

# Mathematische Beschreibung von Rauschen

4. Januar 2018

## 1 System-Bad Modelle

Eine anschauliche Modellierung von Rauschen besteht darin, das System direkt mit einem Wärmebad wechselwirken zu lassen. Die Hamiltonfunktion (oder für ein quantenmechanisches System der Hamiltonoperator) hat dann die Form

$$H = H_S + H_B + H_{SB}$$

$H_S$  beschreibt dabei das System,  $H_B$  die Umgebung (Wärmebad) und  $H_{SB}$  die Kopplung zwischen System und Umgebung. In einem solchen Modell besteht schon konzeptionell eine Asymmetrie: Man interessiert sich letztlich nur für die Bewegung des Systems; für das System sind auch Informationen vorhanden und es ist eventuell experimentell zugänglich. Physikalische Details des Wärmebades und auch der Kopplung des Systems an das Wärmebad sind dagegen unbekannt. In der Regel beschreibt man das System zum Beispiel durch zeitabhängige Korrelationsfunktionen, wobei über die Freiheitsgrade des Bades gemittelt wird. Die Erwartung ist, daß die Resultate von den Details des Bades unabhängig sind. Diese Vorstellung entspricht dem, was man von einem Wärmebad in der statistischen Physik immer annimmt: Wenige globale Eigenschaften wie Temperatur oder chemisches Potential sollten ausreichen, um das Bad zu charakterisieren. Wenn dem so ist, dann liegt es nahe, das Bad durch harmonische Oszillatoren zu beschreiben. Ein einfaches Modell für ein Teilchen in einem Potential, das in Wechselwirkung mit einem Wärmebad steht, kann durch die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q) + \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i}{2} \tilde{\omega}_i^2 q_i^2 \right) + \sum_i \lambda_i (q - q_i)^2 \quad (1)$$

beschrieben werden. Die Bewegungsgleichungen sind die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Man erhält

$$\dot{q} = \frac{p}{m}$$

$$\dot{p} = F(q) - 2 \sum_i \lambda_i (q - q_i)$$

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}$$

$$\dot{p}_i = -m_i \tilde{\omega}_i^2 q_i - 2\lambda_i (q_i - q)$$

Diese Gleichungen lassen sich weiterbehandeln, indem man zunächst die Bewegungsgleichungen für die Badvariablen integriert und das Ergebnis in die Gleichung für die Systemvariable einsetzt. Dabei treten Integrationskonstanten auf, die mit den Anfangsbedingungen der Badvariablen zusammenhängen. Diese Anfangsbedingungen sind natürlich unbekannt, man muß an dieser Stelle also geeignete statistische Annahmen machen. An Stelle einer allgemeinen Diskussion betrachten wir als erstes und einfaches Beispiel einen harmonischen Oszillator, der an eine Umgebung gekoppelt ist.

## 1.1 Der dissipative harmonische Oszillator

Die Hamiltonfunktion für dieses einfache Modell ist

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\tilde{\omega}^2 q^2 + \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2}\tilde{\omega}_i^2 q_i^2 \right) + \sum_i \lambda_i (q - q_i)^2. \quad (2)$$

Es ist zweckmäßig, die Quadrate in (2) auszumultiplizieren. Dabei treten die Größen  $\omega^2 = \tilde{\omega}^2 + \frac{2}{m} \sum_i \lambda_i$ ,  $\omega_i^2 = \tilde{\omega}_i^2 + \frac{2}{m_i} \lambda_i$  auf.  $\omega$  muß endlich sein, d.h.  $\sum_i \lambda_i$  muß definiert sein. Analog zur Quantenmechanik ist es günstig, statt mit Ort und Impuls mit den komplexen Koordinaten

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{m\omega}q + ip/\sqrt{m\omega})$$

$$b_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{m_i\omega_i}q_i + ip_i/\sqrt{m_i\omega_i})$$

und ihren komplex Konjugierten zu rechnen. Es gilt

$$q = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}}(b + b^*)$$

$$p = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{m\omega}{2}}(b - b^*)$$

und analog für  $q_i$  und  $p_i$ . Mit Hilfe dieser Größen kann die Hamiltonfunktion in der Form

$$H = \omega b^* b + \sum_i \omega_i b_i^* b_i - \sum_i \frac{\lambda_i}{\sqrt{m\omega m_i \omega_i}}(b + b^*)(b_i + b_i^*) \quad (3)$$

geschrieben werden. Die Kopplungskonstante im letzten Term bezeichnen wir im Folgenden mit  $g_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{m\omega m_i \omega_i}}$ . Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für die neue Hamiltonfunktion (3) sind  $\dot{b} = -i\frac{\partial H}{\partial b^*}$  und analog für  $b_i$  sowie die komplex konjugierten Gleichungen. Man erhält

$$\dot{b}_i = -i\omega_i b_i + ig_i(b + b^*)$$

$$\dot{b} = -i\omega b + i \sum_i g_i(b_i + b_i^*)$$

Die erste Gleichung kann direkt integriert werden.

$$b_i = b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + ig_i \int_0^t \exp(-i\omega_i(t-t'))(b(t') + b^*(t')) dt'$$

Wir setzen dieses Ergebnis in die zweite Gleichung ein und erhalten eine Bewegungsgleichung für  $b$

$$\dot{b} = -i\omega b - 2i \sum_i g_i^2 \int_0^t \sin(\omega_i(t-t'))(b(t') + b^*(t')) dt' + i \sum g_i (b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + b_{i0}^* \exp(i\omega_i t))$$

