Wh:

$$H = \underbrace{\frac{p_0^2}{2m_0}}_{\text{schweres Teilchen}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{„Bad"}} + U(\underline{r}_0, \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$$

$N+1$ Teilchen

Ziel: BWGL für $p_0(t)$

$$\underbrace{\dot{p}_0(t)}_{-\frac{\partial H}{\partial \underline{r}_0}} = i\hat{L}\, p_0(t) = i\hat{L}\, \underbrace{e^{\overbrace{i\hat{L}t}^{\text{Propagator}}} p_0(0)}_{p_0(t)}$$

$$= e^{i\hat{L}t} \underbrace{i\hat{L}\, p_0(0)}_{\underline{F}_0(0)}$$

Hier wurde von vornherein als „relevante" Variable der Impuls des schweren Teilchens, $p_0(t)$ ausgewählt

Idee:

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

„orthogonaler Anteil"

„Anteil in Richtung der relevanten Variable"

Mori-Skalarprodukt!

$$\hat{P}\,B(\Gamma,t) = \frac{(B(\Gamma,t), A^*(\Gamma))}{(A(\Gamma), A^*(\Gamma))} \cdot A(\Gamma)$$

Kanon. Verteilungsfkt!

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

$$(\hat{Q}B(\Gamma,t), A^*(\Gamma)) = 0$$

begründet, warum man sagt, daß $\hat{Q}$ etwas Orthogonales zu $A(\Gamma)$ liefert.

Bemerkung zur Interpretation des Skalarprodukts.

$(B(\Gamma,t), A^*(\Gamma))$ entspricht einer Zeitkorrelationsfunktion im Gleichgewicht!

denn: Wir haben bei einer Gleichgewichts-Verteilungsfunktion vorausgesetzt, nämlich

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

Allgemeine Def. von Zeitkorrelationsfkt.:

$$C_{BA}(t,t') = \langle B(t)\, A^*(t') \rangle$$

statistischer Mittelwert

Es gibt 2 Möglichkeiten zur Berechnung von C_{BA}

- „Zeitmittelwert"

$$\langle B(t)\, A^*(t') \rangle = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt''\, B(t+t'')\, A^*(t'+t'')$$

- „Ensemblemittelwert"

$$\langle B(t)\, A^*(t') \rangle = \int d\Gamma\, f_c(\Gamma)\, B(t)\, A^*(t')$$

Gleichgewicht: $\underline{\text{Zeitmittel} = \text{Ensemblemittelwert}}$!! Ergoden-hypothese

Zurück zur BWGL für $f_0(t)$:

$$\dot{f}_0(t) = e^{i\hat{L}t}\, i\hat{L} f_0(0)$$

$$= e^{i\hat{L}t} (i\hat{P} + i\hat{Q}) \hat{L} f_0(0)$$

betrachte zunächst:

$$e^{i\hat{L}t}\, i\hat{P}\hat{L}\rho_0(0) \underset{\uparrow \text{ Def. von } \hat{P}}{=} \underbrace{e^{i\hat{L}t} \frac{(i\hat{L}\rho_0(0), \rho_0^*)}{(\rho_0, \rho_0^*)} \rho_0}_{\text{vertauscht}}$$

$$= \frac{(i\hat{L}\rho_0(0), \rho_0^*)}{(\rho_0, \rho_0^*)} \cdot \underbrace{e^{i\hat{L}t}\rho_0(0)}_{\rho_0(t)}$$

man definiert (allgemein, für beliebige relevante Variable $A(\Gamma)$)

$$i\Omega = \frac{(i\hat{L}A, A^*)}{(A, A^*)} \cdot A$$

entspricht einer Gleichgewichtsgröße (Zeitkorrelationsfkt) „Frequenzmatrix"

$$\Rightarrow e^{i\hat{L}t}\, i\hat{P}\hat{L}\rho_0(0) = i\Omega_{\rho_0}\, \rho_0(t)$$

Einsetzen:

$$\dot{\rho}_0(t) = i\Omega_{\rho_0}\, \rho_0(t) + \underbrace{e^{i\hat{L}t}}_{\text{Propagator des vollen Systems}}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0)$$

Benutze jetzt die „Dyson-Zerlegung" des Propagators

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

Begründung:

