Wh:

$$H = \frac{p_0^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\underline{r}_0, \underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N)$$

Teilchen 0 ist ausgezeichnet

$A(\underline{r}_0, \ldots, \underline{r}_N, p_0, \ldots, p_N)$

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

$$A(t) = \underbrace{e^{i\hat{L}t}}_{\text{Propagator}} \overbrace{A(0)}^{A(t=0)} \qquad F_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} \quad \text{Kraft}$$

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

$$\text{hier } \hat{P}(\ldots) = \left(\frac{\prod_{i=0}^{N} \int dr_i \int dp_i \, e^{-\beta H} \cdots p_0}{\prod_{i=0}^{N} \int dr_i \ldots \int dp_i \, e^{-\beta H} (p_0)^2} \right) p_0$$

beachte:
p_0 ist hier die dynamische Variable, die uns interessiert!

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

hier ist: $A(\Gamma) = p_0(\Gamma)$
$= A^*$

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

kanon. Verteilung — Zeitkorrelationsfunktion im Gleichgewicht

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

Wir benutzen nun die Def. des Projektionsoperators sowie die Dyson-Zerlegung von $e^{i\hat{L}t}$ zur Aufstellung einer Bewegungsgleichung für $p_0 = m_0 v_0$

Ausgangspunkt:

$$\dot{p}_0(t) = \frac{dp_0}{dt} = i\hat{L}\, p_0(t)$$
$$= i\hat{L}\, e^{i\hat{L}t} p_0(0) = e^{i\hat{L}t}\, i\hat{L}\, p_0(0) \quad (*)$$

benutze Zerlegung: $i\hat{L} = i\hat{P}\hat{L} + i\hat{Q}\hat{L}$

$$\Rightarrow \dot{p}_0(t) = e^{i\hat{L}t}\left(i\hat{P} + i\hat{Q}\right)\hat{L}\, p_0(0)$$

betrachte zunächst 1. Term:

$$e^{i\hat{L}t}\, i\hat{P}\underbrace{\hat{L}\, p_0(0)}_{\hat{B}} = e^{i\hat{L}t}\, \frac{(\overbrace{i\hat{L}\, p_0(0)}^{\hat{B}},\, p_0)}{((p_0, p_0))}\, p_0(0)$$
$$= \frac{(i\hat{L}\, p_0(0),\, p_0)}{(p_0, p_0)}\, e^{i\hat{L}t} p_0(0) = \frac{(i\hat{L}\, p_0(0),\, p_0)}{(p_0, p_0)}\, p_0(t)$$

Definiere:

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

mit $i\Omega_{\rho_0} = \frac{(i\hat{\mathcal{L}}\rho_0(0), \rho_0)}{(\rho_0, \rho_0)}\rho_0$

„Frequenzmatrix"

Generell: $i\Omega_A = \frac{(i\hat{\mathcal{L}}A, A^*)}{(A, A^*)} \cdot A$

Bemerkung:
Wir werden später sehen, dass $\Omega = 0$ für den speziellen Fall $A(\Gamma) = \rho_0$. Um allgemein zu bleiben, führen wir die Frequenzmatrix zunächst weiter mit

Ersetzen:

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

benutze Dyson-Zerlegung von $e^{i\hat{\mathcal{L}}t}$:

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

$$\frac{dp_0}{dt} = i\Omega_{p_0}\, p_0(t) + \int_0^t dt' \left(e^{iL(t-t')}\, iPL\, e^{iQLt'}\, iQL\, p_0(0) \right) + e^{iQLt}\, iQL\, p_0(0)$$

(**)

<u>Definiere nun</u>

$$F_{p_0}(t') = e^{iQLt'}\, iQL\, p_0(0)$$

Bemerke: Das ist nicht die ganz normale Kraft auf Teilchen 0!

<u>Folgerung</u>

betrachte spezielles Skalarprodukt

$$(F_A, A^*) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{mit Def. von } F_A}}{=} (e^{iQLt}\, iQL\, A, A^*)$$

vertauscht!

Verallgemeinerung von F_{p_0} für beliebiges A

$$= (QiL\, e^{iQLt} A, A^*)$$

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

$$= \Big(\hat{Q} \underbrace{\hat{Q}\, i\mathcal{L}\, e^{i\hat{Q}\mathcal{L}t} A}_{F_A}, A^*\Big)$$

$$= (\hat{Q} F_A, A^*) = 0$$

↑ Orthogonalität

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

dies bedeutet:

Die Größe F_A ist "orthogonal" zu A

(bzw. p_0)

man nennt $F_A(t)$ die Zufallskraft

"random force"

Einsetzen in (**)

$$\frac{dp_0}{dt} = i\Omega_{p_0} p_0(t) + F_{p_0}(t) + \int^t dt'\, e^{i\mathcal{L}(t-t')}\, iP\mathcal{L}\, F_{p_0}(t')$$