Der erste Term in dieser Gleichung ist die ursprüngliche Oszillation des harmonischen Oszillators. Der zweite Term ist eine effektive Rückkopplung: Die Bewegung des Systems hängt offenbar von seiner Vergangenheit ab. Wir werden gleich eine plausible Annahme machen, die dazu führt, daß diese Rückkopplung nicht auftritt, der zweite Term beschreibt dann nur noch die Reibung oder die Dissipation. Der dritte Term hängt von den Anfangsbedingungen der Badoszillatoren ab. Er besteht aus einer Summe vieler kleiner Terme, über die wir nichts genaueres wissen. Dieser Term wird die Rolle einer stochastischen Kraft spielen.

Im Folgenden nehmen wir an, daß die harmonischen Oszillatoren  $b_i$  ein thermodynamisch großes Bad bilden. Man kann dann den thermodynamischen Limes durchführen. Wir nehmen an, daß die Frequenzen  $\omega_i$  kontinuierlich verteilt sind. Dann ist

$$G(\omega') = 2 \sum_i g_i^2 \delta(\omega' - \omega_i)$$

eine kontinuierliche Funktion und die Summe im zweiten Term kann in der Form

$$\int d\omega' G(\omega') \sin(\omega'(t-t')) = -\frac{d}{dt'} \int d\omega' \frac{G(\omega')}{\omega'} \cos(\omega'(t-t')) = -\frac{d}{dt'} R(t-t')$$

geschrieben werden. Das Verhalten der Funktion  $G(\omega)$  oder alternativ der Funktion  $R(t)$  beschreibt das Bad und die System-Bad Kopplung. Für die Bewegungsgleichung erhält man

$$\begin{aligned} \dot{b} &= -i\omega b + iR(0)(b+b^*) - iR(t)(b(0)+b^*(0)) - i \int_0^t dt' R(t-t')(\dot{b}(t') + \dot{b}^*(t')) \\ &+ i \sum g_i (b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + b_{i0}^* \exp(i\omega_i t)) \end{aligned}$$

Der zweite Term in dieser Gleichung führt zu einer Verschiebung der Frequenz  $\omega$ . Damit die Gleichung wohldefiniert ist, muß  $2R(0) \leq \omega$  gelten.  $R(t)$  ist eine Summe vieler oszillierender Beiträge und wird daher für große  $t$  schnell abfallen. Daher trägt der dritte Term nur für sehr kleine  $t$  bei und der vierte Term liefert Beiträge für  $t \approx t'$ . Damit erhält man aus dem Realteil und dem Imaginärteil dieser Gleichung die Bewegungsgleichungen für  $p$  und  $q$ .

$$\dot{q} = \frac{p}{m}$$

$$\dot{p} = -m\omega^2 q + 2m\omega R(0)q - 2m\omega R(t)q(0) - \kappa \dot{q} + \sqrt{2m\omega} \sum_i g_i (b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + b_{i0}^* \exp(i\omega_i t))$$

Daraus ergibt sich

$$m\ddot{q} = -m\omega_{\text{ren}}^2 q - \kappa \dot{q} + F(t)$$

mit

$$\kappa \approx 2m\omega \int_0^\infty dt R(t)$$

$$\omega_{\text{ren}} = \sqrt{\omega^2 - 2\omega R(0)}$$

und

$$F(t) = \sqrt{2m\omega} \sum_i g_i (b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + b_{i0}^* \exp(i\omega_i t))$$

Damit  $\omega_{\text{ren}}$  reell ist, muß  $2R(0) \leq \omega$  gelten; diese Ungleichung hatten wir oben schon gesehen.

Man sieht also, daß der vierte Term in der Gleichung für  $b$  direkt die Stokessche Reibung liefert, wenn  $R(t)$  eine schnell mit  $t$  abfallende Funktion ist. Wir diskutieren weiter unten, welche Bedingungen dazu genau zu erfüllen sind. Der fünfte Term liefert eine zeitabhängige Kraft  $F(t)$ . Die Kraft  $F(t)$  hängt von den (unbekannten) Anfangsbedingungen des Bades ab. Typischerweise kennt man nur statistische Eigenschaften des Bades. Von den Anfangsbedingungen sind also nur statistische Eigenschaften bekannt, zum Beispiel die Verteilungsfunktion. Damit wird  $F(t)$  eine stochastische Größe, von der die Verteilungsfunktion oder eventuell nur einzelne Momente bekannt sind. Wir berechnen die zweiten Momente

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 2m\omega \sum_{ij} g_i g_j \langle (b_{i0} \exp(-i\omega_i t) + b_{i0}^* \exp(i\omega_i t))(b_{j0} \exp(-i\omega_j t') + b_{j0}^* \exp(i\omega_j t')) \rangle$$

Wenn wir annehmen, daß die Anfangswerte von unterschiedlichen Badmoden unabhängig verteilt sind, dann treten in der Summe nur Terme mit  $i = j$  auf. Die Erwartungswerte  $\langle b_{i0}^* b_{i0} \rangle$  hängen von  $\omega_i$  ab. Damit erhält man

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 4m\omega \sum_i g_i^2 \langle b_{i0}^* b_{i0} \rangle \cos(\omega_i(t-t'))$$