- LS und RS stimmen überein für $t=0$
- LS und RS genügen derselben Differentialgleichung:

LS: $\frac{d}{dt} e^{i\hat{L}t} = i\hat{L}\, e^{i\hat{L}t}$

RS:

$$\frac{d}{dt}(\ldots) = i\hat{Q}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \underbrace{e^{i\hat{L}(t-t)}}_{1}\, i\hat{P}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + i\hat{L}\int_0^t dt'\, e^{i\hat{L}(t-t')}\, i\hat{P}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}$$

0

$$= i\underbrace{(\hat{Q}+\hat{P})}_{\hat{1}}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + i\hat{L}\int_0^t dt' \ldots.$$

$$= i\hat{L}\,(\ldots.)$$

Einsetzen in

$$\dot{\rho}_0(t) = i\Omega_{\rho_0}\rho_0(t) + e^{i\hat{L}t}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0)$$

$$= i\Omega_{\rho_0}\rho_0(t) + \int_0^t dt' \left(e^{i\hat{L}(t-t')}\, i\hat{P}\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0) \right) + e^{i\hat{Q}\hat{L}t}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0)$$

Definiere nun: $F_{\rho_0}(t) = e^{i\hat{Q}\hat{L}t}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0)$

oder allg.:

$$F(t) = e^{i\hat{Q}\hat{L}t}\, i\hat{Q}\hat{L}A$$

Betrachte:

$$(F(t), A^*) = (\underbrace{e^{i\hat{Q}\hat{L}t}}\,\underbrace{i\hat{Q}\hat{L}}A, A^*)$$

vertauscht!

$$= (\hat{Q}\, i\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t} A, A^*)$$

$$= (\hat{Q}^2\, i\hat{L}\, e^{i\hat{Q}\hat{L}t} A, A^*)$$

$$\hat{Q}^2 = \hat{Q} \qquad = (\hat{Q} F(t), A^*) = 0$$

(analog: $\hat{P}^2 = \hat{P}$) $\qquad$ (da $(\hat{Q} B(\Gamma, t), A(\Gamma)) = 0$)

Das heißt:

allg.: $F(t)$ ist „orthogonal" zur relevanten Variablen A!

$\Rightarrow$ man nennt $F(t)$ „Zufallskraft"!

Einsetzen:

$$\dot{p}_0(t) = i\Omega_{p_0} p_0(t) + F_{p_0}(t)$$

$$+ \int_0^t dt' \, e^{i\hat{\mathcal{L}}(t-t')} \underbrace{i\hat{P}\hat{\mathcal{L}} F_{p_0}(t')}$$

Umschreiben des letzten Faktors im Integranden (für beliebige relevante Variablen A)

$$i\hat{P}\hat{\mathcal{L}} F(t) \underset{\uparrow}{=} i\hat{P}\hat{\mathcal{L}}\hat{Q} F(t)$$

da $F = \hat{Q}F$

$$= \frac{(i\hat{\mathcal{L}}\hat{Q}F(t), A^*)}{(A, A^*)} \cdot A$$

$$= \frac{(F(t), (i\hat{\mathcal{L}}\hat{Q})^+ A^*)}{(A, A^*)} \cdot A$$

(„Spielregeln" wie in der Quantenmechanik)

benutze: $(i\hat{\mathcal{L}}\hat{Q})^+$

$$= -i\hat{\mathcal{L}}(\hat{Q})^+$$

$$= -i\hat{\mathcal{L}}\hat{Q}$$

$\hat{\mathcal{L}}, \hat{Q}$ selbstadjungiert $\longrightarrow$

$$\Rightarrow i\hat{P}\mathcal{L}F(t) = -\frac{(F(t), i\mathcal{L}\hat{Q}A^*)}{(A,A^*)}\cdot A$$

$i\mathcal{L}$ und ~~auch~~ auch $i\mathcal{L}\hat{Q}$ sind reell!

$$= -\frac{(F(t), (i\mathcal{L}\hat{Q}A)^*)}{(A,A^*)}\cdot A$$

benutze schließlich: $F(t) = e^{i\hat{Q}\mathcal{L}t}\, i\hat{Q}\mathcal{L}A$

$$\Rightarrow F(0) = i\hat{Q}\mathcal{L}A$$

$$\Rightarrow i\hat{P}\mathcal{L}F(t) = -\frac{(F(t),(F(0))^*)}{(A,A^*)}\cdot A$$

$$= -K(t)\cdot A$$

mit $K(t) = \dfrac{(F(t),(F(0))^*)}{(A,A^*)}\cdot A$

Das ist die sogenannte „Memory-Funktion".

