

## 13 Spontane Symmetriebrechung und kritische Phänomene

Das Ising-Modell ist auch ein Beispiel zweier weiterer fundamentaler Konzepte für Vielteilchensysteme.

**Spontane Symmetriebrechung.** Ohne äusseres Magnetfeld ist die Hamiltonfunktion (12.1) des Ising-Modells symmetrisch unter der Transformation  $s(\mathbf{r}) \rightarrow -s(\mathbf{r})$  der Spinvariablen,

$$H(\underline{s}; h = 0) = H(-\underline{s}; h = 0). \quad (13.1)$$

Damit ist auch die freie Entropie eine symmetrische Form der Magnetisierung,

$$\mathcal{G}(T, m, h = 0) = \mathcal{G}(T, -m, h = 0). \quad (13.2)$$

Diese Symmetrie ist in den Mittelfeld-Näherungen (12.8) und (12.9) manifest. Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  beobachten wir zwei Phasen unterschiedlicher *spontaner Magnetisierung*  $m(T) = \pm m_0(T)$ , die durch Maxima der freien Entropie  $\mathcal{G}(T, m, h = 0)$  (d.h. Minima der freien Energie) bestimmt sind (Abbildung 13.1). In jedem dieser Zustände ist die unterliegende Symmetrie der Dynamik gebrochen. Dies nennt man *spontane Symmetriebrechung*; der *Ordnungsparameter*  $m_0(T)$  bestimmt die Stärke der Symmetriebrechung. Es ist wichtig, spontane Symmetriebrechung von expliziter Symmetriebrechung zu unterscheiden; letztere wirkt bereits auf die mikroskopische Dynamik. Im vorliegenden System entsteht explizite Symmetriebrechung durch ein äusseres Magnetfeld; dadurch verliert die freie Energie die Symmetrie (13.2). Experimentell beobachten wir spontane Symmetriebrechung in Ising-Spinsystemen in zwei und drei Dimensionen, nicht hingegen in einer Dimension. Letzteres zeigt auch die exakte Lösung des Ising-Modells in einer Dimension (Aufgaben 13.1 und 14.1).

**Kritischer Punkt.** Die Phasen endlicher Magnetisierung des Ising-Modells sind ein Beispiel von Phasenkoexistenz (siehe Kapitel 4). Experimentell beobachten wir, dass die Existenz von Phasen mit spontaner Symmetriebrechung an einem sogenannten *kritischen Punkt*  $(T_c, h_c = 0)$  endet. An diesem Punkt durchläuft das System einen Phasenübergang zweiter Ordnung, der sich im Experiment durch Singularitäten thermodynamischer Antwortgrössen äussert. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  existiert nur eine homogene Phase. In der Mittelfeld-Näherung ist das unterschiedliche Phasenverhalten für  $T < T_c$  und  $T > T_c$  manifest; siehe Abbildung 13.1. Insbesondere ergibt sich der kritische Punkt  $(\beta_c = 1/J_0, h_c = 0)$  als Nullstelle des  $m^2$ -Terms in der Taylorentwicklung (12.9).

**Abbildung 13.1: Freie Energie in der Nähe des kritischen Punkts.** Die Abbildung zeigt die freie Energiedichte (12.9) virtueller Zustände als Funktion der Magnetisierungsdichte  $m$  für vier Fälle: (a)  $T > T_c$  und  $h = 0$ , (b)  $T > T_c$  und  $h > 0$ , (c)  $T < T_c$  und  $h = 0$ , (d)  $T > T_c$  und  $h > 0$ .

**Kritisches Verhalten und thermodynamische Singularitäten.** Die Mittelfeld-Näherung liefert damit insbesondere eine Beschreibung der Thermodynamik eines Ferromagneten in der Nähe des kritischen Punktes. Dazu berechnen wir die Sattelpunktsnäherung (12.15) der freien Entropie aus der genäherten Form (12.9). Die Sattelpunktsgleichung hat die Form

$$0 = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{G}(m, \beta, h)}{\partial m} = \tau m + \frac{1}{3} m^3 - \beta_c h. \quad (13.3)$$

Diese Rechnung führt von einer *analytischen* Funktion  $\mathcal{G}_{\text{MF}}(m, \beta, h)$  zu einer singulären freien Entropie physikalischer Zustände,  $\mathcal{G}_{\text{MF}}(\beta, h)$ . Sie erklärt damit das singuläre Verhalten thermodynamischer Größen bei Annäherung an den kritischen Punkt

- *aus der Hochtemperaturphase* ( $T \searrow T_c$ ,  $h = 0$ ): Das System ist paramagnetisch ( $m = 0$ ); die magnetische Suszeptibilität ist eine singuläre Funktion der reduzierten Temperatur,

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \sim \tau^{-\gamma} \quad (13.4)$$

mit dem Exponenten

$$\gamma = 1. \quad (13.5)$$

Die freie Entropie und die spezifische Wärme sind reguläre Funktionen der reduzierten Temperatur,

$$\frac{\mathcal{G}(T, h=0)}{N} = g_0(T), \quad c = T^2 g_0''(T), \quad (13.6)$$

wobei  $g_0(T)$  eine glatte Funktion der Temperatur ist, die durch lokale Fluktuationen der Spins erzeugt wird (in der Näherung (12.9) sind diese Fluktuationen vernachlässigt, d.h.  $g_{0,MF}(T) = 0$ ).

- auf der Isotherme ( $T = T_c, h \rightarrow 0$ ): Magnetisierung, Suszeptibilität und freie Energie sind singuläre Funktionen des Magnetfelds,

$$m \sim h^{1/\delta}, \quad (13.7)$$

$$\chi \sim h^{(1-\delta)/\delta}, \quad (13.8)$$

$$\mathcal{G}(T=T_c, h) \sim |h|^{(1+\delta)/\delta} \quad (13.9)$$

mit dem Exponenten

$$\delta = 3. \quad (13.10)$$

- auf der Koexistenzlinie ( $T \nearrow T_c, h = 0$ ): Magnetisierung und Suszeptibilität sind singuläre Funktionen der reduzierten Temperatur,

$$m_0 \sim |\tau|^\beta, \quad (13.11)$$

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma} \quad (13.12)$$

mit den Exponenten

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (13.13)$$

und  $\gamma = 1$  wie in (13.4). Die freie Energie und die spezifische Wärme sind wieder reguläre Funktionen der reduzierten Temperatur

$$\frac{\mathcal{G}(T, h=0)}{N} = g_0(T) - \frac{\tau}{2} m_0^2(T) - \frac{1}{12} m_0^4(T) = g_0(T) + \frac{3\tau^2}{4} + O(\tau^3), \quad (13.14)$$

$$c = \frac{T^2}{N} \frac{\partial^2 \mathcal{G}(T, h=0)}{\partial T^2} = T^2 g_0''(T) + \frac{3}{4} + O(\tau). \quad (13.15)$$

Vergleich mit (13.6) zeigt, dass die spezifische Wärme bei  $T = T_c$  einen Sprung  $\Delta c = \frac{3}{4}$  macht. Eine genauere Theorie liefert auch für diese Antwortgrösse eine Singularität,

$$c \sim |\tau|^{-\alpha}. \quad (13.16)$$

Wir fassen zusammen: Die freie Entropie physikalischer Zustände,  $\mathcal{G}(T, h)$ , hat am kritischen Punkt ( $T_c, h_c = 0$ ) Singularitäten. Die Zustandsgrössen  $X = (U, M)$  bleiben beim Durchgang durch den kritischen Punkt stetig, während thermodynamische Antwortgrössen divergieren. Diese Singularitäten spiegeln den Übergang von einer stabilen paramagnetischen

Phase für  $T > T_c$  zu spontaner Magnetisierung – das heisst, einer Instabilität der paramagnetischen Phase – für  $T < T_c$  wider. Am kritischen Punkt ist das System nur marginal stabil: die freie Entropie (12.9) hat das führende Verhalten  $\mathcal{G} \sim m^4$ ; damit gilt  $\partial^2 \mathcal{G} / \partial m^2 = 0$ . Dies führt zu grossen Fluktuationen der Observablen um ihre thermodynamischen Mittelwerte. Für ein solches System genügt eine rein thermodynamische Beschreibung nicht mehr: wir brauchen eine genauere Theorie mit ortsabhängigen Variablen. Im folgenden Kapitel werden wir zeigen, dass die thermodynamischen Singularitäten am kritischen Punkt von langreichweitigen Korrelationen im System erzeugt werden.

Bemerkenswerterweise hängen die Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  der thermodynamischen Singularitäten nicht von den Details des Systems ab, sondern nur von allgemeinen Charakteristika (in unserer Rechnung von der Symmetrie des Ordnungsparameters, in einer genaueren Theorie ausserdem von der Dimension des Systems). Die Begründung dieser sogenannten *Universalität* kritischen Verhaltens benötigt fortgeschrittene Methoden der statistischen Physik, insbesondere Feldtheorie und Renormierung. Diese Methoden führen von der analytischen Form (12.9) der freien Entropie  $\mathcal{G}_{\text{MF}}(m, \beta, h)$  zu einer singulären Form und damit zu geänderten Werten der kritischen Exponenten.

### Aufgabe 13.1: Ising model in one dimension: thermodynamics.

Consider a one-dimensional Ising spin chain of length  $N$  with nearest-neighbor interactions, in the absence of a magnetic field. This system has spin states  $\underline{s} = (s_1, \dots, s_N)$  with energy  $H(\underline{s}) = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}$ , where  $s_i = \pm 1$  and  $J > 0$ . A given spin state consists of *domains*, i.e., contiguous stretches of up or down spins. The domains are separated by boundaries called *domain walls*, which are marked by dots in the figure. The system has two ground states, in which all spins are aligned and there are no domain walls. (a) Sketch how these ground states can be connected by a sequence of local changes, i.e., flips of individual spins. Compute the minimal excitation energy  $\Delta E = E - E_0$  of these intermediate states, where  $E_0$  is the ground state energy. Assume free boundary conditions for the spins or periodic boundary conditions (i.e., the spin chain is closed and position  $N+1$  is identified

with position 1). Because  $\Delta E$  is finite, thermal fluctuations can maintain the  $\mathbb{Z}_2$ -symmetry of the Hamiltonian at any finite temperature: there is no spontaneous symmetry breaking. (b) Show that the energy of an arbitrary spin state  $\underline{s}$  depends only on the number of domain walls,  $M$ , and compute the excitation energy  $\Delta E_M = E_M - E_0$ . Compute the number of states with  $M$  domain walls (note that each configuration of domain walls corresponds to exactly two spin states). Hence, compute the partition function  $Z$  at inverse temperature  $\beta$  as a sum over domain wall configurations. Compute the mean density of domain walls,  $\rho = \langle M/N \rangle$ , the mean energy per spin,  $u = U/N$ , and the specific heat per spin,  $c$ , at temperature  $\beta^{-1}$ . Evaluate the asymptotic behavior of these quantities in the low-temperature limit. (c) The sum over local excited states can also be evaluated recursively, which gives an example of an important computational method. Consider the partition function  $Z_N^{\sigma, \sigma'}$  in a system of size  $N$  with fixed boundary spins,  $s_1 = \sigma$  and  $s_{N+1} = \sigma'$ . By complete induction, show that these partition functions can be written in the form

$$\begin{pmatrix} Z_N^{++} & Z_N^{+-} \\ Z_N^{-+} & Z_N^{--} \end{pmatrix} = \mathbf{T}^N, \quad \text{where } \mathbf{T} = \begin{pmatrix} Z_1^{++} & Z_1^{+-} \\ Z_1^{-+} & Z_1^{--} \end{pmatrix} \quad (13.17)$$

is the so-called *transfer matrix* of the system. In particular, the partition function with periodic boundary conditions takes the form  $Z_N = \text{Tr } \mathbf{T}^N$ . Compute the entries of  $\mathbf{T}$  (each of these partition functions consists of a single term). Evaluate  $Z_N$  using the asymptotic identity  $\text{Tr } \mathbf{T}^N \simeq \lambda_1^N$ , where  $\lambda_1$  is the largest eigenvalue of  $\mathbf{T}$ , and recover the result of (b).

## 14 Fluktuationen und kooperatives Verhalten

In der Mittelfeld-Näherung wird die Statistik des Systems durch eine Verteilung über Mikrozustände beschrieben, die ein Produkt von Verteilungen einzelner Freiheitsgrade ist. Diese Näherung vernachlässigt eine wesentliche Eigenschaft: Wechselwirkungen erzeugen Korrelationen. Zum Beispiel fluktuiert in einem Ising-Ferromagneten der Wert eines lokalen Spins  $s(\mathbf{r})$  bei jeder endlichen Temperatur um den Mittelwert  $m$ ; dabei ist die Wahrscheinlichkeit des Zustands  $s(\mathbf{r}) = +1$  umso höher, je mehr Spins in der Umgebung den Wert  $s(\mathbf{r}') = +1$  haben. Jeder Spin  $s(\mathbf{r}')$  wird wiederum durch die Spins  $s(\mathbf{r}'')$  in seiner Umgebung beeinflusst, und so weiter. Das heisst: Korrelationen zwischen den Freiheitsgraden können sich durch Rückkopplung verstärken und über mesoskopische Skalen ausbreiten, selbst wenn die Hamiltonfunktion des Systems diese Freiheitsgrade nur über mikroskopische Distanzen koppelt. Derartige Korrelationen sind eine zentrale Eigenschaft komplexer Systeme, die man unter dem Begriff *kooperatives Verhalten* zusammenfasst. In diesem Kapitel werden wir das Zustandekommen kooperativen Verhaltens am Beispiel des Ising-Modells diskutieren. Zunächst leiten wir zwei wichtige Beziehungen zwischen lokalen Observablen und thermodynamischen Grössen her.