Wegen des Gleichverteilungssatzes gilt

$$\langle b_{i0}^* b_{i0} \rangle = \frac{k_B T}{\omega_i}$$

und man erhält

$$\langle F(t)F(t') \rangle = 4m\omega k_B T \sum_i \frac{g_i^2}{\omega_i} \cos(\omega_i(t-t')) = 4m\omega k_B T R(t-t')$$

Das zweite Moment der fluktuierenden Kraft hängt also direkt mit der Dissipation zusammen. Wenn  $R(t)$  schnell abfällt, dann kann man  $R(t)$  durch

$$R(t) \approx \delta(t) \int dt' R(t') = \frac{\kappa}{m\omega} \delta(t)$$

ersetzen. Das ist natürlich im Widerspruch zu der oben hergeleiteten Ungleichung  $2R(0) \leq \omega$ . In der Tat ist  $R(t) \propto \delta(t)$  nur eine in bestimmter Näherung gerechtfertigte Annahme. Wir können diese Annahme nur machen, wenn wir zusätzlich  $\omega_{\text{ren}}$  festhalten und reell wählen. Allerdings ist die Annahme  $R(t) \propto \delta(t)$  physikalisch sinnvoll, da man in der Regel annehmen wird, daß keine Korrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kraftstößen von Teilchen des Bades auf das Teilchen bestehen. Die Korrelationszeit  $\tau$  für  $F(t)$ , die den Abfall von  $R(t)$  festlegt, ist also etwa die Stoßzeit für solche Stöße. Solange  $\tau$  klein im Vergleich zu  $\omega^{-1}$  oder anderen charakteristischen Zeitskalen des Systems ist, ist die  $\delta$ -Funktion als Näherung gerechtfertigt.

Ein zeitlich unkorreliertes Rauschen nennt man weiß. Man erhält es für den Fall, daß  $G(\omega)/\omega$  (und äquivalent  $g_i^2/\omega_i$ ) konstant ist. Da  $R(0)$  endlich sein muß, kann das nicht wirklich gelten. Man benötigt immer einen Ultraviolett-Cutoff  $\omega_c$ . Im Limes  $\omega_c \rightarrow \infty$  erhält man ein weißes Rauschen. Typischerweise wird man aber eine schwache Abhängigkeit von  $\omega_i$  haben und damit statt der  $\delta$ -Funktion eine abfallende Funktion mit einer Korrelationszeit  $\tau$  erhalten.

Sowohl die Reibungskonstante  $\kappa$  als auch das zweite Moment der Kraft  $F(t)$  werden durch  $G$  parametrisiert. Beide sind also nicht unabhängig. Der Zusammenhang zwischen beiden ist ein einfaches Beispiel für ein Fluktuations-Dissipations-Theorem.

Wenn die Masse  $m$  des harmonischen Oszillators hinreichend groß ist, dann kann typischerweise der Effekt der fluktuierenden Kraft  $F(t)$  vernachlässigt werden. Man erhält dann die übliche Bewegungsgleichung mit Reibung. Für kleine Massen dagegen ist  $F(t)$  wichtig.

Wesentlich ist auch der Übergang zum thermodynamischen Limes. Ohne diesen Übergang erhält man immer ein System mit charakteristischen Eigenmoden.

## 2 Brownsche Bewegung, Langevingleichung

Betrachtet man statt eines harmonischen Potentials ein allgemeines Potential, dann kann man einen großen Teil der obigen Rechnungen übernehmen. Speziell die Elimination der Badfreiheitsgrade über die Integration der Bewegungsgleichungen kann genauso durchgeführt werden. Für die Bewegung eines Teilchens in einem Potential  $V(q)$  erhält man die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{q} = -\kappa\dot{q} - \frac{dV}{dq} + F(t)$$

In vielen Fällen kann man weitere Annahmen machen, die die Situation noch etwas vereinfachen. Zum Beispiel kann man im stark überdämpften Fall den Term auf der linken Seite vernachlässigen und erhält

$$\kappa\dot{q} = -\frac{dV}{dq} + F(t)$$

Gleichungen von diesem Typ, die eine erste Ableitung der gesuchten Variablen linear und eine stochastische Größe enthalten, werden uns im Folgenden häufig begegnen. Man nennt solch eine Gleichung Langevingleichung. Ein ganz einfaches Beispiel ist die Brownsche Bewegung, also die Bewegung eines Teilchens in einem Medium aber ohne Potential. Für die stochastische Kraft gelten die Bedingungen

$$\langle F(t) \rangle = 0$$

$$\langle F(t)F(t') \rangle = C\delta(t-t')$$

## 3 Fokker-Planck-Gleichung

Wenn man mit Wahrscheinlichkeitsdichten für Zufallsprozesse arbeitet, ist es sinnvoll, statt der Langevingleichung direkt eine Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte zu haben. Es gilt (Chapman-Kolmogorov Gleichung)

$$p(x, t + \Delta t) = \int dx' p(x, t + \Delta t | x', t) p(x', t)$$

Um eine Differentialgleichung für  $p(x, t)$  zu bekommen, nehmen wir an, daß  $\Delta t$  klein ist und wir danach entwickeln können. Für stetige Prozesse werden die wesentlichen Beiträge zu dem Integral von Werten  $x'$  kommen, die nahe  $x$  liegen. Setzen wir  $x' = x - \Delta x$  und entwickeln den Integrand nach  $\Delta x$ .

