

### 3. Stochastische Prozesse

#### 3.1 Elementare Begriffe und Eigenschaften

Definition: Wir betrachten eine stochastische, zeitabhängige kontinuierliche [oder diskrete] Variable  $X(t)$  mit Werten  $\{x\}$  [bzw.  $\{x_1, x_2, \dots\}$ ] und definieren

- eine Wahrscheinlichkeitsdichte [bzw. Wahrscheinlichkeit]

$$\rho(x_1, t_1) \equiv \rho_1(x_1, t_1) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \rangle \quad [ \langle \delta_{X(t_1), x_1} \rangle ]$$

$\rho_1(x_1, t_1) dx_1$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass  $X(t)$  zur Zeit  $t_1$  Werte im Intervall  $x_1 \leq X(t_1) \leq x_1 + dx_1$  annimmt.

- gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \delta(X(t_2) - x_2) \rangle \quad [ \langle \delta_{X(t_1), x_1} \delta_{X(t_2), x_2} \rangle ]$$

⋮

$$\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \dots \delta(X(t_n) - x_n) \rangle \quad [ \langle \delta_{X(t_1), x_1} \dots \delta_{X(t_n), x_n} \rangle ]$$

- bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \langle \delta(X(t_2) - x_2) \rangle \Big|_{X(t_1)=x_1} = \frac{\rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2)}{\rho_1(x_1, t_1)}$$

⋮

$$\rho_{k|n}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_k, t_k | x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})$$

$$= \langle \delta(X(t_{k+1}) - x_{k+1}) \dots \delta(X(t_{k+n}) - x_{k+n}) \rangle \Big|_{X(t_1)=x_1, X(t_2)=x_2, \dots, X(t_k)=x_k}$$

$$= \frac{\rho_{k+n}(x_1, t_1; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})}{\rho_k(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)} .$$

- Analog gilt für mehrere stochastische Variablen  $X^{(1)}, X^{(2)}, \dots$

$$\rho_1(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_1^{(n)}, t_1) = \langle \delta(X^{(1)}(t_1) - x_1^{(1)}) \dots \delta(X^{(n)}(t_1) - x_1^{(n)}) \rangle$$

⋮

#### Eigenschaften

Positivität  $\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \geq 0$

Norm  $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) = 1$

Reduktion  $\int dx_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$

Also gilt  $\int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = 1$

und  $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \rho_1(x_2, t_2)$

Bei gleichen Zeiten  $\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_1) = \delta(x_1 - x_2)$ .

Zeitabhängige Momente beschreiben Korrelationen zu verschiedenen Zeiten

$$\langle X(t_1) \dots X(t_n) \rangle = \int dx_1 \dots \int dx_n x_1 \dots x_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n).$$

### Stationäre Prozesse

Für stationäre Prozesse gilt:  $\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_n(x_1, t_1 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau)$

$$\Rightarrow \begin{aligned} \rho_1(x_1, t_1) &= \rho_1(x_1) \\ \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) &= \rho_2(x_1, t_1 - t_2; x_2, 0). \end{aligned}$$

### Klassifizierung von Prozessen: $t_1 < t_2 < \dots < t_n$

a) rein zufälliger Prozess (Beispiel: weißes Rauschen, kein Gedächtnis)

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Wert  $x_n$  zur Zeit  $t_n$  hängt nicht von den Werten zu früheren Zeiten ab

$$\rho_{n-1|1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \rho_1(x_n, t_n)$$

$$\Leftrightarrow \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_1(x_1, t_1) \rho_1(x_2, t_2) \dots \rho_1(x_n, t_n).$$

b) Markov-Prozess (kurzes Gedächtnis: ein Schritt lang)

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für  $x_n$  zur Zeit  $t_n$  hängt nur von  $x_{n-1}$  zur Zeit  $t_{n-1}$  ab, aber nicht von früheren Werten

$$\rho_{n-1|1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \rho_{1|1}(x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n).$$

In diesem Fall hängt  $\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2)$  mit der Übergangswahrscheinlichkeit zusammen (s.u.)

Einerseits gilt nun

$$\begin{aligned}\rho_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) &= \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) \rho_{2|1}(x_1, t_1; x_2, t_2 | x_3, t_3) \\ &= \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3)\end{aligned}$$

$$\int dx_2 \dots \Rightarrow \rho_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \rho_1(x_1, t_1) \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3).$$

Andererseits gilt  $\rho_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_3, t_3)$ .

Der Vergleich liefert die **Chapman-Kolmogorov-Gleichung**

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3).$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen  $x_1$  zur Zeit  $t_1$  und  $x_3$  zur Zeit  $t_3$  kann zerlegt werden in einen Übergang zwischen  $x_1$  und allen möglichen  $x_2$ , gefolgt von einem Übergang zwischen  $x_2$  und  $x_3$ .

c) allgemeine Prozesse (längeres Gedächtnis)

Hier können wir nichts weiter sagen, ohne den Prozess weiter zu spezifizieren.

### 3.2 Die master-Gleichung

Markov-Prozesse (kurzes Gedächtnis) sind durch  $\rho_1(x, t) \equiv \rho(x, t)$  und  $\rho_{1|1}(x, t | x', t')$  charakterisiert. Wir betrachten daher

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t)}{\Delta t} \\ &= \int dx_1 \rho(x_1, t) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t) - \rho_{1|1}(x_1, t | x, t)]\end{aligned}$$

Die zweite Zeile haben wir mit  $\rho(x, t + \Delta t) = \int dx_1 \rho(x_1, t) \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t)$  umgeschrieben. Als nächstes entwickeln wir  $\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t)$  in  $\Delta t$ . Diese Entwicklung muss aber sicherstellen, dass die Norm erhalten bleibt,  $\int dx \rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \tau) = 1$ . Dies ist garantiert, wenn wir schreiben

$$\rho_{1|1}(x_1, t | x, t + \Delta t) = \delta(x_1 - x) \left[ 1 - \Delta t \int dx_2 W_t(x_1, x_2) \right] + \Delta t W_t(x_1, x).$$

Der so eingeführte Entwicklungskoeffizient  $W_t(x_1, x_2)$  hat die Bedeutung einer **Übergangsrate** (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) von  $x_1$  nach  $x_2$ . Einsetzen liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int dx_1 \rho(x_1,t) [W_t(x_1, x) - \int dx_2 W_t(x_1, x_2) \delta(x_1 - x)]$$

Damit wird

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int dx' [\rho(x',t) W_t(x',x) - \rho(x,t) W_t(x,x')] .$$

Die Gleichung, die die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit aufgrund der Übergänge beschreibt, wird als **master Gleichung** bezeichnet. Die oben gegebene Form bezieht sich auf kontinuierlich variierende, stochastische Variablen. Für diskrete Variablen gilt analog