**Lokale Observable und Korrelationen.** Um Korrelationen zwischen Freiheitsgraden zu beschreiben, schreiben wir jede thermodynamische Variable  $A^i$  als das Integral einer lokalen Dichte  $A^i(\mathbf{r})$ ,

$$A^i = \int d\mathbf{r} A^i(\mathbf{r}). \quad (14.1)$$

Zum Beispiel gehört zur Energie  $H$  die lokale Energiedichte  $\epsilon(\mathbf{r})$ , zur Magnetisierung  $M$  die lokale Spindichte  $s(\mathbf{r})$ , und zur Teilchenzahl die lokale Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ . (Beim Übergang von diskreten zu kontinuierlichen Raumkoordinaten tritt jeweils ein Faktor  $b^d$  auf, wobei  $b$  die Gitterkonstante ist.) Wir definieren damit den lokalen Erwartungswert einer Observablen  $A^i$  am Punkt  $\mathbf{r}$ ,

$$X^i(\mathbf{r}) = \langle A^i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (14.2)$$

und die Korrelation zweier Observablen  $A^i$  und  $A^j$  an den Punkten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ ,

$$C^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \langle (A^i(\mathbf{r}_1) - X^i(\mathbf{r}_1)) (A^j(\mathbf{r}_2) - X^j(\mathbf{r}_2)) \rangle. \quad (14.3)$$

Erwartungswerte und Korrelationen eines Systems sind translationsinvariant, wenn erstens die Hamiltonfunktion translationsinvariant sind und zweitens die Randbedingungen keine Symmetriebrechung erzeugen. Dies ist der Fall für periodische oder freie Randbedingungen, oder im thermodynamischen Limes, wenn  $\mathbf{r}$  bzw.  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$  weit von den Rändern des

Systems entfernt sind. In einem translationsinvarianten System sind alle Erwartungswerte ortsunabhängig und alle Korrelationen hängen nur vom Abstandsvektor  $\mathbf{q} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  ab,

$$X^i(\mathbf{r}) = X^i, \quad C^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C^{ij}(\mathbf{q}). \quad (14.4)$$

Allgemeiner können wir eine Korrelationsfunktion  $C^{ij}(\mathbf{q})$  durch Mittelung über alle Punktepaare mit gleichem Abstandsvektor definieren,

$$C^{ij}(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 \langle (A^i(\mathbf{r}_1) - X^i(\mathbf{r}_1)) (A^j(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}) - X^j(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q})) \rangle. \quad (14.5)$$

**Fluktuationen thermodynamischer Grössen.** Indem wir das statistische Potential als Funktion der lokalen Observablen schreiben,

$$\Phi(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1}) = \log Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1}) = \log \int dx \exp \left[ - \sum_{i=0}^{k-1} \zeta_i \int d\mathbf{r} A^i(\mathbf{r}, x) \right], \quad (14.6)$$

erhalten wir wichtige Beziehungen zwischen den lokalen Grössen (14.2), (14.5) und den entsprechenden thermodynamischen Grössen (8.11), (4.4) im Gleichgewicht:

- Das Integral über den lokalen Erwartungswert einer Observablen bestimmt die entsprechende thermodynamische Zustandsgrösse,

$$\begin{aligned} X^i &= - \frac{\partial}{\partial \zeta_i} \Phi(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1}) = \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta_i} Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})}{Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})} \\ &= \left\langle \int d\mathbf{r} A^i(\mathbf{r}) \right\rangle = \int d\mathbf{r} X^i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (14.7)$$

- Das Integral über die Korrelationsfunktion zweier Observablen bestimmt die entsprechende thermodynamische Antwortgrösse,

$$\begin{aligned} r^{ij} &\equiv - \frac{1}{V} \frac{\partial X^i}{\partial \zeta_j} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \Phi(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1}) \\ &= \frac{1}{V} \frac{\frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})}{Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})} - \frac{1}{V} \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta_i} Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})}{Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})} \frac{\frac{\partial}{\partial \zeta_j} Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})}{Z(\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1})} \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 A^i(\mathbf{r}_1) A^j(\mathbf{r}_2) \right\rangle - \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{r}_1 A^i(\mathbf{r}_1) \right\rangle \left\langle \int d\mathbf{r}_2 A^j(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \int d\mathbf{q} C^{ij}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (14.8)$$

Für generische thermodynamische Zustände ist das Integral über den Abstandsvektor  $\mathbf{q}$  in (14.8) und damit die Antwortgrösse  $r^{ij}$  endlich, da alle Korrelationsfunktionen  $C^{ij}(\mathbf{q})$  für Abstände  $|\mathbf{q}|$ , die grösser als die Korrelationslänge des Systems sind, exponentiell abfallen. An einem kritischen Punkt ist diese Eigenschaft verletzt; dies werden wir an einem Beispiel im nächsten Abschnitt explizit sehen.

Die rechte Seite der Identität (14.8) beschreibt zufällige Fluktuationen des Systems bei gegebenen thermodynamischen Parametern  $\zeta_0, \dots, \zeta_{k-1}$ , die linke Seite beschreibt die systematische Änderung eines Erwartungswertes bei Änderung des konjugierten Parameters. Derartige Identitäten bezeichnet man als Fluktuations-Dissipations-Relationen. Zum Beispiel ist im Ising-Modell die magnetische Suszeptibilität durch das Integral der Spin-Korrelationsfunktion und die spezifische Wärme durch das Integral der Energiedichte-Korrelationsfunktion gegeben,

$$\chi(\beta, h) = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\beta}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{q} \langle s(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}) \rangle, \quad (14.9)$$

$$c(\beta, h) = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial \beta^{-1}} = \frac{\beta^2}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{q} \langle \epsilon(\mathbf{r}_1) \epsilon(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}) \rangle. \quad (14.10)$$

Die Identität (14.8) bestimmt auch die Fluktuationen der extensiven Variablen  $A^i$  und der (molaren) Dichten  $a^i \equiv A^i/N = (V_0/V) \int d\mathbf{r} A^i(\mathbf{r})$ ,

$$\begin{aligned} \langle (a^i - \langle a^i \rangle)^2 \rangle &= \frac{V_0^2}{V^2} \langle (A^i - X^i)^2 \rangle \\ &= \frac{V_0^2}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle (A^i(\mathbf{r}_1) - X^i(\mathbf{r}_1)) (A^i(\mathbf{r}_2) - X^i(\mathbf{r}_2)) \rangle \\ &\sim \frac{r^{ii}}{V}. \end{aligned} \quad (14.11)$$

Aus dieser integrierten Fluktuations-Dissipations-Relation ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen: Erstens ist die linke Seite manifest positiv, und daraus folgt die Positivität der thermodynamischen Antwortgrössen  $r^{ii}$ , eine notwendige Bedingung für die Stabilität des thermodynamischen Zustands (siehe Kapitel 4). Zweitens sind in grossen Systemen die Varianzen der extensiven Variablen proportional zu  $V$ ; die Varianzen der Dichten fallen daher proportional zu  $V^{-1}$  ab. Das heisst: Die Dichten werden im thermodynamischen Limes deterministische Grössen (siehe Kapitel 10). Diese Skalierung beruht auf der asymptotischen Unabhängigkeit von Freiheitsgraden für Distanzen, die grösser als die Korrelationslänge  $\xi$  sind.

**Spin-Korrelationsfunktion im Ising-Modell.** Als Beispiel für Korrelationen in einem wechselwirkenden System berechnen wir die Spin-Korrelationsfunktion eines Ising-Ferromag-

neten. Zunächst ist diese Aufgabe zu präzisieren: wir wollen Korrelationen berechnen, die auf mesoskopischer Ebene beobachtbar sind. Dazu gehören nicht die Korrelationen zwischen einzelnen benachbarten Spins; diese sind Teil der Mikro-Statistik. Aber indirekte Wechselwirkungen können Korrelationen zwischen Spin-Clustern auf mesoskopischen Skalen erzeugen, die zum Beispiel durch Streuexperimente messbar sind. Um derartige Korrelationen zu beschreiben, definieren wir eine lokal gemittelte Magnetisierungsdichte

$$m(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' s(\mathbf{r}') f_\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (14.12)$$

wobei  $f_\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  für Distanzen  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \rho$  schnell abfällt. Jede Konfiguration  $\underline{m}$  dieser gemittelten Dichte ist durch eine Funktion  $m(\mathbf{r})$  gegeben. Diese Konfigurationen variieren auf mikroskopischer Skala langsamer als die der Einzelspin-Variablen  $s(\mathbf{r})$ , aber für Distanzen  $|\mathbf{q}| \gg \rho$  stimmen die Korrelationsfunktionen (14.5) der gemittelten und die der Einzelspin-Variablen bis auf eine distanzunabhängige Proportionalitätskonstante überein.

**Abbildung 14.1: Definition der lokal gemittelten Magnetisierungsdichte  $\underline{m}(\mathbf{r})$ .**

Zur Berechnung dieser Korrelationen betrachten wir eine Vergrößerung der Boltzmann-Verteilung über Mikrozustände,  $P(\underline{s})$  auf die Marginalverteilung lokal gemittelter Konfigurationen  $\underline{m}$ ,

$$P(\underline{m}) \sim \exp[\mathcal{G}(\underline{m}, \beta, h)] = \exp[S(\underline{m}) - \beta U(\underline{m}, h)]. \quad (14.13)$$

Wie Abbildung 14.1 zeigt, führt diese Vergrößerung ähnlich wie (12.13) zu einer Reduktion der Zahl der Freiheitsgrade, da viele verschiedene Mikrozustände auf die gleiche Funktion  $m(\mathbf{r})$  führen<sup>6</sup>.

Die freie Entropie  $\mathcal{G}(\underline{m}, \beta, h)$  erhalten wir durch Verallgemeinerung der Mittelfeld-Näherung (12.9). Wir berechnen zunächst die Energie  $U(\underline{m}, h)$  in führender Ordnung einer Gra-

---

<sup>6</sup>Das Mass der Vergrößerung (14.12) wird durch die Mittelungslänge  $\rho$  bestimmt. Wir können diese Länge sukzessive anwachsen lassen und die resultierende Veränderung der Marginalverteilung  $P(\underline{m})$  betrachten. Dies liefert ein wichtiges Verfahren zur iterativen Berechnung von Zustandssummen, die sogenannte *Renormierungsgruppe*.

dientenentwicklung,

$$\begin{aligned}
U(\underline{m}, h) &= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{q} m(\mathbf{r}) J(\mathbf{q}) m(\mathbf{r} + \mathbf{q}) - h \int d\mathbf{r} m(\mathbf{r}) \\
&= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{q} m(\mathbf{r}) J(\mathbf{q}) [m(\mathbf{r}) + \mathbf{q} \nabla m(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^2 \nabla^2 m(\mathbf{r}) + \dots] - h \int d\mathbf{r} m(\mathbf{r}) \\
&\simeq \int d\mathbf{r} \left[ -\frac{J_0}{2} m^2(\mathbf{r}) - \frac{J_2}{2} m(\mathbf{r}) \nabla^2 m(\mathbf{r}) - h m(\mathbf{r}) \right] \\
&= \int d\mathbf{r} \left[ -\frac{J_0}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{J_2}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 - h m(\mathbf{r}) \right], \tag{14.14}
\end{aligned}$$

wobei  $J_0 \equiv \int d\mathbf{q} J(\mathbf{q})$  die Kopplungskonstante der Mittelfeld-Näherung (12.5) ist und  $J_2 \equiv \int d\mathbf{q} \mathbf{q}^2 J(\mathbf{q}) \equiv r_0^2 J_0$ . Das Verhältnis dieser Konstanten,  $J_2/J_0 \equiv r_0^2$  ist ein Mass für die Reichweite der Wechselwirkung. Gegenüber der Mittelfeld-Näherung (12.12) hat diese einen zusätzlichen Term  $(r_0^2/2)(\nabla m(\mathbf{r}))^2$ . Dieser Term beschreibt, wie der Mittelwert der lokalen Magnetisierung  $m(\mathbf{r}')$  über alle Punkte  $\mathbf{r}'$  in einem Abstand  $r_0$  typischer Spin-Wechselwirkungen von  $m(\mathbf{r})$  abweicht. Die Entropie unabhängiger Freiheitsgrade errechnet sich analog zu (12.17),

$$S(\underline{m}) = \int d\mathbf{r} \left[ -\frac{1}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{12} m^4(\mathbf{r}) \right], \tag{14.15}$$

wobei wir die unwichtige Konstante  $N \log 2$  weggelassen haben. Zusammen erhalten wir die freie Entropie einer Konfiguration  $\underline{m}$ ,

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}(\underline{m}, \beta, h) &= S(\underline{m}) - \beta U(\underline{m}, h) \\
&= \int d\mathbf{r} \left[ \frac{r_0^2}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 + \frac{\tau}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{12} m^4(\mathbf{r}) - \beta_c h m(\mathbf{r}) \right], \tag{14.16}
\end{aligned}$$

wobei wir im zweiten Ausdruck wieder alle temperaturabhängigen Koeffizienten in führender Ordnung um den kritischen Punkt  $\beta_c J_0 = 1$  entwickelt haben. Dies ist die gesuchte Verallgemeinerung der Mittelfeld-Näherung (12.9), die das statistische Gewicht (14.13) einer ortsabhängigen Konfiguration  $\underline{m}$  bestimmt.