$$\begin{aligned} p(x, t + \Delta t | x', t) p(x', t) &= p(x + \Delta x - \Delta x, t + \Delta t | x - \Delta x, t) p(x - \Delta x, t) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \Delta x^n \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^n p(x + \Delta x, t + \Delta t | x, t) p(x, t) \end{aligned}$$

Eingesetzt erhält man

$$p(x, t + \Delta t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^n M_n(x, t, \Delta t) p(x, t)$$

mit

$$M_n(x', t, \Delta t) = \langle (\xi(t + \Delta t) - \xi(t))^n \rangle_{\xi(t)=x'} = \int (x - x')^n p(x, t + \Delta t | x', t) dx$$

Nehmen wir an, daß diese Momente nach  $\Delta t$  entwickelt werden können. Sei (für  $n \geq 1$ )

$$M_n(x, t, \Delta t) / n! = D_n(x, t) \Delta t + O(\Delta t^2)$$

Dann gilt

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{\partial}{\partial x} \right)^n D_n(x, t) p(x, t)$$

Diese Gleichung heißt Kramers-Moyal Entwicklung. Bricht man diese Entwicklung nach der zweiten Ordnung ab, dann erhält man die Fokker-Planck Gleichung

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D_1(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} D_2(x, t) \right) p(x, t)$$

Die Koeffizienten  $D_n(x, t)$  müssen noch bestimmt werden. Mit gewissen heuristischen Annahmen ist das einfach möglich, wenn für  $\xi(t)$  eine Langevingleichung gilt. Betrachten wir eine allgemeine Langevingleichung mit additivem Rauschterm

$$\dot{\xi} = f(\xi) + \chi$$

mit einem weißen Rauschen  $\chi(t)$ . Dann gilt

$$D_1(x) = \left\langle \dot{\xi} \right\rangle_{\xi(t)=x} = \langle f(\xi) + \chi \rangle_{\xi(t)=x} = f(x)$$

$$M_2 = \Delta t^2 \left\langle \dot{\xi}^2 \right\rangle_{\xi(t)=x} = \Delta t^2 \langle (f(x) + \chi)^2 \rangle$$

Das formale Problem ist jetzt, daß  $M_2$  von Ordnung  $\Delta t^2$  ist, gleichzeitig für weißes Rauschen  $\langle \chi^2 \rangle$  nicht definiert ist. Nimmt man, wie oben angedeutet, als weißes Rauschen einen Ornstein-Uhlenbeck Prozeß mit einer Korrelationszeit  $\tau \propto \Delta t$  und mit  $\gamma^2 \propto 1/\tau$ , dann ist  $D_2$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  definiert und konstant. Alle höheren  $D_n$  verschwinden, und man erhält als Fokker-Planck Gleichung zu dieser Langevingleichung

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D_1(x) - D_2 \frac{\partial}{\partial x} \right) p(x, t) = L_{\text{FP}} p(x, t)$$

Die Fokker-Planck Gleichung hat eine recht einfache Interpretation: Sie ist eine Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte. Definiert man die Wahrscheinlichkeitsstromdichte als

$$j(x, t) = \left( D_1(x) - D_2 \frac{\partial}{\partial x} \right) p(x, t)$$

dann lautet die Fokker-Planck Gleichung einfach

$$\dot{p}(x, t) = -j'(x, t)$$

Ganz analog kann man auch Fokker-Planck Gleichungen für mehr als eine Zufallsvariable aufstellen, zum Beispiel für die Bewegung eines Teilchens in höheren Dimensionen.

### 3.1 Fokker-Planck Operator

Der Operator  $L_{\text{FP}}$  heißt Fokker-Planck Operator. Für den Ornstein-Uhlenbeck Prozeß gilt

$$L_{\text{FP}} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial x} \left( x - \gamma^2 \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Definiere

$$\tilde{L}_{\text{FP}} = \exp(x^2/(4\gamma^2)) L_{\text{FP}} \exp(-x^2/(4\gamma^2)) = \frac{1}{\tau} \left[ \frac{1}{2} - \frac{x^2}{4\gamma^2} + \gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right]$$

Die rechte Seite ist ein hermitescher Operator, der aus der Quantenmechanik wohlbekannt ist: Bis auf ein Vorzeichen handelt es sich um den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators.  $\tilde{L}_{\text{FP}}$  hat also die Eigenwerte  $-n/\tau$ ,  $n \geq 0$ . Das gleiche gilt für  $L_{\text{FP}}$ , da beide Operatoren durch eine Ähnlichkeitstransformation verknüpft sind. Die rechte Eigenfunktion von  $L_{\text{FP}}$  zum Eigenwert 0 ist die stationäre Verteilung. Die höheren rechten Eigenfunktionen sind in Analogie zum harmonischen Oszillator Hermitesche Polynome multipliziert mit der stationären Verteilung.

