III. Mikroskopische Basis von Langevingleichungen; Mori-Zwanzig-Formalismus

bisher betrachtet:

Langevinartige Gleichungen mit Rauschen (Zufallskräfte)
(Brownsche Bewegung bis hin zur Dynamik von Ordnungsparametern)

Form der Zufallskräfte wurde als <u>Ansatz</u> in die BWGL hineingesteckt!

(vage) Idee dazu:

Zufallskräfte kommen daher, dass es im System noch weitere Freiheitsgrade außer dem betrachteten Freiheitsgrad gibt!

Beispiel: – Kolloidteilchen „relevanter Freiheitsgrad" – Lösungsmittel „irrelevante Freiheitsgrade"

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

Zufallsterm

– Magnetisierung des Ionenmagneten „relevant" — Gitterschwingungen „irrelevant"

$$\frac{\partial M(\vec{r},t)}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta M} + \eta(\vec{r},t)$$

irrelevante Freiheitsgrade
≙ „herausintegrierte Freiheitsgrade"

Frage nun:

~~Wie~~ • Kann man die Zufallsterme und überhaupt solche Langevin-artige Gleichungen mikroskopisch begründen?

Antwort:

Ja, durch Anwendung von Projektionsoperatortechniken („Mori-Zwanzig-Formalismus")

Mori, Progr. Theo. Phys, 1965

Konkretes Beispiel:

– Betrachte ein System aus N+1 wechselwirkenden, klassischen Teilchen ohne innere Freiheitsgrade

- Beschreibung im Rahmen des Hamilton-Mechanik

Annahmen:

- Die Teilchen $i=1,\dots,N$ haben Masse m und heißen „Bad"-Teilchen
- Das Teilchen $i=0$ hat die Masse m_0

Vorstellung: $m_0 \gg m$ (Kolloid vs. Lösungsmittel) $\Rightarrow$ Uns interessiert am Ende nur die Dynamik des Teilchens $i=0$

Klass. Hamiltonfunktion:

$$H = \frac{\underline{p}_0^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\underline{p}_i^2}{2m}$$

$$+ \underbrace{U(\underline{r}_0, \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)}_{\text{totale potentielle Energie}}$$

(manchmal benutzt man die Notation

$$\Gamma = (\underline{r}_0, \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N, \underline{p}_0, \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N)$$

Satz der mikroskop. Variablen (Phasenraumvariable))

Mikroskopische BWGL.:

$$\dot{\underline{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} = \underline{p}_i / m_i \qquad i=0,1,\dots,N \quad ; \quad \dot{\underline{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \underline{r}_i} = \underline{F}_i \qquad i=0,\dots,N$$

Hier tauchen <u>alle</u> Koordinaten, also auch die Bad-Teilchen auf!

<u>Ziel</u>: BWGL für $\rho_0(t)$

<u>ohne</u> explizites Auftauchen der Freiheitsgrade des Bades!

BWGL für eine (klass.) Observable <u>aller</u> Koordinaten und Impulse

$A(x_0, x_1, \ldots, x_N, p_0, p_1, \ldots, p_N) = A(\Gamma)$

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \overbrace{\dot{x}_i}^{\frac{\partial H}{\partial p_i}} + \frac{\partial A}{\partial p_i} \overbrace{\dot{p}_i}^{-\frac{\partial H}{\partial x_i}} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \underbrace{\{A, H\}}_{\text{Poisson-Klammern}} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Umschreiben:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{p_i}{m_i} \frac{\partial A}{\partial \underline{x}_i} \underbrace{\overbrace{- \frac{\partial H}{\partial x_i}}^{+\underline{F}_i} \frac{\partial A}{\partial p_i}}_{+\underline{F}_i \frac{\partial A}{\partial p_i}} \right) + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Annahme: A hängt nicht explizit von der Zeit ab $\left(\frac{\partial A}{\partial t} = 0 \right)$

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i\hat{L}A} \quad (*)$$

mit $i\hat{L} = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial}{\partial r_i} + F_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$

„Liouville Operator"!

Beispiel: $\frac{dp_0}{dt} = i\hat{L}p_0 = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial}{\partial r_i} + F_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) p_0 = F_0 \frac{\partial}{\partial p_0} p_0 = F_0$

Bemerk: (*) kann auf jede dynamische Variable $A(\Gamma)$ angewandt werden, z.B. auch auf die Kraft F_0

$$\Rightarrow \dot{F}_0(t) = i\hat{L} F_0(t)$$

implizite Zeitabhängigkeit über die Koordinaten und Impulse!

Für zeitunabhängige $\hat{L}$ (d.h. zeitunabhängige H) kann man (*) formal so lösen.

$$A(t) = e^{i\hat{L}t} A(t=0)$$

es gilt also:

$$\underline{\Gamma}_0(t) = e^{i\hat{L}t}\,\underline{\Gamma}_0(0)$$

analog:

$$\dot{p}_0(t) = i\hat{L}\,p_0(t) \qquad (**)$$

$$= \underbrace{i\hat{L}\,e^{i\hat{L}t}}_{\text{vertauschbar}}\,p_0(0)$$

$$= e^{i\hat{L}t}\,\underset{\underline{\Gamma}_0(0)}{\underline{i\hat{L}\,p_0(0)}}$$

BWGL für p_0 bzw $v_0 = \frac{p_0}{m_0}$. Aber: Durch das Auftauchen von $\hat{L}$ sind immer noch alle Freiheitsgrade dabei!