Um aus diesem Gewicht die Spin-Korrelationsfunktion zu berechnen, beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die paramagnetische Phase ( $T > T_c, h = 0$ ) und vernachlässigen den  $m^4$ -Term. Dann lässt sich das Gewicht  $P(\underline{m})$  als ein Produkt von Gaussfunktionen in den Fourier-Moden  $\tilde{m}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} m(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  schreiben,

$$\begin{aligned}
P(\underline{m}, \beta, h=0) &\approx \frac{1}{Z} \exp \left[ - \int d\mathbf{r} \left[ \frac{r_0^2}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 + \frac{\tau}{2} m^2(\mathbf{r}) \right] \right] \\
&= \prod_{\mathbf{k}} \exp \left[ - \left( \frac{r_0^2}{2} \mathbf{k}^2 + \frac{\tau}{2} \right) \tilde{m}(\mathbf{k}) \tilde{m}(-\mathbf{k}) \right]. \tag{14.17}
\end{aligned}$$

Die Varianz der Mode  $\tilde{m}(k)$  ergibt die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion,

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) \equiv \langle \tilde{m}(\mathbf{k}) \tilde{m}(-\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{r_0^2 \mathbf{k}^2 + \tau} \equiv \frac{r_0^{-2}}{\mathbf{k}^2 + \xi^{-2}}, \quad (14.18)$$

und Rücktransformation in den  $d$ -dimensionalen Positionsraum liefert

$$C(\mathbf{q}) \approx \int d\mathbf{k} \tilde{C}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}} \sim |\mathbf{q}|^{2-d} \exp(-|\mathbf{q}|/\xi), \quad (14.19)$$

wobei wir die Summe über diskrete Wellenzahlen in einem endlichen System durch ein Integral angenähert haben. In (14.18) und (14.19) tritt eine neue, temperaturabhängige Längenskala

$$\xi \equiv r_0 \tau^{-1/2} \quad (14.20)$$

auf, die sogenannte Korrelationslänge des Systems. Diese Skala bestimmt die effektive Reichweite der Korrelationen:  $C(\mathbf{q})$  fällt für  $|\mathbf{q}| \lesssim \xi$  algebraisch mit der Distanz  $|\mathbf{q}|$  ab, für  $|\mathbf{q}| \gtrsim \xi$  dagegen exponentiell. In der Nähe des kritischen Punktes wächst die Reichweite der Spin-Korrelationen auf mesoskopische Distanzen an; am kritischen Punkt erhalten wir

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) \sim |\mathbf{k}|^{-2}, \quad C(\mathbf{q}) \sim |\mathbf{q}|^{2-d}. \quad (14.21)$$

Unsere Rechnung zeigt den Ursprung langreichweitiger Korrelationen: Die Korrelationslänge  $\xi$  wird in der Nähe des kritischen Punktes gross, auch wenn die Spin-Wechselwirkung nur eine mikroskopische Reichweite  $r_0^2$  hat (Abbildung 14.2). Das heisst, langreichweitige Korrelationen entstehen nicht durch direkte Wechselwirkungen zwischen Paaren von Spins, sondern durch das Zusammenwirken vieler gekoppelter Freiheitsgrade. Über die Fluktuations-Dissipationsrelation (14.9) bestimmt die Korrelationsfunktion  $C(\mathbf{q})$  auch die thermodynamische Singularität der magnetischen Suszeptibilität (Aufgabe 14.2). In ähnlicher Weise sind auch die anderen thermodynamischen Singularitäten mit langreichweitigen Korrelationen verknüpft. Wir fassen das zentrale Ergebnis dieses Kapitels zusammen:

- *In der Nähe eines kritischen Punktes bauen sich langreichweitige Korrelationen auf. Diese entstehen durch kooperatives Verhalten vieler Freiheitsgrade, was durch das singuläre Anwachsen der Korrelationslänge  $\xi$  beschrieben wird.*

**Phasengrenzschichten im Ising-Modell.** Die freie Entropie (14.16) bestimmt auch die Physik von Phasengrenzen entlang der Koexistenzlinie ( $T < T_c, h = 0$ ) in der Nähe des kritischen Punktes. Die Minimierung dieses Funktionals in einem translationsinvarianten System

**Abbildung 14.2: Kritisches Verhalten im Ising-Modell.** (a) Korrelierte Fluktuationen der Spin-Variablen. (b) Korrelationsfunktionen  $\tilde{C}(\mathbf{k})$  und  $C(\mathbf{q})$ .

(z.B. mit periodischen Randbedingungen) liefert die homogenen Konfigurationen spontaner Magnetisierung

$$m(\mathbf{r}, T) = \pm m_0(T) = \pm \sqrt{3|\tau|}, \quad (14.22)$$

die wir bereits aus der Mittelfeld-Näherung (12.9) erhalten haben. Wir suchen nun eine *inhomogene* Konfiguration  $\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(z, t)$ , die eine Phasen-Grenzschicht in der Nähe der Ebene  $z = 0$  beschreibt. Diese ist durch Minimierung der freien Energie pro Flächeneinheit,

$$g(T, \underline{m}) \equiv \frac{G(T, \underline{m})}{L_x L_y} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{dm}{dz} \right)^2 + \frac{\tau}{2} m^2(z) + \frac{1}{12} m^4(z) \right] \quad (14.23)$$

mit den Randbedingungen

$$m(z) \simeq \begin{cases} -m_0(T) & \text{für } z \rightarrow -\infty, \\ +m_0(T) & \text{für } z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (14.24)$$

gegeben. Wir lösen das Minimierungsproblem in Analogie zu Problemen der klassischen Mechanik im Lagrange-Kalkül (Abbildung 14.3): Wir betrachten  $z$  als Zeitvariable,  $m(z)$  als die Koordinate und  $\dot{\phi} \equiv dm/dz$  als die Geschwindigkeit eines Teilchens mit potentieller Energie

$$V(m) = - \left( \frac{\tau}{2} m^2 + \frac{1}{12} m^4 \right) \quad (14.25)$$

und kinetischer Energie

$$K(\dot{m}) = \frac{1}{2} \dot{m}^2. \quad (14.26)$$

Dann ist das Funktional (14.23) gleich der Wirkung

$$g(T, \underline{m}) = \int_{-\infty}^{\infty} dz [K(\dot{m}(z)) - V(m(z))]. \quad (14.27)$$

**Abbildung 14.3: Phasengrenzschicht im Ising-Modell.** (a) Geometrie der Phasengrenzschicht bei inhomogenen Randbedingungen. (b) Effektives Potential. (c) Minimal-Konfiguration der Grenzfläche (Kink, Instanton).

Die Lösung des Minimierungsproblems mit den Randbedingungen (14.24),

$$g_{-+}(T) = \min_{\underline{m}} g(T, \underline{m}), \quad (14.28)$$

ist eine klassische Trajektorie  $m(z)$  mit konstanter Energie

$$E = K(\dot{m}) + V(m) = V(m = \pm m_0) = \frac{9\tau^2}{4}. \quad (14.29)$$

Man bezeichnet eine derartige Konfiguration auch als *Kink*- oder *Instanton*-Lösung. Sie hat die Form (Aufgabe ??)

$$m(z) = m_0(T) \tanh \left[ \frac{z}{\xi(T)} \right]; \quad (14.30)$$

die Grenzschicht hat eine Dicke

$$\xi(T) = \frac{m_0(T)}{\dot{m}(z=0)} = \frac{m_0(T)}{\sqrt{2E(T)}} \sim |\tau|^{-1/2} \quad (14.31)$$

und eine freie Energie pro Flächeneinheit

$$\begin{aligned} \Delta g_{-+} &= \int dz [K(\dot{m}(z)) - V(m(z)) - E] = \int dz 2K(\dot{m}(z)) \\ &\sim \xi(T) E(T) \sim |\tau|^{3/2}. \end{aligned} \quad (14.32)$$

Bei Annäherung an den kritischen Punkt ( $\tau \nearrow 0$ ) divergiert also die Dicke der Grenzschicht, während die freie Energie verschwindet. Die Phasengrenze wird instabil; es bilden sich spontane Sub-Domänen entgegengesetzter Magnetisierung bis zu einer Größe  $\xi$ .

**Aufgabe 14.1: Ising-Modell in einer Dimension: Korrelationen.** Consider the spin-spin correlation function  $C(r) \equiv N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle s_i s_{i+r} \rangle$  in the Ising spin chain of problem [13.1](#). Using the domain wall representation, show that this correlation depends exponentially on the distance,

$$C(r) \sim \exp(-|r|/\xi), \quad (14.33)$$

and compute the correlation length as a function of the domain wall density,  $\xi(\rho)$ . Using the result of problem [13.1](#) (b), then compute  $\xi(\beta^{-1})$  and evaluate the asymptotic behavior in the low-temperature limit. *Hint:* First convince yourself that the correlation function can be written as the inhomogeneous magnetization in a system with a constraint for one of the spins,  $C(r) = \langle s_{k+r} \rangle|_{s_k=1} \equiv m(r)$ . Define a vector  $\mathbf{p}_r$  with two components  $p_r^+$  and  $p_r^- = 1 - p_r^+$ , which denote the probabilities of the two spin states at position  $r$ . Write down a recursion relation  $\mathbf{p}_r = \mathcal{T} \mathbf{p}_{r-1}$  with a  $2 \times 2$  matrix  $\mathcal{T}$  and express the coefficients of this matrix in terms of the domain wall density  $\rho$ . Simplify to a recursion for the position-dependent magnetization  $m(r) = p_r^+ - p_r^-$  and solve this recursion.

**Aufgabe 14.2: Langreichweitige Korrelationen und thermodynamische Singularitäten.**

(a) Zeigen Sie, dass die Spin-Korrelationsfunktion ([14.19](#)) mit der mit der Korrelationslänge ([14.20](#)) die Singularität der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der reduzierten Temperatur,  $\chi \sim \tau^{-\gamma}$ , bestimmt. Benutzen Sie die Fluktuations-Dissipations-Relation ([14.9](#)). Sie können das auftretende Integral entweder explizit berechnen oder die Abhängigkeit von  $\xi$  durch eine Dimensionsanalyse bestimmen. Betrachten Sie dazu einen geeigneten Wechsel der Integrationsvariablen,  $\mathbf{r} \rightarrow \text{const.} \times \mathbf{r}$ .  
 (b) Verallgemeinern Sie diesen Zusammenhang auf eine allgemeine lokale Observable  $A^i(\mathbf{r})$ , deren Korrelationsfunktion in einem  $d$ -dimensionalen Raum die Form  $C^i(\mathbf{q}) \sim |\mathbf{q}|^{-2x} \exp(-|\mathbf{q}|/\xi)$  mit einem beliebigen Exponenten  $x$  hat, wobei Sie eine Singularität der Korrelationslänge  $\xi \sim |\zeta_i - \zeta_{i,c}|^{-\nu}$  in der Nähe des kritischen Wertes  $\zeta_{i,c}$  annehmen. Die Singularität der zugehörigen Antwortfunktion ist

$$r^{ii} \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial X^i}{\partial \zeta_i} \sim |\zeta_i - \zeta_{i,c}|^{-\lambda}. \quad (14.34)$$

Berechnen Sie den Exponenten  $\lambda$  als Funktion der Exponenten  $x$  und  $\nu$ , und der Raumdimension  $d$ . Dies ist ein Beispiel einer sogenannten Hyper-Skalenrelation, die Singularitäten von Korrelationsfunktionen mit thermodynamischen Singularitäten verknüpft. Was passiert für  $x = d/2$ ?

## Teil III

# Statistische Mechanik des Nichtgleichgewichts



## 16 Deterministische und stochastische Dynamik

Dieses Kapitel behandelt die Hamiltonsche Dynamik eines klassischen Vielteilchensystems. Wir zeigen, dass Information eine Erhaltungsgrösse dieser Dynamik ist: die Shannon-Entropie der Phasenraum-Verteilung des Systems ist zeitlich konstant. Wir diskutieren, wie dieses Ergebnis mit dem zweiten Hauptsatz in Einklang gebracht werden kann: Phasenraum-Verteilungen mit monoton wachsender Entropie erhalten wir durch lokale Mittelung, die durch eine stochastische Komponente der Dynamik erzeugt wird.

**Hamiltonscher Fluss und Liouville-Theorem.** Jeder Mikrozustand eines  $N$ -Teilchensystems ist ein Punkt im Phasenraum  $\Gamma$

$$x = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N). \quad (16.1)$$

Die klassische Hamiltonsche Dynamik dieses Zustands,

$$\frac{d}{dt} x(t) \equiv v(x), \quad (16.2)$$

definiert ein Vektorfeld  $v$ , die Phasenraum-Geschwindigkeit

$$v(x) = \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_N}, -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_N} \right). \quad (16.3)$$

Dieses Vektorfeld erzeugt einparametrische Familie von Diffeomorphismen des Phasenraums,  $\Phi_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ , den sogenannten Hamiltonschen Fluss. Die Zeitentwicklung jedes Anfangspunktes  $x_0$  ist durch die Trajektorie  $x_t = \Phi_t(x_0)$  beschrieben, und da die Abbildung  $\Phi_t$  umkehrbar eindeutig ist, kreuzen sich verschiedene Trajektorien nie. Das Vektorfeld  $v$  ist divergenzfrei,

$$\nabla \cdot v(x) = \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_1 \partial \mathbf{r}_1} + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_N \partial \mathbf{r}_N} - \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{r}_1 \partial \mathbf{p}_1} - \dots - \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{r}_N \partial \mathbf{p}_N} = 0, \quad (16.4)$$

das heisst, der Hamiltonsche Fluss ist inkompressibel. Eine unmittelbare Konsequenz dieser Inkompressibilität ist das

■ *Liouville-Theorem:* Für jedes Gebiet  $\Delta_0 \subset \Gamma$  lässt die Zeitentwicklung  $\Delta_0 \rightarrow \Delta_t = \Phi_t(\Delta_0)$  das Volumen  $|\Delta_t| = \int_{\Delta_t} dx$  konstant,

$$|\Delta_t| = |\Delta_0|. \quad (16.5)$$

**Abbildung 16.1: Phasenraumfluss und Liouville-Theorem.**

Zum Beweis schreiben wir die Volumenänderung des Phasenraumgebiets  $\Delta$  über ein kleines Zeitintervall  $dt$  in differentieller Form

$$|\Delta_{t+dt}| = \int_{\Delta_{t+dt}} dx = \int_{\Delta_t} d\Phi_{dt}(x) = \int_{\Delta_t} dx \left| \frac{d\Phi_{dt}(x)}{dx} \right| = \int_{\Delta_t} dx [1 + \nabla \cdot v(x)dt] = |\Delta_t|. \quad (16.6)$$

Die Form des Gebiets bleibt allerdings nicht konstant: ein anfänglich konvexes Gebiet “zerfasert” im Laufe der Zeit; siehe Abbildung [16.1](#) (a,b).