Ähnliche Eigenschaften kann man generell von Fokker-Planck Operatoren zeigen. Für den allgemeineren Fall

$$L_{\text{FP}} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D_1(x) - D_2 \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial V}{\partial x} + D_2 \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

mit  $D_1 = -V'$  ist die stationäre Lösung  $\propto \exp(-V(x)/D_2)$  und man definiert

$$\tilde{L}_{\text{FP}} = \exp(V(x)/(2D_2)) L_{\text{FP}} \exp(-V(x)/(2D_2)) = \left[ -\frac{V'^2}{4D_2} + \frac{V''}{2} + D_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right]$$

Der Operator auf der rechten Seite ist wieder hermitesch. Er hat einen Eigenwert 0 und sonst nur negative Eigenwerte. Um das zu zeigen, setze ich  $\phi(x) = g(x) \exp(-V(x)/2D_2)$  und berechne

$$\begin{aligned} \int dx \phi(x) \tilde{L}_{\text{FP}} \phi(x) &= -\int dx \left( \frac{V'^2}{4D_2} - \frac{V''}{2} \right) \phi(x)^2 + \int dx \phi(x) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \\ &= -D_2 \int dx \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)^2 \exp(-V(x)/D_2) \leq 0 \end{aligned}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn  $g$  konstant ist. Entsprechendes kann man auch direkt aus der Fokker-Planck Gleichung folgern. Jede Lösung muß sich nach den Eigenfunktionen des Fokker-Planck Operators entwickeln lassen. Die Zeitabhängigkeit steckt in den Entwicklungskoeffizienten. Alle Koeffizienten müssen im Limes großer Zeiten verschwinden, bis auf den der stationären Verteilung, gegen den die Lösung für große Zeiten konvergiert.

Diese Überlegungen sind relativ allgemein und lassen sich auch in höheren Dimensionen durchführen. Sie sind aber abhängig von den Randbedingungen. Über Randbedingungen wurde bisher nichts gesagt. Wir haben implizit immer angenommen, daß die Funktion  $\exp(-V(x)/D_2)$  im Unendlichen hinreichend schnell abfällt oder präziser, daß sie normierbar ist. Das muß natürlich nicht der Fall sein. Zum einen kann man Probleme mit anderen Randbedingungen (reflektierend, absorbierend) betrachten, zum anderen kann es sein, daß  $\exp(-V(x)/D_2)$  nicht normierbar ist. In diesen Fällen ist nicht garantiert, daß es eine stationäre Lösung gibt.

### 3.2 Zeitskalen

Die Eigenwerte des Fokker-Planck Operators liefern Zeitskalen. Insbesondere beschreibt der kleinste, nicht verschwindende Eigenwert, auf welcher Zeitskala eine Lösung der Fokker-Planck Gleichung gegen die stationäre Lösung konvergiert. Voraussetzung ist natürlich, daß eine stationäre Lösung existiert. Es gibt Randbedingungen, unter denen keine stationäre Lösung existiert.

Oft betrachtet man Fälle, bei denen sich ein System in einem energetischen Minimum befindet, aus dem es durch stochastische Kräfte über einen Potentialberg in ein tieferes Minimum getrieben wird. Die charakteristische Zeit, die das System benötigt, um den Potentialberg zum ersten Mal zu überwinden, bezeichnet man als *mean first passage time* (MFPT). Wir betrachten als einfachstes Beispiel ein stark überdämpftes Brownsches Teilchen in einem eindimensionalen Potential  $V(x)$  mit einem Minimum bei  $x_0$  und einem Maximum bei  $x_a > x_0$ . Als

Anfangsbedingung befindet sich das Teilchen zur Zeit  $t = 0$  bei  $x_i < x_a$ . Die Bewegung des Teilchens wird durch eine Langevin-Gleichung

$$\dot{x} = f(x) + \xi(t)$$

beschrieben, wobei  $f(x) = -\partial V/\partial x$  ist und die Einheiten so gewählt wurden, daß die Reibungskonstante 1 ist. Für eine gegebene Realisierung der stochastischen Kraft  $\xi(t)$ , die das thermische Rauschen modelliert, kann diese Gleichung gelöst werden und zu einem bestimmten Zeitpunkt wird  $x$  zum ersten Mal den Wert  $x_a$  annehmen. Mittelt man diese Zeit über viele Realisierungen der stochastischen Kraft, dann erhält man die MFPT. Alternativ kann man das System durch die Fokker-Planck Gleichung

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( f(x) - T \frac{\partial}{\partial x} \right) p(x, t)$$

Sei  $p(x, t|x_i, 0)$  die Lösung dieser Gleichung mit der Anfangsbedingung  $p(x, 0|x_i, 0) = \delta(x - x_i)$ . Wir führen eine absorbierende Randbedingung bei  $x = x_a$  ein

$$p(x_a, t|x_i, 0) = 0$$

und definieren

$$W(x_i, t) = \int_{-\infty}^{x_a} dx p(x, t|x_i, 0)$$

Das ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Teilchen zur Zeit  $t$  noch in dem Intervall  $(-\infty, x_a)$  befindet.

$$w(x_i, t) = -\frac{\partial W(x_i, t)}{\partial t}$$

ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Zeitpunkte, zu denen das Teilchen erstmals  $x_a$  erreicht und

$$\tau_{\text{mfpt}} = \int_0^{\infty} t w(x_i, t) dt$$

ist die MFPT. Es gilt

$$\tau_{\text{mfpt}} = \int_{-\infty}^{x_a} dx p_1(x|x_i)$$

mit

$$p_1(x|x_i) = -\int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} p(x, t|x_i, 0)$$

$p_1(x|x_i)$  erhält man aus

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( f(x) - T \frac{\partial}{\partial x} \right) p_1(x|x_i) = \delta(x - x_i)$$

