Wh:

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

Teilchen 0 ist ausgezeichnet

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

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

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

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

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

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

$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \parallel$ 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: $\quad i\hat{L} = i\hat{P}\hat{L} + i\hat{Q}\hat{L}$

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

betrachte zunächst 1. Term:

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

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

Definiere:

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

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

„Frequenzmatrix"

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

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

Einsetzen:

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

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

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

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

<u>Definiere nun</u>

$$F_{\rho_0}(t') = e^{i\hat{Q}\hat{L}t'}\, i\hat{Q}\hat{L}\rho_0(0)$$

Beachte: Dies ist nicht die ganz normale Kraft auf Teilchen 0!

<u>Folgerung</u>

betrachte spezielle Skalarprodukt

$$(F_A, A^*) \overset{\text{mit Def. von } F_A}{=} \big(\underbrace{e^{i\hat{Q}\hat{L}t}\; i\hat{Q}\hat{L}}_{\text{vertauscht!}} A, A^*\big)$$

// Verallgemeinerung von F_{ρ_0} für beliebige A

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

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

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

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

Orthogonalität

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

das bedeutet:

Die Größe F_A ist "orthogonal" zu A

(bzw. p_0)

man nennt $F_A(t)$ die Zufallskraft

"random force"

Einsetzen in (**)

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

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

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

benutze $F_A = \hat{Q}F_A$

(vorher beim Skalarprodukt gesehen)

benutze Def. von $\hat{P}$

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

Def. des adjungierten Operators

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

wie in der Quantenmechanik

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

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:

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

$$\boxed{\hat{Q}\hat{L}A \\ = \hat{L}\hat{Q}A}$$

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

$$\uparrow$$

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

benutze schließlich:

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

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

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

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

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

Das ist die sogenannte "Memory"-Funktion

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

Insgesamt

für $A = \rho_0$

$$\frac{d\rho_0}{dt} = i\Omega_{\rho_0} \rho_0(t) + F_{\rho_0}(t)$$

Frequenzmatrix

$$- \int_0^t dt' \, e^{i\Omega(t-t')} \underbrace{\frac{K_{\rho_0}(t')\,\rho_0(0)}{K_{\rho_0}(t')\,\underbrace{e^{i\Omega(t-t')}\rho_0(0)}_{\rho_0(t-t')}}}$$

$$\boxed{\frac{d\rho_0}{dt} = i\Omega_{\rho_0}\,\rho_0(t) + F_{\rho_0}(t) - \int_0^t dt'\; \underbrace{K_{\rho_0}(t')}_{\frac{(F_{\rho_0},\,F_{\rho_0}^*)}{(\rho_0,\,\rho_0)}}\, \rho_0(t-t')}$$

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

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

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

Benutze:

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

Das ist die Zeitkorrelationsfunktion von $\dot{f}_0 = \mathcal{I}_0$ 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!

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

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

mit $s=0$:

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

Folgerung: Für $B = A$

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

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

Angewandt auf unseren Fall:

$$\begin{aligned} A &\to p_0(0) \\ \dot{A} &\to F_0(0) \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad \Omega_{p_0} = 0 \quad !$$

Resultierende Gleichung für p_0

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

verallgemeinerte Ratengleichung