Wie integrieren wir das Bad heraus?

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

Gesamte Liouville-Operator

mit $\hat{P}$ „Projektionsoperator"

Idee dahinter: $-i\hat{P}\hat{L}$ ist der „relevante" Anteil des Liouville-Operators, der auf die interessierende dyn. Größe, nämlich $\rho_0(t)$, wirkt.

$-i(\hat{1}-\hat{P})\hat{L} = i\hat{Q}\hat{L}$ ist der dazu „orthogonale" Anteil
≙ Einfluss des Bades

Frage: Wie ist der Zusammenhang der dazugehörigen „Propagatoren"
$e^{i\hat{L}t}$, $e^{i\hat{P}\hat{L}t}$, $e^{i\hat{Q}\hat{L}t}$?

Antwort (hier ohne Beweis):

$$e^{i\hat{L}t} = e^{i(\hat{P}\hat{L}+\hat{Q}\hat{L})t}$$

$$= e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t dt'\, e^{i\hat{L}(t-t')}\, i\hat{P}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}$$

„Dyson-Gleichung"

Diese Gleichung werden wir später in der Gleichung (**) benutzen!

Weiteres Vorgehen:

Spezifizierung des Projektionsoperators $\hat{P}$.

Wir benutzen hier die Definition nach Mori.

$$\hat{P}(\ldots) = \left(\frac{\prod_{i=0}^{N} \int d\underline{r}_i \int d\underline{p}_i \, e^{-\beta H} \; \ldots\ldots \; \rho_0}{\prod_{i=0}^{N} \int d\underline{r}_i \int d\underline{p}_i \, e^{-\beta H} \, (\rho_0)^2} \right) \cdot \rho_0$$

relevant variable

Umschreiben in eleganterer Form. Benutze dafür die kanon. Verteilungsfunktion und das sog. Mori-Skalarprodukt

$$f_C(\Gamma) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{\int d\Gamma \, e^{-\beta H(\Gamma)}}$$

kanon. Verteilungsfunktion

„canonical"

$$\Gamma = (\underline{r}_0, \ldots, \underline{r}_N, \underline{p}_0, \ldots, \underline{p}_N)$$

$\hookrightarrow$ Verteilung der Mikrozustände Γ in einem System mit fester Temperatur T bzw. $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (und festem N, V)

beachte: $\int d\Gamma = \prod_{i=0}^{N} \int d\underline{x}_i \int dp_i$

Mori-Skalarprodukt:

$$(B(\Gamma,t), A^*(\Gamma)) = (B, A^*)$$

$$= \int d\Gamma \; f_c(\Gamma) B(\Gamma,t) A^*(\Gamma)$$

hier: $A(\Gamma) = \rho_0(\Gamma) = A^*(\Gamma)$

$$\boxed{\hat{P} B(\Gamma,t) = \frac{(B(\Gamma,t), \rho_0)}{(\rho_0, \rho_0)} \cdot \rho_0}$$

mit der Annahme, daß $A = \rho_0$!

$$= \left(\frac{\int d\Gamma \, \frac{e^{-\beta H}}{Z} B(\Gamma,t) \rho_0}{\int d\Gamma \, \frac{e^{-\beta H}}{Z} \rho_0 \rho_0} \right) \cdot \rho_0$$

$$Z = \int d\Gamma \, e^{-\beta H}$$

generell (sei $A(\Gamma)$ die relevante dyn. Variable):

$$\hat{P}\, B(\vec{r},t) = \frac{\left(B(\vec{r},t),\, A^*(\vec{r})\right)}{\left(A(\vec{r}),\, A^*(\vec{r})\right)} \cdot A(\vec{r})$$

(Interpretation)

Idee (von Mori):

$\hat{P}$ angewandt auf die Größe B produziert einen „Vektor" parallel zu A

Erwartung:

Der Operator $\hat{1} - \hat{P} = \hat{Q}$ angewandt auf B sollte dann einen „Vektor" senkrecht zu $A(\vec{r})$ erzeugen!

betrachte dazu:

$$\left((\hat{1} - \hat{P})\, B(\vec{r},t),\, A^*(\vec{r})\right)$$

$$= \left(\left[B(\vec{r},t) - \hat{P} B(\vec{r},t) \right],\, A^*(\vec{r}) \right)$$

$$= \left(\left[B(\vec{r},t) - \frac{(B(\vec{r},t), A^*)}{(A, A^*)} \cdot A \right],\, A^* \right)$$

benutze Def. von $\hat{P}$

$$= \left(B(r,t), A^{*} \right) - \frac{\left(B(r,t), A^{*} \right)}{\cancel{(A, A^{*})}} \cancel{(A, A^{*})}$$

$$= 0$$