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x_i,t) = \sum_j [\rho(x_j,t) W_t(x_j, x_i) - \rho(x_i,t) W_t(x_i, x_j)] .$$

### 1. Beispiel: Hüpfen auf einem Gitter

Wir betrachten ein Teilchen, das in einem 1-dim. Gitter (Gitterplätze  $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) mit den Raten  $\Gamma_l$  bzw.  $\Gamma_r$  nach links bzw. rechts hüpfen kann, d.h.  $W_t(j, j') = \Gamma_l \delta_{j', j-1} + \Gamma_r \delta_{j', j+1}$ . Anfangs sei das Teilchen am Ursprung,  $\rho(j,0) = \delta_{j,0}$ . Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit  $\rho(j,t)$ , es zur Zeit  $t$  am Ort  $j$  zu finden, sowie die verschiedenen Momente. Die zugehörige master-Gleichung lautet

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(j,t) = \Gamma_r \rho(j-1,t) + \Gamma_l \rho(j+1,t) - (\Gamma_l + \Gamma_r) \rho(j,t) .$$

Zur Lösung der Gleichung hilft es, die charakteristische Funktion  $\Phi(k,t) = \sum_j \rho(j,t) e^{ikj}$  zu bestimmen. Für sie gilt  $\frac{\partial}{\partial t} \Phi(k,t) = [\Gamma_r (e^{ik} - 1) + \Gamma_l (e^{-ik} - 1)] \Phi(k,t)$  mit der Anfangsbedingung  $\Phi(k,0) = 1$ . Die Lösung lautet  $\Phi(k,t) = \exp\{[\Gamma_r (e^{ik} - 1) + \Gamma_l (e^{-ik} - 1)] t\}$ . Durch Ableiten erhalten wir

$$\langle j^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{d^n}{dk^n} \Phi(k,t) \Big|_{k=0} \quad \text{also z.B.} \quad \langle j(t) \rangle = (\Gamma_r - \Gamma_l) t \quad \text{und} \quad \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2 = (\Gamma_l + \Gamma_r) t$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist  $\rho(j,t) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikj} \Phi(k,t)$ . (Die Beschränkung des  $k$ -

Integrationsbereichs ergibt sich, weil wir eine Fourier-Reihe betrachten.) Zur einfacheren Auswertung betrachten wir den Sonderfall  $\Gamma_l = \Gamma_r = \Gamma$ . Dann gilt  $\Phi(k,t) = \exp[2 \Gamma t (\cos k - 1)]$ .

Für lange Zeiten,  $\Gamma t \gg 1$ , können wir entwickeln  $\Phi(k,t) \approx \exp(-\Gamma t k^2)$  und erhalten für  $\rho(j,t)$  eine Gauß-Verteilung

$$\rho(j,t) \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-\Gamma t k^2 - i k j} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\Gamma t}} \exp\left(-\frac{j^2}{4\Gamma t}\right).$$

Für kurze Zeiten,  $\Gamma t \ll 1$ , gilt dagegen das plausible Ergebnis

$$\rho(j,t) \approx \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} [1 + 2\Gamma t (\cos k - 1)] e^{-i k j} = (1 - 2\Gamma t) \delta_{j,0} + \Gamma t \delta_{j,1} + \Gamma t \delta_{j,-1}.$$

## 2. Beispiel: Geburt und Tod

Wir betrachten eine Population von  $n$  Bakterien zur Zeit  $t$  mit Sterberate (pro Bakterium)  $\mu$  und Geburtsrate  $\lambda$ . Dann entwickelt sich die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit  $t$  gerade  $n$  Bakterien zu finden, entsprechend

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(n,t) = \lambda(n-1) \rho(n-1,t) + \mu(n+1) \rho(n+1,t) - (\lambda n + \mu n) \rho(n,t).$$

Die Lösung (wieder über die charakteristische Funktion) findet man in dem Buch von Reichl (Kap. 6.F):  $\langle n(t) \rangle = n(t=0) \cdot e^{(\lambda - \mu)t}$ .

## 3. Beispiel: Atome im klassischen Strahlungsfeld

Wir betrachten ein Ensemble wechselwirkungsfreier Atome  $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ , mit Eigenzuständen  $|n\rangle$  und Energieniveaus  $E_n$ . Wir bezeichnen mit  $\rho(n,t)$  die Wahrscheinlichkeit, ein Atom zur Zeit im Zustand  $|n\rangle$  zu finden. Wir betrachten zunächst Übergänge, die durch ein extern angelegtes, klassisches Feld induziert werden (eine oder viele Frequenzen)

$$\Rightarrow H = H_0 + H_1, \quad H_1 = 2 V_\omega \cos(\omega t) \quad \text{oder} \quad H_1 = 2 \int d\omega V(\omega) \cos(\omega t).$$

Die Störung  $H_1$  führt zu Übergängen zwischen den Zuständen  $n$  und  $n'$ . Aus der **Goldenen Regel** (zeitabhängige Störungstheorie) folgt die Emissions- bzw. Absorptionsrate

$$W_{n \rightarrow n'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n'| V(\omega) |n\rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n \pm \hbar \omega).$$

Damit lautet die Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand  $n$  zu finden,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(n,t) = \sum_{n'} [\rho(n',t) W_{n' \rightarrow n} - \rho(n,t) W_{n \rightarrow n'}].$$

### 3.3 Detailliertes Gleichgewicht

Im Gleichgewicht gilt  $\frac{\partial}{\partial t} \rho^{\text{eq}}(n,t) = 0$ , was erfüllt ist, wenn  $W_{n' \rightarrow n} \rho^{\text{eq}}(n') = W_{n \rightarrow n'} \rho^{\text{eq}}(n)$ . Für Systeme, die durch eine Energie charakterisiert sind, gilt weiterhin  $\rho^{\text{eq}}(n) \propto \exp[-E(n)/kT]$  (s. später). Daraus folgt die Bedingung des **detaillierten Gleichgewichts**: das Verhältnis der Übergangsraten ist durch den Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand festgelegt

$$\boxed{\frac{W_{n' \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow n'}} = \exp\left[-\frac{E(n) - E(n')}{kT}\right]}$$

#### Atom und Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht

Für ein Atom im angelegten klassischen Feld (siehe voriges Kapitel), also nicht im Gleichgewicht, gilt die Relation des detaillierten Gleichgewichts nicht. Sie muss aber gelten, wenn Atom und Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht sind. Dies können wir explizit zeigen. Dazu müssen wir aber den Quantencharakter des Strahlungsfeldes und die Übergänge darin explizit berücksichtigen. Der ungestörte Hamilton-Operator ist daher

$$H_0 = H_{\text{atom}} + H_{\text{em}} \quad \text{mit} \quad H_{\text{atom}}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{und} \quad H_{\text{em}} = \sum_{\omega} \hbar\omega (a_{\omega}^{\dagger} a_{\omega} + 1/2).$$

