I.16 Mikroskopische Basis von Langevin-Gleichungen, Projektoroperatoren

bisher betrachtet:

Langevin-Gl. (Brown'sche Bewegung) oder
Langevin-artige Gleichungen

In diese Gleichungen wurde die Form der Zufallskräfte
als Ansatz hineingesteckt!

Idee dahinter:
Zufallskräfte kommen daher, dass es in dem System
noch weitere Freiheitsgrade gibt (z.B. Freiheitsgrade eines Lösungsmittels
oder Gitterschwingungen),

die man aber in den BWGL
nicht mehr explizit betrachten möchte

$\Leftrightarrow$ Konzentration auf die "wesentlichen"
dynamischen Variablen!

Frage nun:

Kann man die Zufallskraft mikroskopisch herleiten?

<u>Strategie</u>: Anwendung von Projektionsoperatortechniken
„Mori-Zwanzig-Formalismus" (ca. 1960–1965)

<u>Vorarbeit</u>:

Betrachte ein System aus N+1 wechselwirkenden, klassischen Teilchen ohne innere Freiheitsgrade
(Index $i = 0, 1, \dots, N$)

Annahmen:
- Die Teilchen $i = 1, \dots, N$ haben Masse m und heißen im folgenden "Bad-Teilchen"
- Das Teilchen $i = 0$ ist "ausgezeichnet" und hat die Masse m_0

(häufig nimmt man an: $m_0 \gg m$: Kolloid im Lösungsmittel)

<u>Hamiltonfunktion</u>

$$H = \frac{p_0^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$+ \, U(\underline{r}_0, \underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N)$$

totale potentielle Energie
(Wechselwirkung, externe Felder)

<u>Mikroskop. BWGL</u>

$$\dot{\underline{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} \qquad i = 0, 1, \ldots, N$$

$$\dot{\underline{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i} = -\frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} U(\underline{r}_0, \ldots, \underline{r}_N) = +\underline{F}_i \quad \text{Kräfte}$$

- Die BWGL sind gekoppelt
- es tauchen alle Koordinaten und Impulse, also auch die des Bades auf!

<u>Ziel</u>: BWGL für $\underline{p}_0$ ohne explizites Auftauchen der Freiheitsgrade des Bades!

<u>Generell</u>:
BWGL für eine klassische Observable, die von allen Koordinaten und Impulsen abhängt

$$A(\underline{r}_0, \underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N, \underline{p}_0, \underline{p}_1, \ldots, \underline{p}_N)$$

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

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

oder explizit:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{\underline{p}_i}{m_i} \frac{\partial A}{\partial \underline{r}_i} + \underline{F}_i \frac{\partial A}{\partial \underline{p}_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t}$$

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

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = i \hat{L} A} \quad (*) \qquad \text{mit } i\hat{L} = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{\underline{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} + \underline{F}_i \frac{\partial}{\partial \underline{p}_i} \right)$$

Liouville Operator
(Differentialoperator)

Beachte: (*) kann auf jede dynamische Variable angewendet werden

insbesondere auch auf die Kraft

$$\underline{F}_0(t) = \dot{p}_0(t)$$

$\uparrow$

totale Kraft auf das
ausgezeichnete Teilchen mit $i=0$

Zeitabhängigkeit resultiert hier implizit aus
der Zeitabhängigkeit der mikroskop.-Konfiguration $\underline{\Gamma}(t)$

es gilt: $\dot{\underline{F}}_0(t) = i\hat{L}\underline{F}_0(t)$

analog $\dot{p}_0(t) = i\hat{L}p_0(t)$

etc.

Beachte auch: $\circledast\ \frac{dA}{dt} = i\hat{L}A$

Für zeitunabhängige Liouville-Operatoren
(d.h. zeitunabhängige Hamiltonfunktion)
kann man $\circledast$ formal lösen

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

also z.B. für die Kraft:

$$F_0(t) = e^{i\hat{L}t} F_0(0)$$

Impuls: $p_0(t) = e^{i\hat{L}t} p_0(0)$

Umschreiben:

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

Operatoren vertauschen!

Dies stellt im Prinzip schon eine Bewegungs-Gleichung für p_0 bzw. u_0 dar! Aber es tauchen immer noch (implizit) alle Freiheitsgrade auf!

Strategie nun:

"Herausprojezieren" der Freiheitsgrade des Bades

(„Coarse-Graining")

Spalte zunächst den Liouville-Operator $\hat{L}$ in 2 Anteile auf:

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

mit $\hat{P}$ Projektionsoperator

Idee dahinter:

- $i\hat{P}\hat{L}$ beschreibt den "relevanten" Anteil von $\hat{L}$, nämlich den, der auf die hier interessierende dynamische Größe $f_{rel}(t)$ wirkt

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

  ist der „dazu orthogonale" Anteil

  $\longrightarrow$ Einfluss des Bades!

