta(k\to 0, t-t') = \beta V \langle P_{yx}(t), P_{yx}(0)\rangle$

Achtung: Hier wurde schon angenommen, dass der Mittelwert der Zufallskraft verschwindet

Weitere Folgerung aus der generalisierten Langevin-Gl. für Autokorrelationsfunktionen

---

(*)

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

Sei $t' = t - \tau \Leftrightarrow \tau = t - t'$

$\Rightarrow d\tau = -dt'$ für feste t

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

Multipliziere (*) mit $A(0)$ und bilde den (kanonischen) Mittelwert

herausziehen, da Ω_A statistisch bereits gemittelte Größe ist!

$$\frac{d}{dt}\underbrace{\langle A(t)\, A(0)\rangle}_{\int d\Gamma\, f_c(\Gamma) A_c(\Gamma,t) A(\Gamma,0)} = i\Omega_A \langle A(t)A(0)\rangle + \langle F_A(t)A(0)\rangle - \int_0^t d\tau\, K(t-\tau)\langle A(\tau)A(0)\rangle$$

entspricht unserem Mori-Skalarprodukt

herausziehen (Begründung: analog zu Ω_A)

Nehme nun an: $\Omega_A = 0$

$\langle F(t) A(0)\rangle = 0$ Korrelation zw. Rauschkraft und interessierender Größe bei $t=0$ verschwindet

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

$\left(C_{AA}(t) = \langle A(t) A(0) \rangle \right)$ „Volterra-Gleichung"

Man sieht: Falls $C_{AA}(t)$ bekannt (aus Vielteilchen-Simulation, Experiment), dann kann man aus der Volterra-Gl. die Memory-Funktion berechnen!

Benutze dazu Laplace-Transformation

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

Linke Seite der Volterra-Gl.:

Partiell integrieren

$$\int_0^\infty dt\, e^{-st} \frac{d}{dt} C_{AA}(t) = \left[e^{-st} C_{AA}(t) \right]_0^\infty - \int_0^\infty dt\, (-s) e^{-st} C_{AA}(t)$$

$$= -C_{AA}(0) + s\tilde{C}_{AA}(s)$$

Rechte Seite gibt Faltung:

$\Rightarrow$ Volterra:

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

$\Rightarrow$ leicht auflösbar nach $\tilde{K}(s)$!

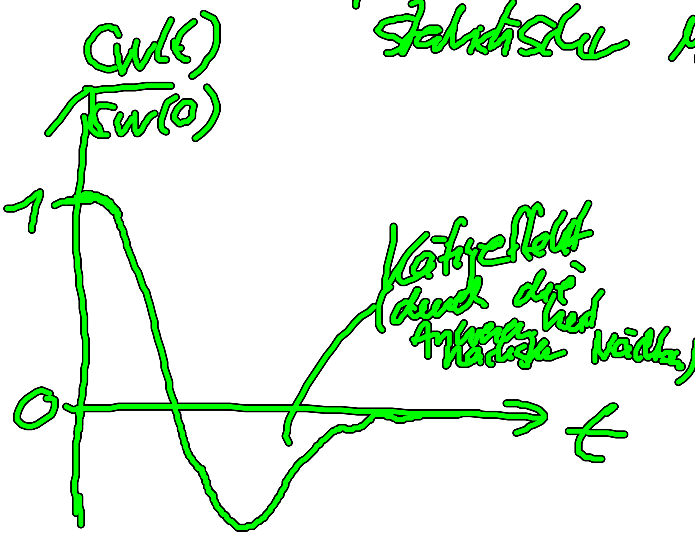
Beispiel: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (in einer dichten Flüssigkeit)

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

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

System-Mittelwert plus statistischer Mittelwert

dichte Flüssigkeit: (nahe am Schmelzpunkt)



negative Beiträge in einem best.-Zeitbereich

Einfachste Approximation für die Memory-Funktion.

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

Markov-Approximation

(Erinnerung: K ist die Zeitkorrelationsfkt. der Zufallskraft

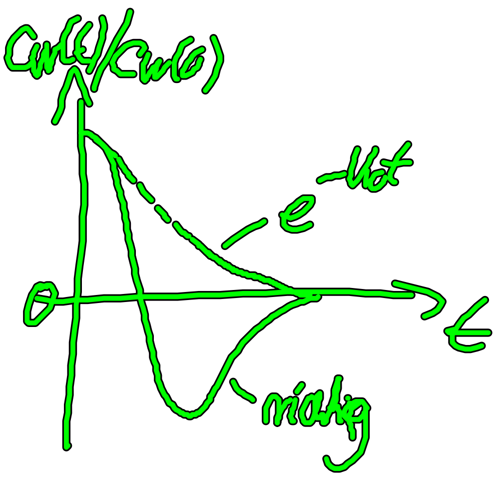
$\Rightarrow K \sim \delta(t-\tau)$ entspricht weißem Rauschen

(wie bei Brown'scher Diffusion)

Einsetzen in Volterra:

$$\frac{d}{dt} C_W(t) = -K_0 C_W(t)$$

$$\Rightarrow C_W(t) = C_W(t=0)\, e^{-K_0 t}$$



exponentieller Abfall!

mit Relaxationszeit:

$$\tau_{relax} = \frac{1}{K_0}$$

(beachte: K_0 entspricht gerade unserer "alten" Reibungskonstante γ)

Nächstbeste Näherung:

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

$$\Rightarrow C_W(t) \sim e^{-t/\tau_K}$$

$$(\cos \Omega_1 t + \frac{1}{2}\Omega_1 \tau \sin \Omega_1 t)$$

mit Ω_1, Ω_0 sind Konstanten

$\rightarrow$ mit Oszillation überlagerte e-Funktion

besserer Ansatz:

siehe z.B. Hansen, McDonald

W. Götze: Theory of glass transition

"Mode-Coupling Theory"