Der Hamilton-Operator des Strahlungsfeldes,  $H_{\text{em}}$  wird ausgedrückt durch Erzeuger und Vernichter,  $a_{\omega}^{\dagger}$  und  $a_{\omega}$  der  $\omega$ -Moden (Photonen) des elektromagnetischen Feldes. Die Eigenzustände sind charakterisiert durch die Besetzungszahlen  $N_{\omega} = 0, 1, 2 \dots$  der verschiedenen  $\omega$ -Moden. Die Eigenzustände von  $H_0$  sind daher charakterisiert durch die Quantenzahl des Atoms  $n$  und die Besetzungszahlen  $|n, \{N_{\omega}\}\rangle$ . Für die Kopplung von Atom und Strahlungsfeld genügt es hier anzunehmen, dass

$$H_1 = \sum_{\omega} B a_{\omega}^{\dagger} + B^{\dagger} a_{\omega} .$$

Die Operatoren  $B, B^{\dagger}$  beschreiben die Kopplung des Feldes an das Atom und erzeugen Übergänge zwischen den Atomzuständen – mehr brauchen wir im Moment nicht zu wissen. Wichtig ist, dass die Übergänge gleichzeitig im Atom und im Strahlungsfeld stattfinden. D.h. Anfangs- und Endzustände sind  $|i\rangle = |n_i, \{N_{\omega}\}_i\rangle$  und  $|f\rangle = |n_f, \{N_{\omega}\}_f\rangle$ . Die Matrixelemente in der Goldenen Regel sind nun

$$\langle f|H_1|i\rangle = \begin{cases} \langle n_f|B|n_i\rangle \langle N_f|a_{\omega}^{\dagger}|N_i\rangle & \text{für Emission eines Photons} \\ \langle n_f|B^{\dagger}|n_i\rangle \langle N_f|a_{\omega}|N_i\rangle & \text{für Absorption} \end{cases} .$$

Wegen der Energieerhaltung brauchen wir nur die Besetzungszahlen  $N_\omega$  des elektromagnetischen Feldes bei der relevanten Frequenz mit  $\pm \hbar \omega = E_{n_f} - E_{n_i}$  betrachten (und schreiben daher den Index  $\omega$  nicht mehr aus). In die Übergangsraten für die Emission bzw. Absorption gehen also die verschiedenen Ausdrücke  $|\langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle|^2$  bzw.  $|\langle N_f | a_\omega | N_i \rangle|^2$  ein. Dagegen sind die Beträge der Matrixelemente der Atomoperatoren  $B, B^+$  sind gleich.

Wenn wir uns nur für die Zustände des Atoms interessieren, können wir nun die Information über das Strahlungsfeld eliminieren. Dies geschieht in zwei Schritten: 1.) Wir summieren über alle möglichen Endzustände  $N_f$  des Strahlungsfeldes (wovon ohnehin nur der passende mit einem Photon mehr oder weniger beiträgt) und erhalten

$$\begin{aligned} \sum_{N_f} |\langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle|^2 &= \sum_{N_f} \langle N_i | a_\omega | N_f \rangle \langle N_f | a_\omega^\dagger | N_i \rangle = \langle N_i | a_\omega a_\omega^\dagger | N_i \rangle = 1 + N_i && \text{für Emission} \\ \sum_{N_f} |\langle N_f | a_\omega | N_i \rangle|^2 &= \sum_{N_f} \langle N_i | a_\omega^\dagger | N_f \rangle \langle N_f | a_\omega | N_i \rangle = \langle N_i | a_\omega^\dagger a_\omega | N_i \rangle = N_i && \text{für Absorption.} \end{aligned}$$

D.h. die Absorptionsrate ist proportional zu  $N_i$ , die Emissionsrate proportional zu  $1 + N_i$ . Letztere erfolgt aufgrund der **spontanen** ( $\propto 1$ ) oder stimulierten Emission ( $\propto N_i$ ).

2.) Wenn wir das System im thermischen Gleichgewicht betrachten, ersetzen wir  $N_i$  durch den thermischen Erwartungswert  $N_i \rightarrow N(\omega)$ , d.h. durch die **Bose-Funktion** (siehe später)

$$N(\omega) = [\exp(\hbar \omega / kT) - 1]^{-1} .$$

Im thermischen Gleichgewicht erfüllt das Verhältnis der so berechneten Übergangsraten also  $W_{n \rightarrow n'} / W_{n' \rightarrow n} = N(\omega) / [1 + N(\omega)]$ . Nach Einsetzen der Bose-Funktion finden wir, dass detailliertes Gleichgewicht gilt

$$W_{n \rightarrow n'} / W_{n' \rightarrow n} = \exp(-\hbar \omega / kT) \quad , \quad \text{mit } \hbar \omega = E_{n'} - E_n .$$

Im Gegensatz dazu sind bei einem **klassischen** Feld die Absorptions- und Emissionsraten gleich  $W_{n \rightarrow n'} = W_{n' \rightarrow n}$ . Dies hat zur Folge, dass mehr und mehr Energie in das System der Atome gepumpt wird. Es gibt also keinen stationären Zustand. Um dies zu zeigen, können wir den einfachen Sonderfall  $W_{n \rightarrow n'} = \text{const}$  annehmen. Dann ist der betrachtete Prozess äquivalent zum "Hüpfen auf dem Gitter" allerdings mit der Nebenbedingung  $n \geq 0$ . Es ist leicht zu zeigen, dass in diesem Fall die mittlere Energie  $\langle E(t) \rangle = \sum_n E_n \rho(n,t)$  mit der Zeit ständig zunimmt. Dies kann in getriebenen Systemen (für nicht zu lange Zeiten) physikalisch korrekt sein z.B. beim Pumpen mit einem Laser. Das klassische Feld ist dem oben beschriebenen Fall als Grenzfall enthalten, wenn wir annehmen, dass das Bose-System eine unendlich hohe Temperatur  $T \rightarrow \infty$  hat.