Umschreiben des letzten Terms im Integranden (für allg. relevante Variable A)

$$i\hat{P}\hat{L}F_A(t) = i\hat{P}\hat{L}\hat{Q}F_A(t)$$

benutze $F_A = \hat{Q}F_A$

(vorher beim Skalarprodukt gesehen)

benutze Def. von $\hat{P}$

$$\Rightarrow \frac{(i\hat{L}\hat{Q}F_A(t), A^*)}{(A, A^*)} \cdot A$$

Def. des adjungierten Operators

$$(B, C A^*) = (C^+ B, A^*)$$

wie in der Quantenmechanik

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

Benutze:

1) $\hat{L}$ ist hermitesch

2) $i\hat{L} = -(i\hat{L})^*$

$$i\hat{L} = \sum_i \left(\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial}{\partial r_i} + F_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$$

Folgerung:

$$(i\hat{L})^\dagger = -i\hat{L}^\dagger = -i\hat{L} \qquad \boxed{\begin{matrix}\hat{Q}\hat{L}A \\ -\hat{L}\hat{Q}A\end{matrix}}$$

(1)

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

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

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

benutze schließlich:

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

$$\Rightarrow F_A(t=0) = i\hat{Q}\hat{L}A = i\hat{L}\hat{Q}A \Rightarrow (F_A(t=0))^* = (i\hat{L}\hat{Q}A)^*$$

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

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

mit $K_A(t) = \dfrac{\left(F_A(t), (F_A(0))^*\right)}{(A, A^*)}$

Das ist die sogenannte "Memory"-Funktion

Wir sehen: $K_A(t)$ ist die Autokorrelationsfunktion der Zufallskraft F_A im Gleichgewicht!

<u>Insgesamt</u>

für $A = \rho_0$

$$\frac{d\rho_0}{dt} = i\underbrace{\Omega_{\rho_0}}_{\text{Frequenzmatrix}} \rho_0(t) + F_{\rho_0}(t) - \int_0^t dt' \, e^{i\Omega(t-t')} \frac{K_{\rho_0}(t')\,\rho_0(0)}{K_{\rho_0}(t)\, e^{i\Omega(t-t')} \dfrac{\rho_0(0)}{\rho_0(t-t')}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d\rho_0}{dt} = {} & i\Omega_{\rho_0}\,\rho_0(t) + F_{\rho_0}(t) \\ & - \int_0^t dt'\; K_{\rho_0}(t')\,\rho_0(t-t') \end{aligned}}$$

$$\frac{(F_{\rho_0}, F_{\rho_0}^*)}{(\rho_0, \rho_0)}$$

Betrachte nun noch genauer die Frequenzmatrix $i\Omega_{\rho_0}$

$$i\Omega_{\rho_0} = \frac{(iL\rho_0(0), \rho_0^*)}{(\rho_0, \rho_0^*)}\,\rho_0 \qquad \dot{A}(t) = iL\,A(t)$$

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

Benutze:

$$\left(\frac{d}{dt} f_0(t)\Big|_{t=0}, f_0\right) = \int d\Gamma\, f_C(\Gamma)\, \dot{f}_0(t)\Big|_{t=0} \cdot f_0$$

Das ist die Zeitkorrelationsfunktion von $\dot{f}_0 = I_0$ und f_0 im Gleichgewicht, und zwar bei $t=0$!

benutze nun generelle Eigenschaft von Zeitkorrelationsfunktion im Gleichgewicht

$$C_{AB}(t) = \left(A(t), B^*(0)\right)$$

$$= \left(A(t+s), B^*(s)\right)$$

C_{AB} ist unabhängig von der Wahl des Zeitursprungs!

$$\frac{d}{ds} C_{AB} = \frac{d}{ds}\left(A(t+s), B^*(s)\right)$$

$$= \left(\dot{A}(t+s), B^*(s)\right) + \left(A(t+s), \dot{B}^*(s)\right) \overset{!}{=} 0$$

mit $s=0$:

$$(\dot{A}(t), B^*(0)) = -(A(t), \dot{B}^*(0))$$

Folgerung: Für $B = A$

$$(\dot{A}(t), A^*(0)) = -(A(t), \dot{A}^*(0))$$

$$\Rightarrow (\dot{A}(t), A^*) = 0 \quad !$$

Angewandt auf unseren Fall:

$A \rightarrow p_0(0)$

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

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

Resultierende Gleichung für p_0

$$\boxed{\dot{p}_0(t) = \underbrace{F_{p_0}(t)}_{\text{Zufallskraft}} - \underbrace{\int_0^t dt' \, \gamma_{p_0}(t') \, p_0(t-t')}_{\text{verallgemeinerte Relaxation}}}$$