Jetzt:
Zusammenhang der zugehörigen "Propagatoren" $e^{i\hat{L}t}$, $e^{i\hat{P}\hat{L}t}$, $e^{i\hat{Q}\hat{L}t}$

(Dies brauchen wir zur Auswertung der Gleichung $\mathcal{I}_0(t) = e^{i\hat{L}t}\mathcal{I}_0(0)$)

Dyson-Gleichung

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

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

Zeigen, dass das stimmt anhand der folgenden Kriterien:

a) die Operatoren sind identisch bei $t=0$

b) " " haben dieselbe Zeitableitung, d.h. sie genügen derselben Diff.-Gl.!

zu a)

setze $t=0$:

linke Seite $e^{i\hat{L}0} = 1$

rechte Seite $\underbrace{e^{i\hat{Q}\hat{L}0}} + \int_0^0 dt' \dots\dots$ ✓

$$1 \qquad \underbrace{0}_{\text{Null}}$$

zu b)

linke Seite $\frac{d}{dt} e^{i\hat{L}t} = i\hat{L}e^{i\hat{L}t}$

rechte Seite $$\frac{d}{dt}(\ldots\ldots) = i\hat{Q}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + e^{i\hat{L}\overbrace{(t-t)}^{0}}\, i\hat{P}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t dt'\, i\hat{L}e^{i\hat{L}(t-t')}\, i\hat{P}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}$$

$$= i\hat{Q}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t}$$
$$+ 1 \quad i\hat{P}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t}$$
$$+ i\hat{L}\int_0^t dt'\, e^{i\hat{L}(t-t')}\, i\hat{P}\hat{L}e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}$$

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

$$= i\hat{L}\left(e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t dt \ldots\right)$$

Die Zeitableitung der rechten Seite ergibt also dasselbe ($i\hat{L}$) wie die der linken Seite

Weiteres Vorgehen:

Spezifizierung des Projektionsoperators $\hat{P}$

(Achtung: die Def. in der Literatur unterscheidet sich)

hier:

$$\hat{P}(\ldots) = \left(\frac{\overbrace{\prod_{i=0}^{N} \int d\underline{r}_i \int d\underline{p}_i}^{\int d\Gamma} \, e^{-\beta H(\Gamma)} \ldots \underline{p}_0}{\underbrace{\prod_{i=0}^{N} \int d\underline{r}_i \int d\underline{p}_i}_{d\Gamma} \, e^{-\beta H(\Gamma)} (\underline{p}_0)^2} \right) \cdot \underline{p}_0$$

($\hat{P}$ angewandt auf .....) (*)

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

Bemerkungen:

- hier haben wir schon hineingesteckt, dass $\underline{p}_0(t)$ die uns interessierende dynamische Variable ist!
- Im Zähler und Nenner wird über alle Freiheitsgrade $i = 0, \ldots, N$ integriert

  H ist der volle Hamiltonian (mit Wechselwirkung)

Umschreiben in eleganterer Form
– benutze Defi des Mori-Skalarprodukt

Kanonische Verteilungsfunktion

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

canonical

Definition: Skalarprodukt von 2 Größe $B(\Gamma)$, $A(\Gamma)$:

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

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

Vergleich mit (*)

$$\hat{P} B(\Gamma,t) = \frac{\big(B(\Gamma,t)\, \underbrace{A^*(\Gamma)}_{= f_0(\Gamma)}\big)}{\big(A(\Gamma), A^*(\Gamma)\big)} \cdot A(\Gamma) \qquad (**)$$

Interpretation:

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

interessierende Größe ($A = f_0$

Wir würden nun erwarten:

Der Operator $\hat{Q} = 1 - \hat{P}$ angewandt auf B erzeugt einen "Vektor senkrecht zu A"

Betrachte dazu das Skalarprodukt

$$\left(\hat{Q} B(\Gamma,t), A^*(\Gamma)\right) = \left((\hat{1} - \hat{P}) B(\Gamma,t), A^*(\Gamma)\right)$$

$$\overset{\text{mit } (**)}{=} \left(\left[B(\Gamma,t) - \frac{(B(\Gamma,t), A^*)}{(A, A^*)} \cdot A\right], A^*\right)$$

$$= \left(B(\Gamma,t), A^*\right) - \frac{(B(\Gamma,t), A^*)}{\cancel{(A, A^*)}} \cdot \cancel{(A, A^*)} = 0$$

Es gilt weiterhin (hier ohne Beweis)

$$\hat{P}^2 = \hat{P}$$

$$\hat{Q}^2 = \hat{Q}$$

$$\hat{Q}\hat{P} = \hat{P}\hat{Q}$$

Weitere Bemerkungen zum Mori-Skalarprodukt

$(B(\Gamma,t), A^*(\Gamma,0))$ entspricht einer Zeitkorrelationsfunktion im Gleichgewicht

$$\left(\int d\Gamma\, f_C(\Gamma)\, B(\Gamma,t)\, A^*(\Gamma,t=0)\right)$$

- $f_C(\Gamma)$ ist kanon. Verteilungsfunktion, die

per Definition thermodyn. Gleichgewicht
(bei festen T, V, N) vorausgesetzt

- Im Gleichgewicht ist die Wahl des Zeitnullpunkts im Mittel irrelevant

$\Longrightarrow$ deswegen schreibt man
$B(t)$, $A = A(t=0)$

- Erinnerung: im Gleichgewicht gibt es generell 2 Arten der Berechnung solcher Korrelationsfunktionen

$$C_{B,A}(t,0) = C_{B,A}(t)$$

$$C_{B,A}(t) = \int d\Gamma\, f_c(\Gamma)\, B(\Gamma,t)\, A^*(\Gamma)$$

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

Ensemble-Mittelwert

?

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