### 3.4 Die Fokker-Planck-Gleichung

Wir betrachten nun eine kontinuierliche stochastische Variable  $X$ , die sich nur in kleinen Schritten ändert. Dies erlaubt es, eine Differentialgleichung in  $x$  zu formulieren. Die Übergangsrates  $W_t(x',x)$  und Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(x',t)$  werden nach  $x'-x$  entwickelt. Wir schreiben um

$$W_t(x',x) \equiv W_t(x';\xi), \quad \xi = x-x'$$

$$\Rightarrow \rho(x',t) W_t(x',x) = \rho(x-\xi,t) W_t(x-\xi; \xi)$$

Einsetzen in die master-Gleichung liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \int d\xi \rho(x-\xi,t) W_t(x-\xi; \xi) - \int d\xi \rho(x,t) W_t(x; -\xi) .$$

Im 2. Term können wir wegen  $\int d\xi W_t(x; -\xi) = \int d\xi W_t(x; \xi)$  ein Vorzeichen ändern. Danach entwickeln wir die Differenz der beiden Terme in  $\xi$  mit dem Ergebnis

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = - \int d\xi \xi \frac{\partial}{\partial x} [\rho(x,t) W_t(x; \xi)] + \frac{1}{2} \int d\xi \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\rho(x,t) W_t(x; \xi)] + ..$$

Wir vernachlässigen höhere Terme und definieren die Momente der Übergangsrates

$$\begin{aligned} \alpha^{(n)}(x,t) &\equiv \int d\xi \xi^n W_t(x; \xi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d\xi \xi^n \rho_{1|1}(x,t | x+\xi, t + \Delta t) \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X(t + \Delta t) - X(t)]^n \rangle \Big|_{X(t) = x} \end{aligned}$$

Dann erhalten wir die **Fokker-Planck-Gleichung** (oder auch Smoluchowskii-Gleichung).

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = - \frac{\partial}{\partial x} [\alpha^{(1)}(x,t) \rho(x,t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\alpha^{(2)}(x,t) \rho(x,t)] .$$

Wir können sie verallgemeinern auf mehr Dimensionen und mehr Komponenten ( $x_1, x_2, \dots, x_N$ ), z.B. 3-dimensionale Probleme ( $x, y, z$ ) oder Ort und Geschwindigkeit ( $x, v$ )

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\{x\},t) = - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} [\alpha_i^{(1)}(\{x\},t) \rho(\{x\},t)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} [\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\},t) \rho(\{x\},t)] .}$$

Die Momente bezeichnet man als Driftvektor,

$$\alpha_i^{(1)}(\{x\},t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle X_i(t + \Delta t) - X_i(t) \rangle \Big|_{\{X_k(t) = x_k\}} ,$$

und Diffusionsmatrix,

$$\frac{1}{2} \alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X_i(t + \Delta t) - X_i(t)] [X_j(t + \Delta t) - X_j(t)] \rangle \Big|_{\{X_k(t) = x_k\}}.$$

Wir definieren eine Wahrscheinlichkeitsflussdichte

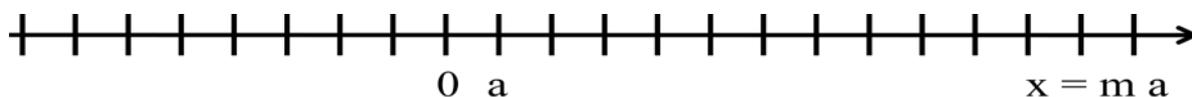
$$J_i(\{x\}, t) \equiv \alpha_i^{(1)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t) - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} [\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t)].$$

Dann nimmt die Fokker-Planck-Gleichung die Form einer Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeit an,

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} J_i = 0.}$$

Zur Formulierung der Fokker-Planck-Gleichung müssen wir die Momente bestimmen. Dies wird im folgenden einfachen Beispiel illustriert. Weitere Beispiele ergeben sich aus den Langevin-Gleichungen, die im folgenden Paragraphen vorgestellt werden.

#### Beispiel: Random Walk in einem externem Feld



Pro Zeiteinheit  $\Delta t$  sei die Wahrscheinlichkeit für einen Schritt nach rechts  $q$ , und für einen Schritt nach links  $1-q$ . Dann definieren die Momente

$$\alpha^{(1)} = \frac{1}{\Delta t} \langle X(t+\Delta t) - X(t) \rangle \Big|_{X(t)=x} = \frac{a}{\Delta t} [q \cdot 1 + (1-q) \cdot (-1)] = \frac{a}{\Delta t} (2q-1) \equiv \bar{v}$$

$$\frac{1}{2} \alpha^{(2)} = \frac{1}{2\Delta t} \langle [X(t+\Delta t) - X(t)]^2 \rangle \Big|_{X(t)=x} = \frac{a^2}{2\Delta t} [q \cdot 1 + (1-q) \cdot 1] = \frac{a^2}{2\Delta t} \equiv D$$

eine mittlere Driftgeschwindigkeit  $\bar{v}$  und Diffusionskonstante  $D$ . Damit gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\bar{v} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x,t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x,t).$$

Die Fokker-Planck-Gleichung reduziert sich hier auf eine Diffusionsgleichung. Deren Lösung lässt sich nach Fourier-Transformation  $\rho(x,t) = \int \frac{dk}{2\pi} \rho(k,t) e^{ikx}$  einfach finden. Es gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(k,t) = -(ik\bar{v} + Dk^2) \rho(k,t) \Rightarrow \rho(k,t) = A \exp[-(Dk^2 + ik\bar{v}) t]$$

$$\Rightarrow \rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{v}t)^2}{4Dt}\right].$$

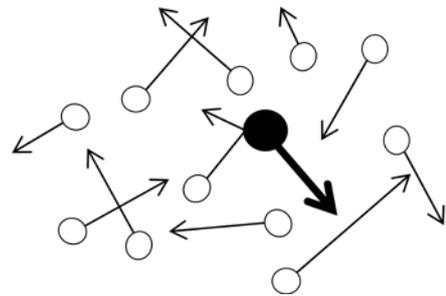
Die Konstante A ist durch die Normierung ( $\int dx \rho=1$ ) und Anfangsbedingung ( $x(0) = 0$ ) bestimmt. Die Momente von  $\rho(x,t)$  erfüllen  $\langle x(t) \rangle = \bar{v} t$  und  $\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = 2 D t$ .