(Gedächtnis-Funktion)

Man sieht auch: $K(t)$ ist im wesentlichen die Autokorrelationsfunktion der Zufallskraft im Gleichgewicht.

Einsetzen:

$$\dot{\rho}_0(t) = i\Omega_{\rho_0}\rho_0(t) + F_{\rho_0}(t) - \int_0^t dt' \, e^{i\hat{L}(t-t')} K(t') \rho_0(0)$$

$$= i\Omega_{\rho_0}\rho_0(t) + F_{\rho_0}(t) - \int_0^t dt' \, K(t') \rho_0(t-t')$$

betrachte Ω_{f_0}

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

$$= \frac{\left(\frac{d}{dt} f_0(t)\Big|_{t=0}, f_0^*\right)}{(f_0, f_0^*)} \cdot f_0$$

Benutze:

$$\Big(\underbrace{\frac{d}{dt} f_0(t)\Big|_{t=0}}_{I_0(0)}, f_0\Big) = \int d\Gamma \, f_c(\Gamma)\, I_0(0) \cdot f_0)$$

$$= C_{I_0, f_0}(t=0)$$

benutze nun eine generelle Eigenschaft von Zeitkorrelationsfunktionen <u>im Gleichgewicht</u>

$$C_{BA}(t) = \langle B(t)\, A^*(0) \rangle$$

$$= \langle B(t+s)\, A^*(s) \rangle$$

Die Korrelationsfunktion hängt nur von der Zeitdifferenz ab!

$$\frac{d}{ds} C_{BA} = \frac{d}{ds} \langle B(t+s)\, A^*(s) \rangle = \langle \dot{B}(t+s)\, A^*(s) \rangle + \langle B(t+s)\, \dot{A}^*(s) \rangle$$

$$\overset{!}{=} 0$$

Mit $s=0$ folgt also:

$$\langle \dot{B}(t), A^* \rangle = - \langle B(t), \dot{A}^* \rangle$$

Falls $B = A$, dann folgt offensichtlich:

$$\langle \dot{A}(t), A^* \rangle = - \langle A(t), \dot{A}^* \rangle$$

$$= 0 \quad !!$$

Angewandt auf den hier interessierenden Fall:

$A \to p_0(0)$

$\dot{A} \to F_0(0)$

$$\longrightarrow \Omega_{p_0} = 0 \quad !$$

(Allgemein verschwindet Ω immer dann, wenn es nur eine relevante Variable $A(t)$ gibt!)

Resultierende Gleichung für $p_0(t)$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\, p_0(t) = \overset{\text{Zufallskraft}}{\underline{F}_{p_0}(t)} - \int_0^t dt'\, K_{p_0}(t')\, p_0(t-t')}$$

- Diese Gleichung (mit allg. A) nennt man generalisierte Langevin-Gleichung

- Sie ist eine exakte Konsequenz aus den mikroskopische (Hamilton'schen) BWGL !

- Vergleich mit der „normalen" Langevin-Gl. für Kolloid im Lösungsmittel:

$$\dot{\underline{v}}_0 = -\gamma\, \underline{v}_0 + \underline{f}(t)$$

jetzt:

– mikroskopische Definition der Zufallskraft

$$F_{p_0}(t) = e^{i\hat{Q}\mathcal{L}t}\, i\hat{Q}\mathcal{L}\, p_0(0)$$

– Statt „instantaner" Reibung haben wir jetzt eine (zeitabhängige) Memoryfunktion mit endlicher Reichweite in der Zeit!

$$\gamma_{p_0}(t) = \frac{(F(t), (F(0))^*)}{(p_0, p_0^*)}$$

benutze: $(p_0, p_0^*) = m k_B T$

Gleichverteilungssatz

$$= \beta/m \, (F(t), (F(0))^*)$$