**Erhaltung der Entropie unter deterministischer Dynamik.** Die Inkompressibilität des Hamiltonschen Flusses hat eine direkte Konsequenz für die Dynamik von Mesozuständen eines Vielteilchensystems. Ein solcher Zustand wird nach den Überlegungen in Teil II durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung über Mikrozustände beschrieben. Die klassische Dynamik [\(16.3\)](#) erzeugt aus einer Anfangsverteilung  $P_0$  eine zeitabhängige Verteilung  $P_t$ . Dabei bleibt die lokale Dichte entlang jeder Trajektorie  $x_t = \Phi_t(x_0)$  konstant; das heisst,

$$P_t(x) = P_0(x_0) \quad (16.7)$$

mit  $x_0 = \Phi_{-t}(x)$ . Intuitiv ist der Zusammenhang dieser Eigenschaft mit dem Liouville-Theorem klar. Jede Kontourfläche  $P_t(x) = \text{const.}$  der Verteilung  $P_t$  schliesst ein Phasenraumgebiet  $\Delta$  ein, dass unter der Hamiltonschen Dynamik zwar seine Form, nicht aber sein Volumen ändert. Damit bleibt auch die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte konstant, da Wahrscheinlichkeit eine Erhaltungsgrösse ist. Den Beweis der Eigenschaft [\(16.7\)](#) erhalten wir wieder, indem wir die differentielle Veränderung der Verteilung über ein kleines Zeitintervall  $dt$

aufschreiben,

$$\begin{aligned} P_{t+dt}(x) &= P_t(\Phi_{-dt}(x)) \left| \frac{d\Phi_{-dt}(x)}{dx} \right| \\ &= P_t(x) - [v(x) \cdot \nabla + (\nabla \cdot v(x))] P_t(x) dt \end{aligned} \quad (16.8)$$

$$= P_t(x) - v(x) \cdot \nabla P_t(x) dt \quad (16.9)$$

In Gl. (16.8) beschreibt der Term  $v(x) \cdot \nabla P_t(x)$  die differentielle Änderung der Verteilung durch die Verschiebung der Koordinate  $x$ . Den Differentialoperator  $\mathcal{L}_v \equiv v \cdot \nabla$  bezeichnet man als Lie-Ableitung einer Funktion bezüglich des Vektorfeldes  $v$ . Der Term  $(\nabla \cdot v(x)) P_t(x)$  beschreibt die Änderung der Dichte durch die Änderung des lokalen Volumenelements; dieser Term verschwindet auf Grund der Inkompressibilität (16.4). Integration des Flusses (16.9) über ein einendliches Zeitintervall liefert die Erhaltung der lokalen Dichte in der Form (16.7). Daraus folgt insbesondere ein Erhaltungssatz für die Entropie:

■ *Unter der klassischen Dynamik bleibt die Shannon-Entropie der Verteilung  $P_t$  konstant*<sup>7</sup>:

$$\mathcal{S}(P_t) = - \int dx P_t(x) \log P_t(x) = - \int dx_0 P_0(x_0) \log P_0(x_0) = \mathcal{S}(P_0). \quad (16.10)$$

Auf den ersten Blick scheint dieser Erhaltungssatz dem Entropiepostulat zu widersprechen, nach dem ein abgeschlossenes System in einen Gleichgewichtszustand  $P_{\text{eq}}$  übergeht, dessen Entropie unter allen möglichen Zuständen des Systems maximal ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn die Verteilung  $P_t$  unserer Erwartung entsprechend für grosse Zeiten die Energieschale “gleichmässig” besetzt. Das bedeutet, für jedes mesoskopische Gebiet  $\Delta$  (dessen Ausdehnung der Messunschärfe mesoskopischer lokaler Observablen entspricht), gilt  $\int_{\Delta} dx P_t(x) \simeq \text{const.} \times |\Delta|$ . Dann ergeben die Verteilungen  $P_t$  und  $P_{\text{eq}}$  für den Erwartungswert jeder mesoskopischen Observablen den gleichen Wert,

$$\langle A \rangle_t \equiv \int dx A(x) P_t(x) \simeq \int dx A(x) P_{\text{eq}}(x). \quad (16.11)$$

Damit hat der Unterschied zwischen diesen Verteilungen keine mesoskopisch messbare Konsequenz. Die gleichmässige Besetzung der Energieschale hängt mit der Boltzmannschen Ergodenhypothese zusammen, nach der die Aufenthaltsfrequenz einer gegebenen Trajektorie  $x_t = \Phi_t(x_0)$  in einem Gebiet  $\Delta$  über grosse Zeiträume proportional zum Volumen  $|\Delta|$  ist,  $\int dt \chi_{\Delta}(x_t) \simeq \text{const.} \times |\Delta|$  (wobei  $\chi_{\Delta} = 1$  für  $x \in \Delta$  und  $\chi_{\Delta} = 0$  sonst gilt).

<sup>7</sup>Dieser Erhaltungssatz für die Entropie ist nicht auf die klassische Mechanik beschränkt. Auch für ein quantales System mit der Dichtematrix  $\rho$  bleibt die Shannon-Entropie  $\mathcal{S}(\rho) = -\text{Tr} \rho \log \rho$  unter der unitären Zeitentwicklung konstant.

Während die Entropie der Verteilung  $P_t$  unter deterministischer Zeitentwicklung konstant bleibt, wächst die Komplexität dieser Verteilung im Laufe der Zeit. Wir betrachten zum Beispiel die Dynamik mit einer Anfangsverteilung  $P_0$ , die nur in einem beschränkten Gebiet  $\Delta_0$  positive Werte annimmt. Da das Gebiet  $\Delta_t = \Phi_t(\Delta_0)$  im Laufe der Zeit immer mehr zerfasert, sind zu seiner Beschreibung immer feinere “Pixels” im Phasenraum erforderlich, und diese definieren die wachsende Komplexität des Mikrozustands  $P_t$ . Diese bedeutet nichts anderes, als dass die Verteilung  $P_t$  die Information über die gesamte Zeitentwicklung enthält, aus der zumindest im Prinzip auf die Anfangsverteilung  $P_0$  zurückgerechnet werden kann.

**Entropiezuwachs durch Mittelung.** Aus einer deterministisch über lange Zeiten evolvierten Verteilung  $P_t$  erhalten wir die Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{eq}}$  durch lokale Mittelung über Distanzen, auf denen die mesoskopischen Potentiale und damit  $P_{\text{eq}}$  nur schwach variieren, wie in Abb. [16.1](#) (c) skizziert. Diese Mittelung und die damit verbundene Vergrößerung der Verteilung bewirkt den Informationsverlust, d.h. den Entropiezuwachs

$$\mathcal{S}(P_{\text{eq}}) - \mathcal{S}(P_t) = \mathcal{S}(P_{\text{eq}}) - \mathcal{S}(P_0) > 0. \quad (16.12)$$

Gleichzeitig bewirkt die Mittelung eine Reduktion der Komplexität der Verteilung. Wir können also den Entropiezuwachs als den Preis für eine Beschreibung des evolvierten Zustands mit beschränkter Komplexität auffassen. Die Verteilung  $P_{\text{eq}}$  hängt nach dem Entropiepostulat nur noch von Mittelwerten  $X^i$  mesoskopischer Observablen ab: Die Mittelung hat das Gedächtnis der Verteilung, das heißt, die Information über den Anfangszustand  $P_0$  zerstört. Die wachsende Komplexität der Verteilung  $P_t$  unter deterministischer Zeitentwicklung und den Entropiezuwachs durch Mittelung veranschaulicht Aufgabe [16.1](#) am Beispiel eines exakt lösbaren Systems.

**Entropieproduktion durch stochastische Dynamik.** Diese Beschreibung ist noch etwas unbefriedigend: die Mittelung der Verteilung  $P_t$  und damit der Entropiezuwachs scheinen eine Folge willkürlichen Wegwerfens von Information über das System zu sein. Das folgende Gedankenexperiment zeigt jedoch, dass dieser Entropiezuwachs unvermeidlich ist. Wir betrachten den Expansionsprozess eines idealen Gases aus einem Anfangsvolumen  $V$  in ein Endvolumen  $2V$ . Der Anfangszustand sei eine Gleichgewichtsverteilung mit Trägergebiet  $\Delta_0$ . Die deterministische Dynamik des Prozesses erzeugt daraus eine zeitabhängige Verteilung  $P_t$  mit Trägergebiet  $\Delta_t = \Phi_t(\Delta_0)$ . Der Endzustand ist ein Gleichgewicht mit Phasenraumvolumen  $|\Delta_{\text{eq}}|$ . Nach Gl. [\(11.5\)](#) überdeckt der deterministisch entwickelte Zustand nur einen verschwindend geringen Teil dieses Volumens,  $|\Delta_t| \simeq 2^{-N} |\Delta_{\text{eq}}|$ . Wir nehmen nun an, dass ein zusätzliches Teilchen durch ein Loch in den Behälter eintritt. Der Impuls dieses Teilchens sei klein, so dass die Veränderung der Gesamtenergie des Systems vernachlässigt werden kann.

Durch Wechselwirkungsprozesse mit dem zusätzlichen Teilchen verändert sich das Trägergebiet  $\Delta'_t$  Verteilung der anderen Teilchen und wird für lange Zeiten unabhängig von der Verteilung ohne das zusätzliche Teilchen, d.h.  $|\Delta_t \cap \Delta'_t| \simeq 2^{-N} |\Delta_t|$ . Dies zeigt, dass selbst mikroskopische Störungen den deterministisch entwickelten Zustand  $P_t$  auf kleinen Skalen drastisch verändern können, während die Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{eq}}$  unverändert bleibt. Unvermeidliche ‐zufällige‐ Kopplungen des Systems mit der Umgebung, deren Anfangsbedingung wir nicht kontrollieren, bewirken eine andauernde Reduktion von Information. Durch lokale Wechselwirkungen — Stöße zwischen den Teilchen in einem Gas, wechselwirkungsinduzierte Flips der Spins in einem Magneten — breitet sich diese Entropie im System aus. In den folgenden Kapiteln werden wir diesen Aspekt durch eine explizit stochastische Dynamik für die Freiheitsgrade des Systems beschreiben. Diese Dynamik erzeugt eine andauernde, lokale Mittelung der Verteilung  $P_t$  und damit eine lokale Desinformation, das heisst eine Produktion von Entropie.

**Aufgabe 16.1: Liouville-Theorem und Streben ins Gleichgewicht.** Die Zeitentwicklung der Phasenraumverteilung eines idealen Gases ist ein exakt lösbares System, bei dem wir die Zeitentwicklung bei konstanter Entropie nach dem Liouville-Theorem und Entropiezunahme nach dem Zweiten Hauptsatz explizit vergleichen können. Wir betrachten ein System  $N$  wechselwirkungsfreier Punktteilchen in einer Dimension. Für  $t < 0$  ist das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperatur  $\beta^{-1}$  in einem Kasten der Länge  $L$ ; die Ortskoordinaten der Teilchen sind  $-L/2 \leq r \leq L/2$ . Die Teilchendichte im Phasenraum hat die kanonische Form

$$P_0(r, p) = \rho \chi_{-L/2, +L/2}(r) \times \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \exp\left[-\beta \frac{p^2}{2m}\right], \quad (16.13)$$

wobei  $\rho = N/L$  die konstante Teilchendichte im Ortsraum und  $\chi_{r_1, r_2}(r)$  die charakteristische Funktion des Intervalls  $[r_1, r_2]$  bezeichnet (d.h.  $\chi_{r_1, r_2}(r) = 1$  für  $r_1 \leq r \leq r_2$  und  $\chi_{r_1, r_2}(r) = 0$  ausserhalb). Zum Zeitpunkt  $t = 0$  öffnen wir instantan die Wände des Kastens. Für  $t > 0$  bewegen sich die Teilchen in einem grösseren Kasten der Länge  $2L$  mit Ortskoordinaten  $-L \leq r \leq L$ . Für  $t \gg 0$  erreicht das System einen neuen Gleichgewichtszustand. (a) Geben Sie Phasenraumdichte  $P_{\text{eq}}(r, p)$  des neuen Gleichgewichtszustands an und berechnen Sie die Entropiezunahme gegenüber dem Anfangszustand. (b) Berechnen Sie für ein gegebenes Teilchen mit Anfangskoordinaten  $(r_0, p_0)$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Phasenraumtrajektorie  $(r, p)(t)$  für  $t > 0$  und skizzieren Sie das Ergebnis. (c) Zeigen Sie, dass die marginale Verteilung des Impulses,  $P(p)$ , zeitlich konstant bleibt. Berechnen Sie dann die zeitabhängige Teilchendichte im Ortsraum bei gegebenem Impuls,  $P_t(r|p)$ , und damit die Phasenraumdichte  $P_t(r, p) = P(p) P_t(r|p)$ . Skizzieren Sie das Phasenraumgebiet  $\Delta$ , in

dem  $P_t(r, p) > 0$  gilt und geben Sie eine charakteristische “Streifenbreite” im Impulsraum,  $\delta_p(t)$ , an. Zeigen Sie, dass diese Zeitentwicklung die Entropie des Systems erhält. (d) Betrachten Sie nun eine lokal gemittelte Phasenraumdicke  $P_t(r, p; \epsilon) \equiv \epsilon^{-1} \int_{p-\epsilon/2}^{p+\epsilon/2} P_t(r, p') dp'$ . Zeigen Sie, dass die Verteilung  $P_t(r, p; \epsilon)$  für grosse Zeiten  $t$  zu der Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{eq}}(r, p)$  konvergiert. Schätzen Sie die Relaxationszeit  $\tau(\epsilon)$  ab; dies ist die charakteristische Zeit, jenseits derer die Verteilungen  $P_t(r, p; \epsilon)$  und  $P_{\text{eq}}(r, p)$  sehr ähnlich werden.