### 3.5 Die Langevin-Gleichung

Eine weitere Beschreibung stochastischer Prozesse ist die Langevin-Gleichung. Beispiele sind:

#### 3.5.1 Brown'sche Bewegung ohne Felder

Die Brown'sche Bewegung beschreibt ein Teilchen, das sich in der Umgebung vieler kleiner Teilchen bewegt, die verantwortlich sind für die Dämpfung mit Konstante  $\gamma$  und entsprechendem Rauschen. Die Geschwindigkeit  $v = \dot{x}$  erfüllt die Langevin Gleichung



$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = \xi(t) .$$

Sie enthält  $\xi(t)$ , eine (rein zufällige) stochastische Kraft, das ‘Rauschen’, das im Mittel verschwindet, verursacht durch Stöße mit den anderen Teilchen. Bei der Brown'schen Bewegung nimmt man meist an, dass das Rauschen  $\delta$ -korreliert ist,

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad , \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = q \delta(t - t') .$$

D.h. die Spektraldichte, definiert durch

$$S(\omega) \equiv 2 \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2 q \quad ,$$

ist unabhängig von der Frequenz. Dies bezeichnet man als “**weißes Rauschen**”. Darüber hinaus wird gewöhnlich angenommen, dass  $\xi(t)$  **Gauß-verteilt** ist. Das heißt, die Verteilungsfunktion für die Funktionen  $\xi(t)$  ist

$$\rho(\{\xi(t)\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2q} \int dt \xi^2(t)\right] .$$

(Zur Interpretation siehe Übungsblatt und unten.) Die höheren Momente erfüllen dann

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3) \rangle = 0$$

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\xi(t_3)\xi(t_4) \rangle = q^2 [\delta(t_1-t_2)\delta(t_3-t_4) + \delta(t_1-t_3)\delta(t_2-t_4) + \delta(t_1-t_4)\delta(t_2-t_3)] .$$

I.A. können bei der Gauß-Verteilung auch Korrelationen zu verschiedenen Zeiten bestehen,

$$\rho(\{\xi(t)\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \int dt \int dt' \xi(t) g^{-1}(t-t') \xi(t')\right] .$$

Dann gilt  $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = g(t-t')$ .

Zur Erläuterung der Begriffe betrachten wir eine diskrete Version. Wir wählen diskrete Zeiten  $t_1, t_2, \dots$  mit Zeitintervallen  $t_i - t_{i-1} = \Delta t$ , die klein sind im Vergleich zur Reichweite der Korrelationen  $g(t-t')$ . D.h.  $\xi(t) = \xi_i$  ist ungefähr konstant im Intervall  $t_i - \Delta t/2 \dots t_i + \Delta t/2$ , und es gilt

$$\rho(\{\xi_i\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_i A_{ij} \xi_j\right] . \quad \text{mit } A_{ij} = \Delta t^2 g^{-1}(t_i - t_j)$$

In dieser diskretisierten Form sieht man leicht, dass  $\langle \xi_i \rangle = 0$  und  $\langle \xi_i \xi_j \rangle = A_{ij}^{-1}$ .

Die Langevin-Gleichung hat die Lösung (d.h. allgemeine Lösung der homogenen Gleichung plus partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung mit Hilfe der Green'schen Funktion)

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') .$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle v(t_1) v(t_2) \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{m^2} \int_{t_1}^{t_1} dt'_1 \int_{t_2}^{t_2} dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) \\ &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma m^2} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) . \end{aligned}$$

Für lange Zeiten  $t_1, t_2 \gg \gamma^{-1}$  hängt die Korrelationsfunktion nicht von den Anfangsbedingungen ab, d.h.

$$\langle v(t_1) v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma m^2} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \quad \text{und} \quad \frac{m}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{mq}{4\gamma m^2} .$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt der Gleichverteilungssatz  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$  (s. später). Der Vergleich zeigt

$$\boxed{q = 2 m \gamma k T .}$$

D.h. die Stärke der Fluktuationen ( $q$ ) und der Dissipation ( $\gamma$ ) hängen zusammen. Dies ist die Aussage des allgemein gültigen **Fluktuations-Dissipations-Theorems** (siehe Kap. 8).

Als nächstes bestimmen wir  $x(t) = x_0 + \int_0^t dt' v(t')$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle [x(t) - x_0]^2 \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \\ &= (v_0^2 - \frac{q}{2\gamma m^2}) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{q}{\gamma^2 m^2} t - \frac{q}{\gamma^3 m^2} (1 - e^{-\gamma t}) \underset{t \rightarrow \infty}{=} \frac{q}{\gamma^2 m^2} t. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit dem Diffusionsproblem,  $\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = 2 D t$ , liefert die **Einstein-Relation** für die Diffusionskonstante

$$\boxed{D = \frac{q}{2\gamma^2 m^2} = \frac{kT}{m\gamma}.}$$

Die Langevin-Gleichung ist äquivalent zu einer Fokker-Planck Gleichung mit stochastischer Variable  $v$ . Für die Momente erhalten wir (am einfachsten durch direkte Integration der Langevin Gleichung über die kurze Zeit  $\Delta t$ )

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{v(t + \Delta t) - v(t)}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{v(t) = v} = -\gamma v \\ \frac{1}{2} \alpha^{(2)} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]^2 \rangle \Big|_{v(t) = v} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \langle [-\gamma v \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} d\tau \frac{\xi(\tau)}{m}]^2 \rangle \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left( \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_t^{t+\Delta t} d\tau' \frac{1}{m^2} \langle \xi(\tau) \xi(\tau') \rangle + O(\Delta t^2) \right) = \frac{q}{2m^2} = D\gamma^2 = \frac{\gamma}{m} kT \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v \rho(v, t)] + \frac{\gamma}{m} kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(v, t).}$$

Eine stationäre Lösung ist  $\rho^{\text{eq}}(v) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$ , konsistent mit dem Gleichverteilungssatz.

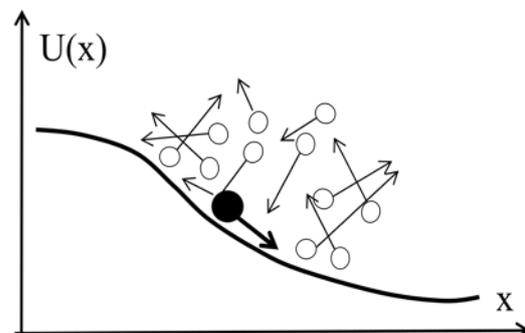
### 3.5.2 Brown'sche Bewegung in einem Potenzial $U(x)$

Hier kommt die Kraft hinzu, die vom Potenzial herrührt. D.h. die Langevin-Gleichung ist

$$\boxed{m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)}$$

Wir nehmen an, dass das Rauschen unabhängig vom Potenzial und Gauß'sch verteilt ist

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t - t').$$



Das Problem hängt nun von **zwei** Variablen  $x$  und  $v$  ab

$$\dot{v} = -\gamma v - \frac{U'(x)}{m} + \frac{\xi}{m} \quad \text{und} \quad \dot{x} = v .$$

Für die äquivalente Fokker-Planck Gleichung mit mehreren Variablen benötigen wir

$$\alpha_x^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{\Delta x}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{x(t)=x; v(t)=v} = v ,$$

$$\alpha_v^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{\Delta v}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{x(t)=x; v(t)=v} = -\gamma v - U'(x)/m$$

$$\alpha_{xx}^{(2)} = 0 \quad , \quad \alpha_{xv}^{(2)} = 0 \quad , \quad \frac{1}{2} \alpha_{vv}^{(2)} = D\gamma^2 = \frac{\gamma}{m} kT$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,v,t) = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \left[ \gamma v + \frac{U'(x)}{m} \right] + \frac{\gamma}{m} kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right\} \rho(x,v,t) .}$$

Diese Gleichung wird als **Kramers oder Klein-Kramers** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre

Lösung ist  $\rho^{\text{eq}}(x,v) \propto \exp \left\{ - \left[ \frac{mv^2}{2} + U(x) \right] / kT \right\}$ .

