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

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

Frage nun:

Kann man die Zufallsterme mikroskopisch herleiten?

Strategie: Anwendung von Projektionsoperatortechniken

„Mori-Zwanzig-Formalismus" (ca. 1960–1965)

Modell:

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)

Hamiltonfunktion

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

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

totale potentielle Energie

(Wechselwirkungen, externe Felder)

Mikroskop. BWGL

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

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

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

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

Generell:

BWGL für eine klassische Observable, die von allen Koordinaten und Impulsen abhängt

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

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

$$\dot{\underline{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} = \frac{\underline{p}_i}{m_i} \qquad \dot{\underline{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i} = \underline{F}_i$$

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

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 $\left(\frac{\partial A}{\partial t} = 0\right)$

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

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 angewandt 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 $\underline{x}_\Gamma(t)$

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.

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

<u>Beachte auch:</u>

Für zeitunabhängige Liouville-Operator (d.h. zeitunabhängige Hamiltonfunktion) kann man (*) 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: $p_0(t) = e^{i\hat{L}t} p_0(0)$

<u>Umschreiben</u>:

$$F_0(t) = \dot{p}_0(t) = i\hat{L}\,\hat{p}_0(t)$$

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

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

Operator vertauschen!

Dies stellt im Prinzip schon eine Bewegungs-Gleichung für p_0 bzw. q_0 dar! Aber es tauchen immer noch (implizit) alle Freiheitsgrade auf!

<u>Strategie nun</u>:

"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 uns interessierende dynamische Größe $f_\alpha(t)$ 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" $e^{i\hat{L}t}$, $e^{i\hat{Q}\hat{L}t}$, $e^{i\hat{P}\hat{L}t}$

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

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 dies stimmt anhand der folgenden Kriterien:

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

b) die Operatoren haben dieselbe Zeitabhängigkeit, d.h. sie genügen derselben Diff.-Gl.!

zu a)

setze $t=0$!

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

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

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: $$\frac{d}{dt}(\dots) = i\hat{Q}\hat{L} e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + e^{i\hat{L}\overset{0}{(t-t)}} i\hat{P}\hat{L} e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t dt'\, i\hat{L} e^{i\hat{L}(t-t')} i\hat{P}\hat{L} e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}$$

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

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

$$= i\hat{L}\left(e^{i\hat{Q}\hat{L}t} + \int_0^t dt' \dots\right)$$

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:

$$\hat{P}(\ldots) = \left(\frac{\overbrace{\prod_{i=0}^{N} \int dr_i \int dp_i}^{\int d\Gamma}\, e^{-\beta H(\Gamma)} \ldots f_0}{\underbrace{\prod_{i=0}^{N} \int dr_i \int dp_i}_{d\Gamma}\, e^{-\beta H(\Gamma)} (f_0)^2} \right) \cdot f_0$$

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

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

Bemerkung:

- hier haben wir schon hereingesteckt, dass $f_0(t)$ 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 eleganter Form
-benutze defi des Mori-Skalaprodukt

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

Vergleiche mit (*)

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

Interpretation:

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

↑ interessierende Größe ($A = f_0$

Wir würden nun ersetzen:

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

Betrachte dazu das Skalarprodukt

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

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

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

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

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

Ensemble-Mittelwert

?

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