## 17 Stochastische Dynamik diffusiver Prozesse

Die Theorie diffusiver Prozesse formulieren wir in drei verschiedenen Bildern: Langevin-Gleichung, Fokker-Planck-Gleichung, und Pfadintegral. Diese Formulierungen sind mathematisch äquivalent, sie betonen aber physikalisch unterschiedliche Aspekte der Dynamik. Eine Zusammenschau dieser Aspekte ist oft für das Verständnis eines Systems hilfreich.

**Langevin-Gleichung.** Um Zufall in die Dynamik einzubeziehen, verallgemeinern wir (16.2) zu einer stochastischen Differentialgleichung der Form

$$\frac{d}{dt}x(t) = v(x, t) + \text{Zufallskraft}, \quad (17.1)$$

Diese Gleichung beschreibt die Bewegung einer Koordinate  $x(t)$ , im einfachsten Fall der Position eines Partikels (d.h.,  $x$  ist in diesem Kapitel nicht notwendigerweise eine Phasenraumkoordinate). Die zeitliche Änderung der Koordinate bestimmt sich als Funktion eines deterministischen Geschwindigkeitsfeldes, das explizit von Raum und Zeit abhängen kann, und einer zeitabhängigen Zufallsvariablen. Der gebräuchliche Name Zufallskraft soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass diese gemäss Gl. (17.1) immer die erste Ableitung der Koordinate  $x(t)$  bestimmt und nicht, wie in der Lagrange-Mechanik, die zweite Ableitung (wir kommen auf diesen Punkt weiter unten zurück). Im folgenden werden wir zunächst dynamische Prozesse der Form (17.1) mathematisch definieren und danach physikalische Realisierungen diskutieren.

Wir betrachten die Bewegung eines Teilchens über ein kleines, aber endliches Zeitintervall  $(t_0, t_1)$  der Länge  $\tau$ . Wir nehmen an, dass sich das Teilchen zum Zeitpunkt  $t_0$  am Ort  $x_0$  befindet, und schreiben die Position  $x_1 \equiv x(t_1)$  als Funktion des deterministischen Geschwindigkeitsfeldes und einer Zufallsvariablen,

$$x_1 = x_0 + \tau[v(x_0, t_0) + \eta_1] + \dots, \quad (17.2)$$

wobei die Punkte Terme von höherer als linearer Ordnung in  $\tau$  bedeuten. Die Zufallsvariable  $\eta_1$  beschreibt den stochastischen Prozess während des gesamten Zeitintervalls und wird definitionsgemäss durch eine Gaussverteilung beschrieben,

$$P_\tau(\eta_1) = \left(\frac{\tau}{2\pi D}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau}{2D} \eta_1^2\right). \quad (17.3)$$

Diese Verteilung ist vollständig durch ihren Mittelwert und ihre Varianz bestimmt,

$$\langle \eta_1 \rangle = 0, \quad \langle \eta_1^2 \rangle = \frac{D}{\tau}. \quad (17.4)$$

Den Koeffizienten  $D$  nennt man die Diffusionskonstante. Die Gleichungen (17.2) und (17.3) definieren zusammen die stochastische Dynamik: (17.3) bestimmt die Verteilung der Zufallskraft  $\eta_1$ , und (17.2) ordnet jedem Wert von  $\eta_1$  umkehrbar eindeutig eine Bewegung des Teilchens einer Position  $x_1$  am Ende des Zeitintervalls zu. Indem wir Gl. (17.2) nach  $\eta_1$  auflösen,

$$\eta_1 = \frac{x_1 - x_0}{\tau} - v(x_0, t_0) = \frac{1}{\tau}[x_1 - x_0 - \tau v(x_0, t_0)] \quad (17.5)$$

und diesen Ausdruck in die Verteilung (17.3) einsetzen, erhalten wir die Verteilung der Endpunkte  $x_1$ ,

$$P_{t_1, t_0}(x_1|x_0) = \left(\frac{1}{2\pi D\tau}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2D\tau}[x_1 - x_0 - \tau v(x_0, t_0)]^2\right]. \quad (17.6)$$

Wir schreiben diese Verteilung in der Form einer bedingten Wahrscheinlichkeit, um an die Anfangsbedingung  $x(t_0) = x_0$  zu erinnern (in der Physik bezeichnet man eine derartige bedingte Wahrscheinlichkeit oft als Propagator). Gemäss Gl. (17.6) sind Mittelwert und Varianz der Bewegung beide linear in  $\tau$ ,

$$\langle x_1 - x_0 \rangle = v(x_0, t_0) \tau + \dots \quad \langle (x_1 - x_0 - \langle x_1 - x_0 \rangle)^2 \rangle = D\tau + \dots, \quad (17.7)$$

während alle höheren Momente der Verteilung von höherer Ordnung in  $\tau$  sind. Diese Gleichungen haben eine einfache Interpretation: Die deterministische Trajektorie  $x_1 = x_0 + \tau v(x_0, t_0) + O(\tau^2)$  bestimmt den Mittelwert der Verteilung  $P(x_1|x_0)$ , die Zufallskraft  $\eta_1$  bestimmt die Streuung der Teilchenposition um diesen Mittelwert. Das lineare Anwachsen der Varianz  $(x_1 - \langle x_1 \rangle)^2$  als Funktion von  $\tau$  ist das typische Verhalten einer Brownschen Zufallsbewegung.

Wir zeigen im folgenden, dass diese Definition der stochastischen Dynamik für kleine Zeitintervalle selbstähnlich und damit selbstkonsistent ist. Dazu berechnen wir die Bewegung des Teilchens über ein weiteres Zeitintervall der Länge  $\tau$ , d.h. bis zum Zeitpunkt  $t_2 = t_0 + 2\tau$ . Die dem zweiten Intervall zugehörige Zufallsvariable  $\eta_2$  ist definitionsgemäss von  $\eta_1$  unabhängig und hat eine Verteilung  $P_\tau(\eta_2)$ , die von der gleichen Form (17.4) wie die Verteilung  $P_\tau(\eta_1)$  ist. Damit erhalten wir die Verteilung der Position  $x_2 \equiv x(t_0 + 2\tau)$  am Ende des Gesamtintervalls durch Iteration von Gl. (17.6),

$$P_{t_2, t_0}(x_2|x_0) = \int dx_1 P_{t_2, t_1}(x_2|x_1) P_{t_1, t_0}(x_1|x_0) \quad (17.8)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\pi D\tau} \int dx_1 \exp\left[-\frac{1}{2D\tau}[x_2 - x_1 - \tau v(x_1, t_1)]^2 - \frac{1}{2D\tau}[x_1 - x_0 - \tau v(x_0, t_0)]^2\right] \\ &\simeq \left(\frac{1}{2\pi D\tau'}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2D\tau'}[x_2 - x_0 - \tau'v(x_0, t_0)]^2\right]. \end{aligned} \quad (17.9)$$

mit  $\tau' \equiv 2\tau$ . Hierbei bedeutet die asymptotische Identität, dass die Verteilung  $P_{t_2, t_0}(x_2|x_0)$  den Mittelwert und die Varianz

$$\langle x_2 - x_0 \rangle = v(x_0, t_0) \tau' + \dots, \quad \langle (x_2 - x_0 - \langle x_2 - x_0 \rangle)^2 \rangle = D \tau' + \dots \quad (17.10)$$

hat. Alle höheren Momente der integrierten Verteilung (17.8), und damit die Abweichungen dieser Verteilung von der Gaussverteilung (17.9), sind dagegen von höherer als linearer Ordnung in  $\tau$ . Man beweist dies durch direkte Berechnung des Gaussintegrals über  $x_1$ , wobei das deterministische Geschwindigkeitsfeld  $v(x_1, t_1)$  in einer Taylorentwicklung um  $x_0, t_0$  zu betrachten ist. Vergleich mit (17.7) zeigt nun, dass wir die gleichen Momente erhalten hätten, wenn wir von vornherein die Dynamik (17.2) und (17.4) mit dem gleichen Geschwindigkeitsfeld  $v(x, t)$  und der gleichen Diffusionskonstanten  $D$  über ein Zeitintervall  $\tau' = 2\tau$  betrachtet hätten. Umgekehrt können wir das Basisintervall  $\tau$  kleiner wählen: die Definition der Dynamik ist asymptotisch unabhängig von der Wahl von  $\tau$ .

Aus dem Gesagten wird ebenfalls klar, wie sich die Langevin-Dynamik auf ein längeres Zeitintervall  $(t, t_0)$  verallgemeinert. Wir zerlegen dieses Intervall in  $n$  Teilintervalle  $(t_{i-1}, t_i)$  mit Endpunkten  $t_i \equiv t_0 + i\tau$  ( $i = 1, \dots, n$ ) und Länge  $\tau = (t - t_0)/n$ . Zu jedem Teilintervall gehört eine Bewegung des Teilchens,

$$x_i = x_{i-1} + \tau[v(x_{i-1}, t_{i-1}) + \eta_i] \quad (i = 1, \dots, n) \quad (17.11)$$

mit einer Zufallsvariablen  $\eta_i$ . Jede der Variablen  $\eta_i$  hat definitionsgemäss die Marginalverteilung (17.4), und alle diese Variablen sind statistisch unabhängig voneinander. Dass heisst, die Verbundverteilung aller  $n$  Variablen,  $P_{t, t_0}(\eta_1, \dots, \eta_n)$ , hat die Form

$$P_{t, t_0}(\eta_1, \dots, \eta_n) = \prod_{i=1}^n P_\tau(\eta_i) = \left(\frac{\tau}{2\pi D}\right)^{n/2} \exp\left[-\tau \sum_{i=1}^n \frac{1}{2D} \eta_i^2\right]. \quad (17.12)$$

Diese Verteilung ist vollständig durch die Momente

$$\langle \eta_i \rangle = 0, \quad \langle \eta_i \eta_j \rangle = \frac{D}{\tau} \delta_{i,j} \quad (\text{für } i, j = 1, \dots, n), \quad (17.13)$$

bestimmt. Wir wollen nun die dynamischen Gleichungen (17.11) und (17.13) in einer kompakteren Form schreiben. Wir definieren in jedem Teilintervall eine neue Zufallskraft  $\eta(t)$  sowie die Geschwindigkeit des Teilchens,

$$\eta(t) \equiv \eta_i, \quad \dot{x}(t) \equiv \frac{x_i - x_{i-1}}{\tau} \quad \text{für } t_{i-1} \leq t \leq t_i; \quad (17.14)$$

diese Variablen sind stückweise in jedem Intervall konstant. Damit wird aus (17.11) und (17.13) die ‘‘Kontinuums’’-Form einer Langevin-Dynamik,

$$\dot{x}(t) = v(x, t) + \eta(t), \quad (17.15)$$

**Abbildung 17.1: Kontinuumsmodelle stochastischer Dynamik** (a) Langevin-Gleichung. (b) Fokker-Planck-Gleichung. (c) Pfadintegral.

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = D\delta(t-t'). \quad (17.16)$$

Wir betonen allerdings, dass diese Gleichungen lediglich eine bequeme Schreibweise darstellen; sie bedeuten nicht mehr und nicht weniger als die diskreten Formen (17.11) und (17.13). Da typische Geschwindigkeiten

$$\langle |\dot{x}(t)| \rangle \simeq \langle |\eta(t)| \rangle \sim \tau^{-1/2} \quad (17.17)$$

für  $\tau \rightarrow 0$  divergieren, ist die Diskretisierung (17.11) der Bewegungsgleichungen zwingend notwendig<sup>8</sup>. In den folgenden Abschnitten werden wir zwei mathematisch äquivalente Darstellungen der stochastischen Dynamik einführen.

**Fokker-Planck-Gleichung.** Zunächst betrachten wir die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{t,t_0}(x|x_0)$  von der Orts- und Zeit-Koordinate des Endpunkts,  $x$  und  $t = t_0 + \tau$ , bei festen Koordinaten  $x_0$  und  $t_0$ . Für kurze Zeiten  $\tau$  ist diese Verteilung durch Gl. (17.6) gegeben (wir haben hier den Index 1 der Endpunkts-Koordinaten weggelassen). Sie ist Lösung einer partiellen Differentialgleichung, der sogenannten Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{D}{2} \nabla^2 P(x, t) - \nabla \cdot [v(x, t)P(x, t)], \quad (17.18)$$

wie man durch Einsetzen zeigt. Hierbei haben wir die vereinfachte Notation  $P_{t,t_0}(x|x_0) = P(x, t)$  benutzt, d.h. wir haben die Abhängigkeit der Verteilung vom Anfangspunkt unterdrückt (dieser Punkt geht in die partiellen Ableitungen nach  $x$  und  $t$  nicht ein). Oft schreibt man diese Gleichung auch in der Form  $(\partial/\partial t)P(x, t) = [(D/2)\nabla^2 - \nabla \cdot v(x, t)]P(x, t)$  mit

<sup>8</sup>Mathematisch bedeutet dies, dass typische Trajektorien  $x(t)$  nicht differenzierbar sind, sondern nur Hölder-stetig mit Hölderkonstante  $1/2$ .

der zusätzlichen Konvention, dass in einem Produkt ein Gradientenoperator auf jeden Term anzuwenden ist, der rechts von ihm steht; d.h.  $\nabla \cdot v(x, t)P(x, t) = [v(x) \cdot \nabla + (\nabla \cdot v(x))] P_t(x)$ . Gl. (17.18) mit der singulären Anfangsverteilung  $P(x_0, t_0) = \delta(x - x_0)$  bestimmt eindeutig die Verteilung (17.6) und damit die Verteilung der Zufallskraft (17.3) in der Langevin-Dynamik. Die beiden Formulierungen der Dynamik sind äquivalent.