### 3.5.3 Starke Dämpfung

Für starke Dämpfung gilt  $\boxed{m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)}$ . D.h. wir betrachten nur  $x$  und seine Momente

$$\alpha^{(1)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{\Delta x}{\Delta t} \right\rangle \Big|_{X(t)=x} = -\frac{U'(x)}{m\gamma} ;$$

$$\frac{1}{2} \alpha^{(2)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left\langle [X(t+\Delta t) - X(t)]^2 \right\rangle \Big|_{X(t)=x}$$

$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \frac{1}{(m\gamma)^2} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_t^{t+\Delta t} d\tau' \langle \xi(\tau)\xi(\tau') \rangle + O(\Delta t) = \frac{kT}{m\gamma}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \frac{1}{m\gamma} \left[ \frac{\partial}{\partial x} U'(x) + kT \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \rho(x,t) .}$$

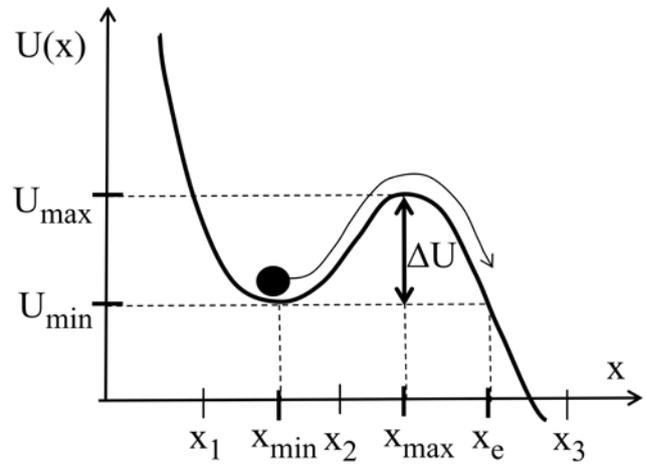
Diese Gleichung wird als **Smoluchowskii** Gleichung bezeichnet. Eine stationäre Lösung ist

$$\rho^{\text{eq}}(x) \propto \exp \left[ - U(x)/kT \right] .$$

### 3.6 Thermische Aktivierung (Kramers' escape rate)

Wir betrachten ein Teilchen, das sich anfangs in einem metastabilen Minimum eines Potentials  $U(x)$  befindet. Die Frage ist, was ist die Rate dafür, dass das Teilchen die Barriere thermisch aktiviert überquert.

Wir nehmen hier den Fall starker Dämpfung an, beschrieben durch die Smoluchowskii-Gleichung



$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x,t)$$

$$J(x,t) = -\frac{1}{m\gamma} \left[ U'(x) + kT \frac{\partial}{\partial x} \right] \rho(x,t) = -\frac{kT}{m\gamma} e^{-U(x)/kT} \frac{\partial}{\partial x} \left[ e^{U(x)/kT} \rho(x,t) \right].$$

Wir suchen eine Lösung mit konstantem, zeitunabhängigem Wahrscheinlichkeitsstrom  $J(x,t) = J$ . Dieser sei klein, so dass  $\rho(x \approx x_{\min})$  durch die Übergänge wenig beeinflusst ist und stationär bleibt. Durch Integration über  $x$  von  $x_{\min}$ , der Lage des Minimums, bis  $x_3$ , einem Punkt weit weg von  $x_{\min}$ , so dass  $\rho(x_3) \approx 0$ , erhalten wir

$$J \int_{x_{\min}}^{x_3} dx e^{U(x)/kT} = -\frac{kT}{m\gamma} \left[ e^{U(x_3)/kT} \rho(x_3) - e^{U(x_{\min})/kT} \rho(x_{\min}) \right] \approx \frac{kT}{m\gamma} e^{U(x_{\min})/kT} \rho(x_{\min}).$$

Weiterhin gilt in der Nähe des Minimums  $\rho(x \approx x_{\min}) = \rho(x_{\min}) e^{-[U(x)-U(x_{\min})]/kT}$ . D.h. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nahe  $x_{\min}$  (im Bereich  $x_1 \leq x \leq x_2$ ) zu finden, ist

$$\rho = \int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x,t) = \rho(x_{\min},t) e^{U(x_{\min})/kT} \int_{x_1}^{x_2} dx e^{-U(x)/kT}.$$

Wenn  $x_1$  und  $x_2$  genügend weit weg von  $x_{\min}$  sind, hängt das Integral auf der rechten Seite nicht von  $x_1$  und  $x_2$  ab.

Das Verhältnis von  $J$  und  $\rho$  definiert die Übergangsrate  $\Gamma = J / \rho$ . Eingesetzt erhalten wir dafür

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\rho}{J} = \frac{m\gamma}{kT} \int_{x_1}^{x_2} dx e^{-U(x)/kT} \int_{x_{\min}}^{x_3} dx' e^{U(x')/kT}$$

Die Rate kann also ausgedrückt werden durch zwei Integrale. Der Hauptbeitrag

des 1. Integrals kommt von  $x \approx x_{\min}$ :  $U(x) \approx U_{\min} + \frac{1}{2} m \omega_{\min}^2 (x - x_{\min})^2 + \dots$

das 2. Integral von  $x \approx x_{\max}$ :  $U(x) \approx U_{\max} - \frac{1}{2} m \omega_{\max}^2 (x - x_{\max})^2 + \dots$

Dies bedeutet beide Integrale sind Gauß'sch und hängen nur schwach von den Grenzen ab. D.h.

$$\Gamma(T) = \frac{\omega_{\min} \omega_{\max}}{2\pi\gamma} e^{-\Delta U/kT} .$$

Die **thermisch aktivierte Übergangsrate** hängt exponentiell von der Barrierenhöhe und der Temperatur ab. Der Vorfaktor ist spezifisch für den betrachteten Grenzfall starker Dämpfung, der Exponent ist dagegen allgemein gültig. Für allgemeine Stärke der Dämpfung findet man von der Klein-Kramers Gleichung [siehe H.A. Kramers, Physica **7**, 284 (1940)]

$$\Gamma(T) = \frac{(\gamma^2/4 + \omega_{\max}^2)^{1/2} - \gamma/2}{\omega_{\max}} \frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-\Delta U/kT} .$$