Auch hier gilt natürlich die absorbierende Randbedingung bei  $x_a$ .  $p_1(x|x_i)$  ist also (bis auf ein Vorzeichen) die Greensche Funktion für den Fokker-Planck Operator mit dieser Randbedingung. Formal kann die Gleichung für  $p_1$  gelöst werden. Zunächst gilt

$$\left( f(x) - T \frac{\partial}{\partial x} \right) p_1(x|x_i) = \theta(x - x_i)$$

Für  $x > x_i$  ist die Lösung

$$p_1(x|x_i) = \frac{1}{T} \int_x^{x_a} dx' \exp(-(V(x) - V(x'))/T)$$

Für  $x < x_i$  ist die Lösung

$$p_1(x|x_i) = C \exp(-V(x)/T)$$

und die Konstante  $C$  wird aus der Stetigkeit von  $p_1$  bei  $x = x_i$  bestimmt.

$$C = \frac{1}{T} \int_{x_i}^{x_a} dx' \exp(V(x')/T)$$

Für die MFPT ergibt sich damit

$$\begin{aligned}\tau_{\text{mfpt}} &= \frac{1}{T} \int_{x_i}^{x_a} dx' \exp(V(x')/T) \int_{-\infty}^{x_i} dx \exp(-V(x)/T) \\ &+ \frac{1}{T} \int_{x_i}^{x_a} dx \int_x^{x_a} dx' \exp(V(x')/T - V(x)/T)\end{aligned}$$

Ein einfaches Beispiel:  $V(x) = x$  für  $0 \leq x \leq 1$ ,  $V(x) = \infty$  für  $x < 0$ ,  $x_a = 1$ ,  $x_i = 0$ . Der erste Term in dem Ausdruck für  $\tau_{\text{mfpt}}$  verschwindet, der zweite liefert

$$\begin{aligned}\tau_{\text{mfpt}} &= \frac{1}{T} \int_0^1 dx \int_x^1 dx' \exp((x' - x)/T) \\ &= T \exp(1/T) - T - 1\end{aligned}$$

Man erkennt, daß  $\tau_{\text{mfpt}}$  für tiefe Temperaturen durch den ersten Term dominiert wird, also

$$\tau_{\text{mfpt}} = T \exp(1/T)$$

und sehr groß wird. Für hohe Temperaturen gilt dagegen  $\tau_{\text{mfpt}} = \frac{1}{2T} + O(T^{-2})$ .

Wir betrachten jetzt den allgemeinen Fall bei tiefen Temperaturen. Wir nehmen dazu an, daß  $V(x)$  ein Minimum bei  $x_m$  hat und die Anfangsbedingung  $x_i = x_m$  gilt. Außerdem sei  $x_a$  das Maximum von  $V(x)$ . Für tiefe Temperaturen ist eine Sattelpunktsnäherung gerechtfertigt:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{x_m} dx \exp(-V(x)/T) &\approx \int_{-\infty}^{x_m} dx \exp(-V(x_m)/T - V''(x_m)(x - x_m)^2/T) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{V''(x_m)}} \exp(-V(x_m)/T)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_{x_m}^{x_a} dx \exp(V(x)/T) &\approx \int_{x_m}^{x_a} dx \exp(V(x_a)/T - |V''(x_a)|(x - x_a)^2/T) \\ &\approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{|V''(x_a)|}} \exp(V(x_a)/T)\end{aligned}$$

$$\int_{x_i}^{x_a} dx \int_x^{x_a} dx' \exp(V(x')/T) \approx \int_{x_i}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{x_a} dx' \exp(V(x')/T - V(x)/T)$$

und damit

$$\tau_{\text{mfpt}} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{V''(x_m)|V''(x_a)|}} \exp((V(x_a) - V(x_m))/T)$$

Diese Formel wurde zuerst von Kramers 1940 hergeleitet.

## 4 Ratengleichungen

Eng mit dem Problem der unterschiedlichen Zeitskalen hängt eine andere Beschreibung von Systemen zusammen, die in vielen Anwendungen benutzt wird, nämlich die Beschreibung mit Hilfe von Ratengleichungen. Wir diskutieren dieses Problem in dem allgemeineren Fall eines Brownschen Teilchens in einem höherdimensionalen Potential. Der Fokker-Planck Operator für dieses Problem ist

$$L = \nabla \cdot ((\nabla V(\vec{x})) + T \nabla).$$

Wir nehmen im folgenden an, daß das Potential  $V(\vec{x})$   $N$  verschiedene Minima an den Punkten  $\vec{x}_i$ ,  $i = 0, \dots, N - 1$  hat und daß  $V(\vec{x}) \rightarrow \infty$  für  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ . Alternativ kann man auch annehmen, daß das Problem überhaupt