In der Fokker-Planck-Gleichung beschreibt der Term  $(\partial/\partial x)[v(x, t)P(x, t)]$  die deterministische Drift der Teilchen entlang der durch das Geschwindigkeitsfeld  $v(x, t)$  gegebenen Trajektorien, und der Term  $(D/2)(\partial^2/\partial x^2)P(x, t)$  beschreibt die diffusive Ausbreitung der Teilchen. Beide Terme beschreiben also die Bewegung von Teilchen, nicht aber ihre Erzeugung oder Vernichtung. Daher gilt für die Dichte  $P(x, t)$  ein lokaler Erhaltungssatz: die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit ist die Divergenz eines Wahrscheinlichkeitsstromes,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \nabla \cdot \mathbf{J}(x, t) \quad (17.19)$$

mit

$$\mathbf{J}(x, t) = \left[ \frac{D}{2} \nabla - v(x, t) \right] P(x, t). \quad (17.20)$$

Daraus folgt (bei entsprechenden Randbedingungen) der globale Erhaltungssatz

$$\frac{d}{dt} \int dx P(x, t) = \int dx \nabla \cdot \mathbf{J}(x, t) = 0, \quad (17.21)$$

konsistent mit der Interpretation der Verteilung als normierte Wahrscheinlichkeitsdichte,

$$\int dx P(x, t) = 1. \quad (17.22)$$

Ein Vorteil der Darstellung der Dynamik durch eine Differentialgleichung ist, dass sie sich leicht auf eine Verteilung  $P(x, t)$  verallgemeinert, die aus einer Anfangsverteilung  $P_0(x)$  zum Zeitpunkt  $t_0$  hervorgeht. Da die Dynamik linear in  $P$  ist, lässt sich  $P(x, t)$  als Superposition von Lösungen  $P_{t,t_0}(x|x_0)$  mit festem Anfangspunkt  $x_0$  schreiben,

$$P(x, t) = \int dx_0 P_{t,t_0}(x|x_0) P_0(x_0) \quad (17.23)$$

und diese Verteilung ist ebenfalls eine Lösung der Fokker-Planck-Gleichung (17.18).

**Pfadintegral.** Eine weitere äquivalente Formulierung der stochastischen Dynamik erhalten wir aus der Verbundverteilung (17.12) über ein endliches Zeitintervall. Eine Realisierung

dieses Prozesses im Intervall  $(t_0, t)$  ist durch eine Folge  $(\eta_1, \dots, \eta_n)$  von Werten der Zufallskraft gegeben. Jede Realisierung bestimmt gemäss Gl. (17.11) umkehrbar eindeutig eine Folge der Positionen

$$\underline{x} \equiv (x_0, \dots, x_i, \dots, x_n \equiv x), \quad (17.24)$$

die das Teilchen zu den Zeiten

$$t_0, \dots, t_i = t_0 + i\tau, \dots, t_n \equiv t \quad (17.25)$$

durchläuft, wobei der erste Punkt durch die Anfangsbedingung  $x(t_0) = x_0$  festgelegt ist. Wir nennen jede solche Folge von Positionen eine (diskrete) Trajektorie des Teilchens. Wir gehen nun analog zu der Substitution (17.5) vor: Wir lösen (17.11) nach den Variablen  $\eta_i$  auf,

$$\eta_i = \frac{x_i - x_{i-1}}{\tau} - v(x_{i-1}, t_{i-1}) \quad (i = 1, \dots, n), \quad (17.26)$$

und setzen diese Ausdrücke in die Verteilung (17.12) ein. Damit erhalten wir die bedingte Wahrscheinlichkeit einer Trajektorie  $\underline{x}$  für gegebenen Anfangspunkt  $x_0$ ,

$$\begin{aligned} G_{t,t_0}(\underline{x}) &\equiv P_{t,t_0}(x_1, \dots, x_n | x_0) \\ &= \left( \frac{1}{2\pi D\tau} \right)^{n/2} \exp \left[ -\tau \sum_{i=1}^n \frac{1}{2D} \left( \frac{x_i - x_{i-1}}{\tau} - v(x_{i-1}, t_{i-1}) \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (17.27)$$

mit  $\tau = (t - t_0)/n$ . Mit der Definition (17.14) einer stückweise konstanten Geschwindigkeit  $\dot{x}(t)$  und der Normierungskonstanten  $Z \equiv (2\pi D\tau)^{n/2}$  erhält der Ausdruck (17.27) die Form

$$G_{t,t_0}(\underline{x}) = \frac{1}{Z} \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right]. \quad (17.28)$$

Dabei überträgt sich die Selbstkonsistenz der Langevin-Dynamik unmittelbar: die Wahrscheinlichkeit einer Trajektorie ist asymptotisch unabhängig von der Wahl des Basisintervalls  $\tau$ . Ähnlich wie bei der Langevin-Gleichung ist die ‘‘Kontinuums’’-Form des Exponenten in (17.28) nur eine kompakte Schreibweise für die diskrete Summe in (17.27). In dieser Form ist das Gewicht jeder Trajektorie gleich dem Exponential des Integrals  $\int_{t_0}^t dt' (1/2D)(\dot{x} - v)^2$ , das wie in der klassischen Mechanik als Wirkung bezeichnet wird. Damit hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung über Trajektorien für einen stochastischen Prozess eine formale Ähnlichkeit zur Boltzmann-Verteilung über Zustände im Gleichgewicht,  $P_{\text{eq}}(x)$ .

Die Verbundwahrscheinlichkeit einer Trajektorie  $\underline{x}$  ist das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit des Anfangspunkts und der bedingten Wahrscheinlichkeit (17.28),

$$\begin{aligned} P_{t,t_0}(\underline{x}) &= G_{t,t_0}(\underline{x})P_0(x_0) \\ &= \frac{1}{Z} P_0(x_0) \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp \left[ -\Sigma(x_0, t_0) - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right] \end{aligned} \quad (17.29)$$

mit der zusätzlichen Definition

$$\Sigma(x, t) = -\log P(x, t). \quad (17.30)$$

Das Gewicht jeder Trajektorie ist also im Exponenten um den Term  $\Sigma(x_0, t_0) = -\log P_0(x_0)$  ergänzt, der die Anfangsverteilung beschreibt. Die Grösse  $\Sigma(x, t)$  führt zu einer Erweiterung des Entropiebegriffes, die wir im übernächsten Kapitel einführen werden.

Die durch (17.29) definierte Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{t,t_0}(\underline{x})$  über Trajektorien nimmt eine zentrale Rolle in der Nichtgleichgewichts-Theorie stochastischer Prozesse ein. Sie bestimmt den Erwartungswert einer entlang jeder Trajektorie definierten Observablen  $A(\underline{x})$ ,

$$\langle A \rangle_{t,t_0} \equiv \int d\underline{x} A(\underline{x}) P_{t,t_0}(\underline{x}) \quad (17.31)$$

mit der Abkürzung

$$d\underline{x} \equiv \frac{dx_0 dx_1 \dots dx_{n-1} dx_n}{Z}. \quad (17.32)$$

Insbesondere erhalten wir die (Marginal-) Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $x$  zu finden, durch Integration der Verteilung (17.29) über alle Trajektorien  $\underline{x}$  mit Endpunkt  $x(t) \equiv x_n = x$ . Zunächst ergibt sich für Prozesse mit einem festen Anfangspunkt  $x(t_0) = x_0$  die Verteilung  $P(x, t)$  des Endpunkts durch Integration über alle intermediären Positionen  $x_1, \dots, x_{n-1}$ ,

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \frac{1}{Z} \int dx_1 \dots dx_{n-1} P_{t,t_0}(\underline{x}) \\ &= \int d\underline{x} \delta(x_0 - x(t_0)) \delta(x - x(t)) \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right] \\ &\equiv \int_{x_0}^x d\underline{x} \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right]. \end{aligned} \quad (17.33)$$

Die wahrscheinlichste Trajektorie (und damit der wahrscheinlichste Endpunkt  $x$ ) ist durch Minimierung der Wirkung  $\int_{t_0}^t dt' (1/2D)(\dot{x} - v)^2$  gegeben<sup>9</sup>. Diese Trajektorie ist Lösung der deterministischen Bewegungsgleichung  $\dot{x}(t) = v(x, t)$ . Andere Trajektorien werden durch Zufallskräfte erzeugt, deren Stärke durch die Diffusionskonstante  $D$  kontrolliert wird. Für Trajektorien mit einer Verteilung  $P_0(x_0)$  von Anfangspunkten erhalten wir entsprechend

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \int dx_0 P_0(x_0) \int_{x_0}^x d\underline{x} \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right] \\ &= \int_{x_0}^x d\underline{x} \exp \left[ -\Sigma(x(t_0), t_0) - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t'), t'))^2 \right]. \end{aligned} \quad (17.34)$$

Integration über die Endpunkte der Trajektorien liefert schliesslich wieder die korrekte Normierung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung,

$$\int d\underline{x} P_{t,t_0}(\underline{x}) = \int dx P(x, t) = 1. \quad (17.35)$$

Wir fassen zusammen: Das Pfadintegral liefert eine explizite Darstellung der stochastischen Dynamik über endliche Zeitintervalle  $(t_0, t)$ . Kern der Darstellung ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung über Trajektorien,  $P_{t,t_0}(\underline{x})$ . Die Wahrscheinlichkeit einer Trajektorie ist das Exponential ihrer Wirkung multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ihres Anfangspunkts. Die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit eines Zustands,  $P(x, t)$ , ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Trajektorien, die am Punkt  $(x, t)$  enden.

Die drei äquivalenten Darstellungen stochastischer Prozesse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Darstellung	Bild	Grundgleichung
<b>Langevin</b>	individuelle Realisierung kurzes Zeitintervall	$\dot{x}(t) = v(x, t) + \eta(t),$ $\langle \eta(t) \rangle = 0, \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = D\delta(t - t')$
<b>Fokker-Planck</b>	Verteilung von Realisierungen kurzes Zeitintervall	$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \left[ \frac{D}{2} \nabla^2 - \nabla \cdot v(x, t) \right] P(x, t)$
<b>Pfadintegral</b>	Verteilung von Realisierungen endliches Zeitintervall	$P(x, t) = \int_{x_0}^x d\underline{x} \exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x} - v)^2 \right]$

<sup>9</sup>Ein wichtiger Unterschied zur klassischen Mechanik liegt in den Randbedingungen. Bei der Minimierung der Wirkung wird hier der Anfangspunkt festgehalten und über den Endpunkt variiert, denn die Bewegungsgleichung  $\dot{x}(t) = v(x, t)$  ist von erster Ordnung in der Zeit und ihre Lösung ist durch die Anfangsbedingung  $x(t_0) = x_0$  eindeutig bestimmt. In der klassischen Mechanik werden dagegen Anfangs- und Endpunkt festgehalten, denn die Lagrange-Bewegungsgleichungen sind von zweiter Ordnung und benötigen daher zwei Randbedingungen.

## 18 Beispiele diffusiver Prozesse

Die folgenden Beispiele zeigen die vielseitige Anwendbarkeit des im vorigen Kapitel entwickelten stochastischen Kalküls. Diese geht weit über klassische Diffusion hinaus und umfasst verallgemeinerte diffusive Prozesse, zum Beispiel im Phasenraum, sowie stochastische Prozesse in Systemen ausserhalb der Physik.

Der Einfachheit halber beschränken wir uns zunächst auf Diffusionsprozesse mit einem zeitunabhängigen Geschwindigkeitsfeld  $v(x)$ . Insbesondere betrachten wir eine wichtige Klasse solcher Prozesse, bei denen  $v(x)$  proportional zum Gradienten eines skalaren Potentials ist,

$$v(x) = -\Gamma \nabla H(x) \quad (18.1)$$

mit einer Konstanten  $\Gamma > 0$ . Einen solchen Prozess bezeichnen wir kurz als Diffusion im Potential  $H(x)$ . Wenn wir  $x$  mit der Koordinate eines Teilchens und  $H(x)$  mit der Energie des Teilchens identifizieren, so beschreibt das Geschwindigkeitsfeld (18.1) eine dissipative Bewegung. Diese Bewegung führt zu einem Energieverlust des Teilchens pro Zeiteinheit,

$$\dot{Q}(t) = \mathbf{v}(x) \cdot \nabla H(x) = -\Gamma [H(x)]^2 < 0. \quad (18.2)$$

Daher heisst  $\Gamma$  die Dissipationskonstante des Prozesses.