Bei tiefen Temperaturen verschwindet die thermische Übergangsrate exponentiell. Bei quantenmechanischen Problemen erwarten wir aber, dass das Teilchen auch durch die Barriere tunneln kann. Auch die Rate für das **Quantentunneln** hängt exponentiell von der Barrierenhöhe ab. In WKB Näherung gilt

$$\Gamma_0 \propto \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_{\min}}^{x_e} dx \sqrt{2m[U(x) - U_{\min}]}\right\} = \exp\left[-\frac{7,2\Delta U}{\hbar \omega_{\min}}\right] .$$

Den numerischen Faktor 7,2 findet man, wenn das Potenzial gegeben ist durch ein Polynom dritten Grades,  $U(x) = a x^2 - b x^3$ , mit Koeffizienten a und b, die durch  $\omega_{\min}$  und  $\Delta U$  gegeben sind.

### 3.7 Modell für Dissipation

Bisher haben wir die Langevin-Gleichung nur als Modell postuliert und gezeigt, dass sehr allgemeine Begriffe des thermischen Gleichgewichts wesentliche Einschränkungen liefern. Es ist bemerkenswert und demonstriert die Stärke der statistischen Konzepte, wie viel aus so allgemeinen Bedingungen hergeleitet werden kann. Andererseits bleiben verschiedene Verallgemeinerungen und Fragen, z.B. wie das Konzept der Dissipation auf die Quantenmechanik übertragen werden kann, dabei offen. Ziel dieses Kapitels ist daher zu zeigen, wie die Langevin-Gleichung mit

Dämpfung und Rauschen aus einem mikroskopischen Modell hergeleitet werden kann. Die Langevin-Gleichung lautet

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + U'(x) = \xi(t)$$

mit  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ ,  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t-t')$ , und  $\xi(t)$  sei Gauß-verteilt.

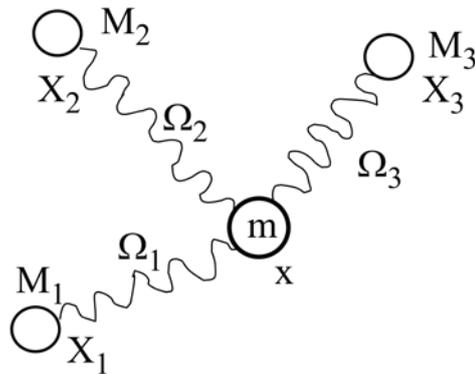
Als Modell bietet sich die Brown'sche Bewegung an: das herausgegriffene Teilchen mit der Koordinate  $x$  wechselwirkt (stößt) mit vielen anderen kleineren Teilchen. Konzeptionell ist dieses Modell ansprechend, aber es ist nicht bequem durchformulierbar.

Ein anderes und rechnerisch bequemeres Modell besteht darin, das Teilchen (bi-)linear an ein geeignetes Bad harmonischer Oszillatoren anzukoppeln. Das Modell ist beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H = H_0 + H_{\text{Bad}}$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

$$H_{\text{Bad}} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{M_j}{2} \Omega_j^2 \left( X_j - \frac{c_j}{2M_j\Omega_j} x \right)^2 \right].$$



Die Verteilung der Frequenzen  $\Omega_j$  ( $0 \leq \Omega_j \leq \Omega_c$ ) und die Kopplungsstärken  $c_j$  definieren eine ‚Spektralfunktion‘

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{c_j^2}{M_j\Omega_j} \delta(\omega - \Omega_j).$$

### Behauptung:

- Im Folgenden betrachten wir den Fall, dass  $N$  sehr groß ist,  $N \rightarrow \infty$ , und die Badfrequenzen  $\Omega_j$  dicht liegen (d.h.  $J(\omega)$  ist eine kontinuierliche Funktion). In diesem Fall beschreibt das Bad-Modell eine allgemeine lineare Dissipation und zugehöriges Rauschen, konsistent mit dem Fluktations-Dissipations-Theorem.
- Für die spezielle Wahl der spektralen Dichte,  $J(\omega) = m\gamma\omega$  für  $0 \leq \omega \leq \infty$  (d.h. linear in  $\omega$  und die maximale Frequenz des Bades  $\Omega_c$  ist unendlich) reduziert sich das Modell auf eine Langevin-Gleichung mit Geschwindigkeits-proportionaler Dämpfung  $m\gamma\dot{x}$  und  $\delta$ -korreliertem Rauschen.

Beweis:

a) Die Bewegungsgleichungen für das Teilchen und die N Oszillatoren sind

$$m \ddot{x} + U'(x) - \sum_j c_j \left( X_j - \frac{c_j}{M_j \Omega_j^2} x \right) = 0$$

$$M_j \ddot{X}_j + M_j \Omega_j^2 \left( X_j - \frac{c_j}{M_j \Omega_j^2} x \right) = 0 \quad j = 1, \dots, N .$$

Die Lösungen der Bewegungsgleichungen für die Badkoordinaten (getriebene harmonische Oszillatoren) sind

$$X_j(t) = \frac{c_j}{M_j \Omega_j} \int_{t_0}^t dt' \sin [\Omega_j (t-t')] x(t') + X_j^{(0)}(t) .$$

Die Lösungen der homogenen Gleichung  $X_j^{(0)}(t) = X_j(t_0) \cos \Omega_j(t-t_0) + \frac{\dot{X}_j(t_0)}{\Omega_j} \sin \Omega_j(t-t_0)$  hängen von den Anfangsbedingungen des Bades zur Zeit  $t_0$  ab. Eingesetzt ergibt dies

$$m \ddot{x} + U'(x) + \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \left\{ x(t) - \Omega_j \int_{t_0}^t dt' \sin [\Omega_j (t-t')] x(t') \right\} = \xi(t)$$

mit

$$\xi(t) = \sum_j c_j X_j^{(0)}(t) .$$

Nach einer partiellen Integration, mit  $x(t_0) = 0$ , finden wir für die geschweifte Klammer

$$\{ \dots \} = \int_{t_0}^t dt' \cos [\Omega_j (t-t')] \dot{x}(t') .$$

Wir verwenden nun

$$\sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \delta(\omega - \Omega_j) \{ \dots \} = \int_0^\infty d\omega \frac{2}{\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} \int_{t_0}^t dt' \cos [\omega (t-t')] \dot{x}(t')$$

und vertauschen die Reihenfolge der Integrationen  $\int d\omega \int dt' \dots$ . Dann gilt

$$m \ddot{x} + m \int_{-\infty}^\infty dt' \Gamma(t-t') \dot{x}(t') + U'(x) = \xi(t)$$

mit

$$\Gamma(t-t') = \frac{1}{m} \int_0^\infty d\omega \frac{2}{\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos [\omega(t-t')] \theta(t-t') .$$