nur auf einem endlichen (zusammenhängenden) Raumbereich  $\Omega$  definiert ist und auf dem Rand  $\partial\Omega$  reflektierende Randbedingungen gelten. Die letzte Annahme soll gelten, um zu garantieren, daß  $L$  einen Eigenwert 0 hat und daß die zugehörige (rechte) Eigenfunktion  $\propto \exp(-V(\vec{x})/T)$  existiert, also normierbar ist. Sie liefert auch die stationäre Lösung des Problems.  $-L$  ist nicht-negativ, genauer sind alle anderen Eigenwerte von  $-L$  positiv. Wir haben diese Eigenschaft in Abschnitt 3.1 diskutiert. Wir werden jetzt mit einem ähnlichen Variationargument zeigen, daß  $-L$  mindestens  $(N - 1)$  Eigenwerte hat, die sich für tiefe Temperaturen wie  $\exp(-c/T)$  verhalten. Dazu teilen wir  $\Omega$  in offene Untermengen  $\Omega_i$ . Die Konstruktion soll so erfolgen, daß  $\vec{x}_i \in \Omega_j$  dann und nur dann gilt wenn  $i = j$ . Außerdem sollen die Untermengen keinen Punkt gemeinsam haben, also  $\Omega_i \cap \Omega_j = \emptyset$  falls  $i \neq j$ , und sie sollen (bis auf die Ränder) den gesamten Raum aufspannen, d.h.  $\bigcup_i \Omega_i = \Omega \setminus (\bigcup_i \partial\Omega_i)$ . Dabei ist  $\partial\Omega_i$  der Rand von  $\Omega_i$ . Die Ränder sollen so gewählt werden, daß  $\vec{n}_i(\vec{x}) \cdot \nabla V(\vec{x}) = 0$  für  $\vec{x} \in \partial\Omega_i$  gilt, wobei  $\vec{n}_i(\vec{x})$  senkrecht auf dem Rand  $\partial\Omega_i$  stehen soll. Es ist immer möglich, den gesamten Raum  $\Omega$  in dieser Weise aufzuteilen, aber abhängig von dem Potential  $V(\vec{x})$  gibt es evt. keine eindeutige Aufteilung. Weiter führen wir Untermengen  $\tilde{\Omega}_i \subset \Omega_i$  ein, die bis auf eine kleine Umgebung des Randes mit  $\Omega_i$  übereinstimmen sollen, die also insbesondere das jeweilige Minimum  $\vec{x}_i$  und eine genügend große Umgebung um dieses Minimum herum enthalten. Außerdem führen wir Funktionen  $\tilde{\theta}_i(\vec{x})$  ein, die für  $\vec{x} \in \tilde{\Omega}_i$  gleich eins sind, für  $\vec{x} \notin \tilde{\Omega}_i$  verschwinden und auf  $\Omega_i \setminus \tilde{\Omega}_i$  in hinreichend glatter Weise von 1 auf 0 abfallen. Wir wollen insbesondere annehmen, daß genügend viele Ableitungen von  $\tilde{\theta}_i$  existieren. Dies ist der eigentliche Grund für die zunächst kompliziert erscheinende Konstruktion der  $\Omega_i$  und  $\tilde{\Omega}_i$ . Wir benötigen Funktionen  $\hat{\theta}_i$ , die in einer ausreichend großen Umgebung eines Minimums  $\vec{x}_i$  1 sind, dann hinreichend glatt auf 0 abfallen und für die  $\hat{\theta}_i(\vec{x})\hat{\theta}_j(\vec{x}) = 0$  gilt, falls  $i \neq j$ .

Als nächstes führen wir den Operator  $\hat{L} = \exp(V(\vec{x})/(2T))L \exp(-V(\vec{x})/(2T))$  ein.  $\hat{L}$  ist hermitesch und hat die Gestalt

$$\hat{L} = T\nabla^2 + \frac{1}{2}(\nabla^2 V) - \frac{1}{4T}(\nabla V)^2. \quad (4)$$

Natürlich hat  $\hat{L}$  die gleichen Eigenwerte wie der Fokker-Planck Operator  $L$ .  $\exp(-V(\vec{x})/(2T))$  ist die nicht-normierte Eigenfunktion von  $\hat{L}$  mit Eigenwert 0. Wir führen nun die Funktionen  $\hat{g}_i(\vec{x}) = C_i \exp(-V(\vec{x})/(2T))\tilde{\theta}_i(\vec{x})$ , wobei die Konstanten  $C_i$  so gewählt werden, daß die Normierungsbedingungen  $\int d^d x |\hat{g}_i(\vec{x})|^2 = 1$  erfüllt sind. Es gilt  $\int d^d x \hat{g}_i(\vec{x})\hat{g}_j(\vec{x}) = \delta_{i,j}$ , die Funktionen  $\hat{g}_i(x)$  bilden also ein (unvollständiges) Orthonormalsystem. Sei  $\hat{L}_{i,j} = \int d^d x \hat{g}_i(\vec{x})\hat{L}\hat{g}_j(\vec{x})$ . Diese Größen verschwinden für  $i \neq j$  und für  $i = j$  erhält man

$$\hat{L}_{ii} = \frac{T}{2}|C_i|^2 \int d^d x \nabla \cdot (\exp(-V(\vec{x})/T)\nabla \tilde{\theta}_i(\vec{x})). \quad (5)$$

Da  $\nabla \tilde{\theta}_i$  für  $\vec{x} \in \tilde{\Omega}_i$  verschwindet, enthält  $\hat{L}_{ii}$  eine Faktor  $\exp(-\Delta\hat{V}_i/T)$  mit

$$\Delta\hat{V}_i = \min_{x \in \Omega_i \setminus \tilde{\Omega}_i} V(\vec{x}) - V(\vec{x}_i). \quad (6)$$

Sei  $\Delta\hat{V} = \min_i \Delta\hat{V}_i$ . Dann hat man hiermit gezeigt, daß  $-\hat{L}$  mindestens  $N$  Eigenwerte hat, die mindestens so schnell wie  $\exp(-\Delta\hat{V}/T)$  mit der Temperatur nach 0 gehen.