**Brownsche Bewegung.** Das einfachste Beispiel ist die diffusive Bewegung eines Brownschen Teilchens in einem Vielteilchen-“Bad” gegebener Temperatur. Die Stochastizität dieses Prozesses entsteht durch die Wechselwirkung dieses Teilchens mit den umgebenden Teilchen des Bades, deren mikroskopische Freiheitsgrade wir nicht kontrollieren. Wir beschreiben die Bewegung des Teilchens auf genügend grossen Zeitskalen: pro Zeitintervall  $\tau$  erfährt das Teilchen so viele Stösse mit den Teilchen des Bades, dass sein Impuls im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Damit reduziert sich die Dynamik auf die Bewegung der Position  $\mathbf{r}(t)$  des Teilchens. Wir nehmen zunächst an, dass die Teilchen einem zeitunabhängigen Potential  $V(\mathbf{r})$  unterworfen sind. Zusammen mit der Bad-Wechselwirkung erzeugt dieses Potential eine überdämpfte, dissipative Bewegung, so dass die mittlere Geschwindigkeit der Teilchens proportional zu der am Ort  $\mathbf{r}$  wirkenden Kraft ist. Wir beschreiben diese Bewegung durch das deterministische Geschwindigkeitsfeld

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = -\Gamma \nabla V(\mathbf{r}) \quad (18.3)$$

mit der Dissipationskonstanten  $\Gamma > 0$ . Die Bewegung erzeugt einen Verlust an potentieller Energie des Teilchens pro Zeiteinheit,  $\dot{Q} = \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot \nabla V(\mathbf{r}) = -\Gamma (\nabla V(\mathbf{r}))^2$ . Diese Energie wird als Wärme an die Bad-Teilchen abgegeben; das Bad ist also das Wärmereservoir des

Systems. Darüber hinaus erzeugen die Stösse mit den Bad-Teilchen eine Zufallskraft, deren Stärke wir durch die Diffusionskonstante  $D$  beschreiben. Damit erhalten wir eine Fokker-Planck-Gleichung für die Ortsverteilung des Brownschen Teilchens,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) = \frac{D}{2} \nabla^2 P(\mathbf{r}, t) - \nabla [\mathbf{v}(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}, t)], \quad (18.4)$$

bzw. eine dazu äquivalente Langevin- oder Pfadintegral-Gleichung. In dieser Dynamik führen Diffusion und Dissipation zu Energieaustausch zwischen Teilchen und Wärmebad. Wir werden im folgenden Kapitel sehen, dass daraus eine Beziehung zwischen den Konstanten  $\Gamma$ ,  $D$  und der Temperatur des Bades entsteht.

**Rayleigh-Gleichung.** Wir können die Dynamik des Brownschen Teilchen auch auf kürzeren Zeitskalen betrachten und mit dem gleichen Formalismus die Relaxation des Impulses  $\mathbf{p}(t)$  ins Gleichgewicht beschreiben. Das folgende Modell beschreibt Stösse des Teilchens mit den umgebenden Teilchen des Bades. Wir nehmen an, dass diese eine wesentlich kleinere Masse als das Brownsche Teilchen haben. Dann erzeugt jeder Stoss eine kleine, stochastische Änderung des Teilchenimpulses. In diesem Fall erhalten wir einen Dissipationsterm

$$\mathbf{v}(\mathbf{p}) = -\tilde{\Gamma} \nabla H_{\text{kin}}(\mathbf{p}) = -\frac{\tilde{\Gamma}}{m} \mathbf{p}, \quad (18.5)$$

der durch die kinetische Energie  $H_{\text{kin}}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m)$  bestimmt wird, sowie einen Diffusionsterm für die gleiche Variable  $\mathbf{p}$ . Wir nehmen weiter an, dass das Teilchen frei von äusseren Kräften ist, d.h. das Ortsraum-Potential  $V(\mathbf{r})$  ist konstant. Die resultierende Fokker-Planck-Gleichung für die Impulsverteilung,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{p}, t) = \frac{\tilde{D}}{2} \nabla^2 P(\mathbf{p}, t) - \nabla [\mathbf{v}(\mathbf{p}) P(\mathbf{p}, t)], \quad (18.6)$$

ist auch als Rayleigh-Gleichung bekannt.

**Boltzmann-Gleichung.** In ähnlicher Weise können wir auch die verbundene Dynamik von Ort und Impuls in einem Vielteilchen-System betrachten. Die zeitliche Änderung der Verbundverteilung  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  für Ort und Impuls eines dieser Teilchen lässt sich durch die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left[ \frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \dot{P}_{\text{stoss}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (18.7)$$

beschreiben. Der erste Term enthält das deterministische, nicht-dissipative Geschwindigkeitsfeld  $v(x) = (-dV(\mathbf{r})/d\mathbf{r}, \mathbf{p}/m)$  im Phasenraum, das durch die Hamiltonschen Gleichungen

für ein einzelnes Teilchen in einem äusseren Potential  $V(\mathbf{r})$  bestimmt ist (siehe Kapitel [16](#)). Der sogenannte Stossterm

$$\dot{P}_{\text{stoss}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \int [w(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{p}, \mathbf{p}')P(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{r}, \mathbf{q}', t) - w(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{q}')P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}, \mathbf{p}', t)] d\mathbf{q}d\mathbf{q}'d\mathbf{p}' \quad (18.8)$$

ist die Änderungsrate der Verteilung  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  durch Kollisionen der Teilchen. Dabei findet der Prozess  $\mathbf{q}, \mathbf{q}' \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}'$  mit einer differentiellen Rate  $w(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{p}, \mathbf{p}')$  statt; in einem abgeschlossenen System erhält diese Dynamik die Gesamtenergie des Systems. Die Bilanz des Stossprozesses auf der rechten Seite enthält die Verbundverteilung für Paare von Teilchen,  $P(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{r}', \mathbf{q}', t)$ , ausgewertet an einem Kollisionspunkt  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ . Eine geschlossene Form der Boltzmann-Gleichung [\(18.7\)](#) erreichen wir, indem wir diese Paarverteilung als ein Produkt von Einteilchen-Verteilungen approximieren,

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{r}, \mathbf{q}', t) = P(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t) P(\mathbf{r}, \mathbf{q}', t); \quad (18.9)$$

dies ist die sogenannte Annahme von molekularem Chaos. Auf den ersten Blick sieht die Boltzmann-Gleichung anders aus als die zuvor diskutierten Fokker-Planck-Gleichungen. Sie beschreibt ein abgeschlossenes System und beruht nicht auf einer Aufteilung in beobachtete Teilchen und ein umgebendes Bad; sie enthält damit weder ein dissipatives Geschwindigkeitsfeld noch einen Diffusionsterm. Wie eine genaue Analyse der Boltzmann-Gleichung zeigt, steckt die Stochastizität der Dynamik implizit im Stossterm. Die Annahme von molekularem Chaos führt zu dissipativem Verhalten und erzeugt lokal Entropie, indem sie Information über die Korrelationen im System vernichtet. Damit wird die Shannon-Entropie der Verteilung  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  eine monoton wachsende Funktion der Zeit. Dies ist das berühmte Boltzmannsche  $H$ -Theorem<sup>10</sup> (wobei der Buchstabe  $H$  hier die Entropie bezeichnet).

**Kramers-Gleichung.** Eine einfachere Form der Dynamik im Phasenraum erhalten wir, indem wir den Stossterm [\(18.8\)](#) der Boltzmann-Gleichung durch die explizit dissipative Impuls-Dynamik der Rayleigh-Gleichung [\(18.6\)](#) ersetzen. Dies liefert die sogenannte Kramers-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\tilde{D}}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{p}^2} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( \frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} + \frac{\tilde{\Gamma}}{m} \mathbf{p} \right) - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (18.10)$$

Für genügend glatte Potentiale und auf genügend grossen Zeitskalen wird aus dieser Dynamik eine Diffusion im Ortsraum, die durch die Fokker-Planck-Gleichung [\(18.4\)](#) beschrieben wird.

<sup>10</sup>Eine kompakte Herleitung findet sich z.B. in M. Kardar, *Statistical Mechanics of Particles*, Cambridge University Press.

**Kimura-Gleichung.** Die statistische Mechanik diffusiver Prozesse ist keineswegs auf physikalische Phänomene beschränkt. Die Kimura-Gleichung ist ein klassisches Beispiel aus der Evolutionstheorie. Wir betrachten eine Population von  $N$  Individuen, die sich in einem vererbbaaren Merkmal unterscheiden: ein Anteil  $x = N_A/N$  ist vom Typ A und ein Anteil  $1 - x = (N - N_A)/N$  vom Typ B (d.h.  $0 \leq x \leq 1$ ). Ein solches Merkmal ist zum Beispiel der Buchstabe an einer bestimmten Stelle des Genoms. Reproduktion ist ein stochastischer Prozess, wir können die Anzahl der Nachkommen eines Individuums etwa durch eine Poisson-verteilte Zufallsvariable mit Erwartungswert 1 beschreiben. Dieser Prozess erzeugt für  $N \gg 1$  in jeder Generation eine kleine, stochastische Änderung der relativen Häufigkeit (Frequenz) von Typ A. Wir beschreiben diese Dynamik durch die Langevin-Gleichung

$$\dot{x}(t) = \eta(t) \quad \text{mit } \langle \eta(t) \rangle = 0 \text{ und } \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \frac{x(1-x)}{N} \delta(t-t'). \quad (18.11)$$

Die zugehörige Fokker-Planck-Gleichung<sup>11</sup> für die Frequenzverteilung  $P(x, t)$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{1}{2N} \nabla^2 [x(1-x) P(x, t)], \quad (18.12)$$

ist die Kimura-Gleichung; sie beschreibt die Evolution vererbbarer Merkmale über viele Generationen. Weitere evolutionäre Kräfte wie Mutationen und Fitness lassen sich leicht in dieses Modell einbeziehen. Durch Auszählen von Frequenzen aus Genomsequenzen einer Population erhalten wir heute quantitative Abschätzungen von Frequenzverteilungen und können daraus wichtige Rückschlüsse auf die evolutionäre Dynamik des Genoms gewinnen.

In diesem Kapitel haben wir Diffusion in Systemen betrachtet, in denen das deterministische Geschwindigkeits-Feld  $v(x)$  der Gradient eines zeitlich konstanten skalaren Potentials ist. Unsere Beschreibung ist aber ebenso auf genuine Nichtgleichgewichts-Dynamik anwendbar, in denen  $v$  der Gradient eines zeitabhängigen Potentials ist oder sich überhaupt nicht als Gradient einer skalaren Funktion schreiben lässt. Eigenschaften der stochastischen Dynamik im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewicht sind das Thema des nächsten und übernächsten Kapitels.

**Aufgabe 18.1: Synthese eines Homopolymers.** Here we consider the non-equilibrium dynamics of a polymer chain in contact with solution of monomers (cf. problem ?? for the equilibrium statistics). A monomer has energy  $\epsilon_0$  in solution and energy  $\epsilon_b < \epsilon_0$  if bound in the polymer chain. We now consider this system at a constant density  $\rho_m$  of the monomers in solution, which we control in the experimental setup. The polymer chain has a time-dependent length  $L(t)$ , which changes

<sup>11</sup>Da die Diffusionskonstante  $D$  dieses Prozesses von der Koordinate  $x$  abhängt, wird die Ordnung der Terme in der Fokker-Planck-Gleichung wichtig. Eine genauere Betrachtung der Dynamik zeigt, dass die Kimura-Gleichung vom sogenannten Itô-Typ ist, d.h. der Term  $x(1-x)$  steht hinter dem Term  $\nabla^2$ .

by adsorption and desorption of single monomers. These stochastic processes take place with rates  $k_+ = (\rho_m/\rho_0) k_0$  and  $k_- = \exp[\beta(\epsilon_b - \epsilon_0)] k_0$ , where  $\rho_0$  and  $k_0$  are constants and  $\beta^{-1}$  is the temperature of the system. (a) Show that these rates satisfy the relation  $k_+/k_- = \exp[-\beta(g_b - g_0)]$ , where  $g_b$  and  $g_0$  are the free energies per monomer bound in the chain and in solution, respectively. Find the equilibrium density  $\rho_{\text{eq}}$  for which the polymer is in thermodynamic equilibrium and describe what happens in the non-equilibrium regimes  $\rho > \rho_{\text{eq}}$  and  $\rho < \rho_{\text{eq}}$ . (b) Show that the length dynamics of the polymer can be described approximately by a continuum diffusion equation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(L, t) = \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial L^2} P(L, t) - v \frac{\partial}{\partial L} P(L, t) \quad (18.13)$$

and find the diffusion constant  $D$  and the drift constant  $v$ . Given the polymer has length  $L_0$  at an initial time  $t_0$ , obtain the length distribution at later times,  $G_{t,t_0}(L|L_0)$ , in the diffusion approximation. Characterize the time scales  $\tau = t - t_0$  for which this approximation is valid.

## 19 Stationäre Zustände und Gleichgewicht

In diesem Kapitel beschreiben wir zeitunabhängige Verteilungen eines diffusiven Prozesses und führen eine wichtige Unterscheidung ein: Gleichgewichts-Zustände haben einen verschwindenden Wahrscheinlichkeitsstrom  $\mathbf{J}$ , stationäre Nichtgleichgewichtszustände dagegen einen endlichen Strom.

**Stationäre Lösungen der Fokker-Planck-Gleichung.** Die diffusive Dynamik (17.18) mit einem zeitunabhängigen Geschwindigkeitsfeld  $v(x)$  kann zu einer stationären, d.h. zeitunabhängigen Verteilung  $P(x)$  führen. Jede solche Verteilung hat nach Gl. (17.19) einen divergenzfreien Wahrscheinlichkeitsstrom,

$$\frac{\partial P(x)}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{J}(x) = 0. \quad (19.1)$$

Wir nennen  $P(x)$  eine *Gleichgewichtsverteilung*, wenn dieser Strom überall verschwindet<sup>12</sup>. Jede Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{eq}}(x)$  ist nach Gl. (17.20) Lösung einer Differentialgleichung erster Ordnung,

$$\left[ \frac{D}{2} \nabla - v(x) \right] P_{\text{eq}}(x) = \mathbf{J}(x) = 0. \quad (19.2)$$

In eindimensionalen Systemen ist die Struktur dieser Lösungen besonders einfach. Jede stationäre Verteilung  $P(x)$  hat einen konstanten Strom  $\mathbf{J}(x) = \mathbf{J}$ . In einem abgeschlossenen System, d.h. auf einem Intervall  $(x_1, x_2)$  mit  $\mathbf{J}(x_1) = \mathbf{J}(x_2) = 0$ , ist daher jeder stationäre Zustand im Gleichgewicht.