Hier haben wir  $t_0 \rightarrow -\infty$  gehen lassen. Durch die Wahl der Funktion  $J(\omega)$  (für  $N \rightarrow \infty$ ) können wir eine beliebig frequenzabhängige, aber lineare Dämpfung, charakterisiert durch eine allgemeine Response Funktion  $\Gamma(t-t')$  produzieren. Dies wird deutlich im Fourier-Raum, wo gilt

$$-m \omega^2 x(\omega) + i m \omega \Gamma(\omega) x(\omega) + \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} U'(x) = \xi(\omega).$$

Der Term auf der rechten Seite ist ein **Rauschterm**, da er von den Anfangsbedingungen abhängt, von denen wir annehmen, dass sie zufällig gewählt werden. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass

$$\langle X_j(t_0) \rangle = \langle \dot{X}_j(t_0) \rangle = 0$$

$$\langle X_i(t_0) X_j(t_0) \rangle \propto \delta_{ij}; \quad \langle X_i(t_0) \dot{X}_j(t_0) \rangle = 0, \dots$$

Aus dem klassischen Gleichverteilungssatz, bzw. der quantenmechanischen Verallgemeinerung (siehe später) folgt

$$\begin{aligned} \frac{M_j}{2} \Omega_j^2 \langle X_j^2(t_0) \rangle &= \frac{M_j}{2} \langle \dot{X}_j^2(t_0) \rangle \\ &= \frac{\hbar \Omega_j}{4} \coth \frac{\hbar \Omega_j}{2kT} = \begin{cases} \frac{1}{2} kT, & \text{klassisch für } kT \gg \hbar \Omega_j \\ \frac{1}{4} \hbar \Omega_j, & \text{quantenmechanisch im Grundzustand} \end{cases} \end{aligned}$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= \sum_j c_j^2 \left[ \langle X_j^2(t_0) \rangle \cos \Omega_j(t-t_0) \cos \Omega_j(t'-t_0) + \frac{\langle \dot{X}_j^2(t_0) \rangle}{\Omega_j^2} \sin \Omega_j(t-t_0) \sin \Omega_j(t'-t_0) \right] \\ &= \sum_j \frac{c_j^2}{M_j \Omega_j^2} \frac{\hbar \Omega_j}{2} \coth \frac{\hbar \Omega_j}{2kT} \cos \Omega_j(t-t') \\ &= \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \cos[\omega(t-t')]. \end{aligned}$$

Die Spektralfunktion des Rauschens ist also

$$S(\omega) = 2 \int dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle e^{-i\omega t} = 2 \hbar \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \quad \text{für } \omega > 0.$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Spektralfunktion des Rauschens  $S(\omega)$  und der Responsefunktion  $J(\omega)$  entspricht dem allgemeinen Fluktuations-Dissipations-Theorem.

b) Wenn wir nun für  $J(\omega)$  die spezielle Wahl  $J(\omega) = m \gamma \omega$  treffen, finden wir

$$\Gamma(t-t') = \frac{\gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cos \omega (t-t') \theta(t-t') = 2 \gamma \theta(t-t') \delta(t-t') = \gamma \delta(t-t')$$

und damit eine Langevin-Gleichung mit der bekannten Geschwindigkeits-proportionalen Dämpfung

$$m \ddot{x} + m \gamma \dot{x} + \frac{d}{dx} U(x) = \xi(t).$$

In dem Fall ergibt sich für das Rauschspektrum

$$S(\omega) = 2 m \gamma \hbar \omega \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right).$$

Dies reduziert sich im klassischen Grenzfall  $kT \gg \hbar \omega$  auf das weiße Rauschen  $S(\omega) = 4 m \gamma kT$ , was bedeutet, dass die Fluktuationen  $\delta$ -korreliert sind

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2m\gamma kT \delta(t-t').$$

### Bemerkungen und Ergänzungen:

Zur Herleitung der Langevin-Gleichung haben wir angenommen, dass  $\Omega_c \rightarrow \infty$  und  $N \rightarrow \infty$ . Wenn die obere Badfrequenz  $\Omega_c$  endlich ist, ist das Rauschen nicht  $\delta$ -korreliert, sondern es bestehen Korrelationen auf einer Zeitskala der Ordnung  $1/\Omega_c$ . Dies kann physikalischen Situationen entsprechen und ist durch die oben angegebenen allgemeinen Ausdrücke beschreibbar.

Für endliche Systeme, d.h. endliches  $N$ , findet man einen **Poincaré Zyklus**:

- Jedes endliche System kommt man nach genügend langer Zeit wieder beliebig nahe an den Anfangszustand zurück.

Betrachten wir als Beispiel einen Oszillator mit Frequenz  $\Omega_0$  gekoppelt an  $N$  Oszillatoren mit (kommensurablen) Frequenzen  $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N$ . Dann sind wir zur Zeit  $t_z$ , die gleich dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen aller  $1/\Omega_i$  ist, wieder genau beim Anfangszustand. Ein endliches Bad kann also nicht Dissipation und Relaxation beschreiben. Dies kann nur im Grenzfall  $N = \infty$  vieler Freiheitsgrade gefunden werden. Allerdings nimmt  $t_z$  mit zunehmender Zahl von Oszillatoren sehr stark zu (wie  $e^N$ ). Da die Welt endlich ist, können wir also schließen:

- Dissipation ist eine Illusion, der wir uns aber getrost hingeben können, da es sehr lange dauert, bis wir dies als Illusion erkennen.

### **Dissipation in der Quantenmechanik**

Das Bad-Modell ist auch geeignet, um Dissipation in eine quantenmechanische Beschreibung einzubeziehen. Dies wurde in einer wichtigen Arbeit von **Caldeira** und **Leggett** (A.J. Leggett erhielt den Nobelpreis Physik 2003, allerdings für andere Arbeiten) demonstriert. Dazu muss die oben gegebene Hamilton Funktion als Hamilton Operator interpretiert und das Problem quantenmechanisch weiterbehandelt werden. Die oben angedeutete Quanten-Langevin-Gleichung, d.h. die klassische Bewegungsgleichung (linke Seite) mit Quantenrauschen (auf der rechten Seite) ist dagegen nur in Sonderfällen gültig (z.B. wenn  $U(x)$  auch harmonisch ist). Im Allgemeinen ist es inkonsistent, Quanteneffekte nur zum Teil (im Rauschen) mitzunehmen.