Als nächstes betrachten wir den ursprünglichen Fokker-Planck Operator  $L$ , aber eingeschränkt auf  $\Omega_i$  mit reflektierenden Randbedingungen auf dem Rand  $\partial\Omega_i$ . Mit diesen Randbedingungen hat  $-L$  genau einen Eigenwert 0 und weitere Eigenwerte, die für tiefe Temperaturen typischerweise deutlich größer als  $\exp(-\Delta\hat{V}/T)$  sind. Da das auf  $\Omega_i$  eingeschränkte Problem nur ein Minimum hat, liefern diese Eigenwerte die Zeitskala dafür, daß das Teilchen sich in der Umgebung des Minimums bei  $\vec{x}_i$  in das Gleichgewicht bewegt hat. Man kann also erwarten, daß  $-L$  In dem ursprünglichen Gebiet  $\Omega$  genau einen Eigenwert 0 und  $N - 1$  weitere Eigenwerte hat, die von der Ordnung  $\exp(-c/T)$  sind. Alle anderen Eigenwerte von  $-L$  sind für hinreichend niedrige Temperaturen  $T$  deutlich größer. Das Argument, das uns zu dieser Annahme geführt hat, kann leicht in einen Beweis verwandelt werden. Die nicht-verschwindenden  $N - 1$  kleinsten Eigenwerte von  $-L$  liefern die Zeitskalen, die das Teilchen typischerweise benötigt, um von einem Minimum in ein anderes zu gelangen, die anderen Eigenwerte beschreiben die Relaxation innerhalb der einzelnen Potentialtöpfe.

Wenn man sich speziell für das statische Verhalten des Systems oder für das dynamische Verhalten auf langen Zeitskalen interessiert, dann kann man den Hilbertraum, auf dem  $\hat{L}$  definiert ist, auf den Raum einschränken, der von den Eigenfunktionen zu den  $N$  kleinsten Eigenwerten von  $-L$  aufgespannt wird. Wir bezeichnen die  $N$  kleinsten Eigenwerte von  $-L$  mit  $\lambda_i$ ,  $i = 0, \dots, N - 1$ , wobei  $\lambda_0 = 0$  gilt. Die rechten Eigenfunktionen von  $-L$  zu diesen

Eigenwerten bezeichnen wir mit  $g_i(\vec{x})$ . Für  $\rho(x, t)$  kann man dann den Ansatz

$$\rho(\vec{x}, t) = \sum_{i=0}^{N-1} \rho_i(t) g_i(\vec{x}) \quad (7)$$

machen. Zumindest für ausreichend lange Zeiten sollte dies ein guter Ansatz für die Lösung der Fokker-Planck Gleichung  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho$  sein. Als nächstes führen wir die Größen

$$n_i(t) = \int_{x \in \Omega_i} d^d x \rho(\vec{x}, t)$$

ein.  $n_i(t)$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in dem Gebiet  $\Omega_i$  zu finden, also in der Nähe des Minimums  $\vec{x}_i$ . Sei

$$n_{ij} = \int_{x \in \Omega_i} d^d x g_j(\vec{x})$$

Dann gilt

$$n_i(t) = \sum_j \rho_j(t) n_{ij}$$

Bildet man die Ableitung nach der Zeit, dann erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= \int_{x \in \Omega_i} d^d x L\rho = \sum_j \rho_j \int_{x \in \Omega_i} d^d x L g_j \\ &= - \sum_j \lambda_j \rho_j n_{ij} = \sum_k r_{ik} n_k, \end{aligned} \quad (8)$$

wobei die Matrix  $R = (r_{ij})_{i,j=0,\dots,N-1}$  durch  $R = -N^{-1}\Lambda N$  gegeben ist.  $N$  ist dabei die Matrix  $(n_{ij})_{i,j=0,\dots,N-1}$  und  $\Lambda$  ist die Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen  $\lambda_j$ ,  $j = 0, \dots, N-1$ . Die Differentialgleichungen  $\frac{dn_i}{dt} = \sum_k r_{ik} n_k$  heißen Ratengleichungen. Sie beschreiben das System in einer diskreten Form. Der Index  $i$  bezeichnet den Zustand des Systems, bei dem sich das Teilchen in der Nähe des Minimums  $x_i$  befindet.  $r_{ik}$  ist die Rate für den Übergang des Systems von Zustand  $k$  zu Zustand  $i$ . Per Konstruktion hat die Matrix  $R$  die Eigenwerte  $-\lambda_i$ , also die  $N$  niedrigsten Eigenwerte des Fokker-Planck Operators, der das Problem beschreibt.

In sehr vielen Fällen ist es viel einfacher, die Ratengleichungen für ein gegebenes Problem aufzustellen und zu lösen, als die Fokker-Planck Gleichung zu lösen. Zum einen ist für ein konkretes Problem das Potential eventuell nicht bekannt, während die Raten experimentell zugänglich sind. Zum anderen sind die Ratengleichungen selbst natürlich viel einfacher.

Ein Problem ist aber, daß die obige Definition von  $R$  in der Praxis nicht nützlich ist. Wenn man  $R$  auf diese Weise berechnen will, muß man ja das Eigenwertproblem von  $-L$  schon gelöst haben. In der Regel ist es aber möglich, gute Näherungen für die Matrix  $R$  zu finden, indem man zum Beispiel in einer Dimension den Ausdruck von Kramers benutzt.