**Gleichgewichts-Verteilung.** Eine wichtige Klasse diffusiver Prozesse führt in beliebigen Dimensionen immer auf Gleichgewichts-Zustände mit einer Gibbsverteilung:

■ Eine Fokker-Planck-Gleichung (17.18) mit einem zeitunabhängigen Geschwindigkeitsfeld der Form  $v(x) = -\Gamma \nabla H(x)$  hat eine eindeutige Gleichgewichtsverteilung,

$$P_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x)} \quad (19.3)$$

mit der Konstanten

$$\beta = \frac{2\Gamma}{D}. \quad (19.4)$$

---

<sup>12</sup>Diese Definition des Gleichgewichts ist in der Physik üblich. In der mathematischen Literatur und in vielen ausserphysikalischen Anwendungen bezeichnet man häufig jede stationäre Lösung als Gleichgewicht, was zu vielen Missverständnissen Anlass gibt.

Der Beweis ergibt sich unmittelbar aus Gl. (19.2):

$$\left[ \frac{D}{2} \nabla - v(x) \right] e^{-\beta H(x)} = \left[ -\frac{\beta D}{2} + \Gamma \right] (\nabla H(x)) e^{-\beta H(x)} = 0. \quad (19.5)$$

Die als Einstein-Relation bekannte Beziehung (19.4) zwischen den Konstanten  $\Gamma$ ,  $D$  und  $\beta$  ist ein weiteres Beispiel einer Fluktuations-Dissipations-Relation. Sie entsteht, da der gleiche stochastische Prozess — in thermischen Systemen die Stöße mit dem Wärmebad — sowohl die dissipative als auch die ungeordnete Bewegung des Teilchens erzeugt. Die Gibbsche Form der Gleichgewichts-Verteilung  $P_{\text{eq}}$  ist bemerkenswert: sie zeigt, dass die lokale Entropieproduktion durch die Zufallskraft (17.1) zu einem stationären Zustand führt, der dem globalen Maximalprinzip (8.14) für die freie Entropie genügt. Wir werden auf die stochastische Dynamik von Entropie und freier Entropie im folgenden Kapitel zurückkommen.

**Zeitspiegelung von Trajektorien.** Wir wollen nun die Bedeutung des Gleichgewichts im Bild stochastischer Trajektorien untersuchen, das wir in Kapitel 17 eingeführt haben. Wir definieren zu jeder Trajektorie  $\underline{x} = (x_0, x_1, \dots, x_n)$  im Zeitintervall  $t_0 < t < t_n = t_0 + n\tau$  die zeitgespiegelte Trajektorie  $\underline{x}^T$ : diese durchläuft zu den Zeiten  $t_0, t_1 = t_1, \dots, t_n$  die Punkte der Trajektorie  $\underline{x}$  in umgekehrter Reihenfolge,

$$\underline{x}^T = (x_n, x_{n-1}, \dots, x_0). \quad (19.6)$$

Mit anderen Worten, wenn wir die Bewegung des Teilchens entlang der Trajektorie  $\underline{x}$  filmen und diesen Film rückwärts laufen lassen, sehen wir die Bewegung entlang der Trajektorie  $\underline{x}^T$ . In Kontinuumsschreibweise sind die Trajektorien  $\underline{x}$  und  $\underline{x}^T$  durch die Beziehungen

$$x^T(t') = x(t_0 + t - t'), \quad \dot{x}^T(t') = -\dot{x}(t_0 + t - t') \quad (19.7)$$

miteinander verknüpft; die Zeitspiegelung von Trajektorien ist in Abbildung 19.1 illustriert. Bei einem Prozess mit einem zeitunabhängigem Geschwindigkeitsfeld  $v(x) = -\Gamma \nabla H(x)$  durchläuft die Trajektorie  $\underline{x}^T$  dem Betrage nach dieselben Potentialgradienten wie die Trajektorie  $\underline{x}$ , aber in umgekehrter Reihenfolge und mit umgekehrtem Vorzeichen:

$$\begin{aligned} dH(t') &= \dot{x}^T(t') \cdot \nabla H(x^T(t')) \\ &= -\dot{x}(t_0 + t - t') \cdot \nabla H(x(t_0 + t - t')) \\ &= -dH(t_0 + t - t'). \end{aligned} \quad (19.8)$$

**Abbildung 19.1: Zeitspiegelung für Prozesse mit zeitunabhängigem Potential .** (a) Trajektorie  $\underline{x}$ . (b) Zeitgespiegelte Trajektorie  $\underline{x}^T$ .

**Detailliertes Gleichgewicht.** Damit können wir die Gleichgewichts-Bedingung  $\mathbf{J} = 0$  auch als Eigenschaft der Verteilung  $P_{t,t_0}(\underline{x})$  über Trajektorien formulieren. Dies führt auf das sogenannte sogenannte *detaillierte Gleichgewicht* (engl. *detailed balance*), eine zentrale Eigenschaft stochastischer Prozesse:

- Für ein System im Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit jeder Trajektorie  $\underline{x}$  gleich der Wahrscheinlichkeit der zeitgespiegelten Trajektorie  $\underline{x}^T$ ,

$$P_{\text{eq}}(\underline{x}) = P_{\text{eq}}(\underline{x}^T). \quad (19.9)$$

Diese Eigenschaft bedeutet, dass ein System im Gleichgewicht zeitumkehrinvariant ist. Das heisst, wir können nicht entscheiden, ob der Film der Bewegung vorwärts oder rückwärts läuft. Die Äquivalenz der Gleichgewichtsbedingungen (19.2) und (19.9) ist intuitiv klar. Der Gesamtstrom des Prozesses entlang jeder Trajektorie ist die Differenz vorwärtslaufender und rückwärtslaufender Teilchen,  $\mathbf{J}(\underline{x}) \sim P(\underline{x}) - P(\underline{x}^T)$ . Aus der Bedingung (19.9) des detaillierten Gleichgewichts folgt daher die Fokker-Planck-Gleichgewichtsbedingung  $\mathbf{J} = 0$ . Ist umgekehrt das detaillierte Gleichgewicht für eine gegebene Trajektorie verletzt, so ist entlang dieser Trajektorie ein Strom  $\mathbf{J}(\underline{x}) \neq 0$  beobachtbar; dieser Strom wechselt bei Zeitumkehr seine Richtung.

Der Beweis von Gl. (19.9) ergibt sich direkt aus den Überlegungen bei der Einführung des Pfadintegrals. Wir schreiben die Wahrscheinlichkeit beider Trajektorien als Produkt aus der Wahrscheinlichkeit des Anfangspunkts und der bedingten Wahrscheinlichkeit für gegebenen Anfangspunkt und benutzen dann Gl. (17.29),

$$\begin{aligned} \frac{P_{t,t_0}(\underline{x}^T)}{P_{t,t_0}(\underline{x})} &= \frac{P_{\text{eq}}(x)}{P_{\text{eq}}(x_0)} \frac{G_{t,t_0}(\underline{x}^T)}{G_{t,t_0}(\underline{x})} \\ &= \frac{P_{\text{eq}}(x)}{P_{\text{eq}}(x_0)} \frac{\exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}^T(t') - v(x^T(t')))^2 \right]}{\exp \left[ - \int_{t_0}^t dt' \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t')))^2 \right]}. \end{aligned} \quad (19.10)$$

Die Beziehung (19.7) verknüpft die Wirkungsintegrale der Trajektorien  $\underline{x}$  und  $\underline{x}^T$ , deren Integranden einer einfachen Beziehung genügen,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2D} (\dot{x}^T(t+t_0-t') - v(x^T(t+t_0-t')))^2 - \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t')))^2 \\ &= \frac{1}{2D} (-\dot{x}(t') - v(x(t')))^2 - \frac{1}{2D} (\dot{x}(t') - v(x(t')))^2 \\ &= \frac{2}{D} \dot{x}(t') \cdot v(x(t')). \end{aligned} \quad (19.11)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{P_{t,t_0}(\underline{x}^T)}{P_{t,t_0}(\underline{x})} &= \frac{P_{\text{eq}}(x)}{P_{\text{eq}}(x_0)} \exp \left[ -\frac{2}{D} \int_{t_0}^t dt' \dot{x}(t') \cdot v(x(t')) \right] \\ &= \frac{P_{\text{eq}}(x)}{P_{\text{eq}}(x_0)} \exp \left[ \frac{2\Gamma}{D} \int_{t_0}^t dt' \dot{x}(t') \cdot \nabla H(x(t')) \right] \\ &= \frac{P_{\text{eq}}(x)}{P_{\text{eq}}(x_0)} \exp [\beta(H(x) - H(x_0))] = 1. \end{aligned} \quad (19.12)$$

Diese Herleitung erklärt, wie das detaillierte Gleichgewicht zwischen zeitgespiegelten Trajektorien mit der Boltzmann-Verteilung für Zustände zusammenhängt: bei endlicher Energiedifferenz ist zwar einer der Endpunkte der Trajektorie wahrscheinlicher als der andere,  $P_{\text{eq}}(x) = P_{\text{eq}}(x_0) \exp(-\beta\Delta H)$ , aber dies kompensiert ein inverser Faktor bei den bedingten Wahrscheinlichkeiten,  $G_{t,t_0}(\underline{x}^T) = G_{t,t_0}(\underline{x}) \exp(\beta\Delta H)$ . Diese Eigenschaft von Gleichgewichtszuständen ist in Abb. 19.2(a) illustriert. Im nächsten Kapitel verallgemeinern wir die Rechnung (19.10) - (19.12) auf das Nichtgleichgewicht. Dies ist die Grundlage einer Reihe fundamentaler Aussagen über stochastische Prozesse.

**Stationäres Nichtgleichgewicht.** Die einfachste Klasse von Nichtgleichgewichts-Zuständen hat eine zeitunabhängige Verteilung  $P(x)$  mit endlichem Strom  $\mathbf{J}(x)$ ,

$$\nabla \left[ \frac{D}{2} \nabla - v(x) \right] P(x) = \nabla \cdot \mathbf{J}(x) = 0. \quad (19.13)$$

Ein solcher Zustand ist nicht mehr zeitumkehrinvariant. Wie in Abb. 19.2(b) dargestellt, verläuft bei einem Prozess mit endlichem Strom eine typische Trajektorie vorzugsweise von höheren zu niedrigeren Energien  $H(x)$  und von höheren zu niedrigeren Dichten  $P(x)$ ; dies ergibt sich aus Gl. (17.20) und (18.1). Bei Zeitumkehr dreht sich die Richtung des Stromes um; der zeitgespiegelte Prozess verläuft von niedrigeren zu höheren Energien  $H(x)$  und von

**Abbildung 19.2: Gleichgewichts- und stationäre Nichtgleichgewichts-Zustände eines stochastischen Prozesses.** (a) Gleichgewicht. (b) Stationäres Nichtgleichgewicht in  $d = 1$ . (c) Stationäres Nichtgleichgewicht in  $d > 1$ .

niedrigeren zu höheren Dichten  $P(x)$ . Derartige Trajektorien sind unwahrscheinlich; wir werden dies im nächsten Kapitel quantifizieren. Der zeitgespiegelte Prozess wird daher (meist extrem) selten beobachtet: Beim Rückwärtslaufen des Films merken wir, das etwas nicht stimmt.

Das einfachste Beispiel ist stationäre Diffusion in einem eindimensionalen System der Länge  $L$  unter einer konstanten Kraft  $F = -H'(x)$  und mit periodischen Randbedingungen. Derartige Randbedingungen beschreiben ein offenes System, bei dem der Teilchenzufluss an einem Rand gleich dem Teilchenabfluss am anderen Rand ist. In diesem Fall erhalten wir eine konstante stationäre Verteilung und einen konstanten Strom,

$$P(x) = \frac{1}{L}, \quad J(x) = \frac{\Gamma F}{L}. \quad (19.14)$$

In höherdimensionalen Systemen gibt es auch stationäre Nichtgleichgewichts-Zustände ohne Teilchenfluss in und aus dem System. In derartigen Zuständen verläuft der Strom auf Grund der Bedingung  $\nabla \cdot \mathbf{J}(x) = 0$  entlang geschlossener Bahnen, vergleichbar den Feldlinien eines Magnetfelds. Dabei kann allerdings das Geschwindigkeitsfeld  $v(x)$  nicht mehr der Gradient eines skalaren Potentials sein. Dieser Typ von Nichtgleichgewichts-Lösungen einer Fokker-Planck-Gleichung ist in Fig. 19.2(c) dargestellt.

**Wärme- und Entropieproduktion.** Ist das deterministische Geschwindigkeitsfeld  $v(x)$  proportional zum Gradienten der Energie,  $v(x) = -\Gamma \nabla H(x)$ , so erzeugt der Teilchenstrom einen mittleren Energieverlust pro Zeiteinheit durch Dissipation,

$$\langle \dot{Q} \rangle = \int \mathbf{J}(x) \cdot \nabla H(x) dx. \quad (19.15)$$

In einem thermischen Prozess wird diese Energie als Wärme an das Reservoir abgegeben und erzeugt dort einen mittleren Entropiezuwachs  $\langle \dot{S}_r \rangle = -\beta \langle \dot{Q} \rangle$ . Da die Entropie des Systems,  $S = \mathcal{S}(P)$ , konstant bleibt, ist dies ein Zuwachs der Gesamtentropie  $S_{\text{tot}} = S + S_r$ . Daher produziert jeder stationäre Nichtgleichgewichtsprozess Entropie mit der konstanten Rate

$$\langle \dot{S}_{\text{tot}} \rangle = -\beta \int \mathbf{J}(x) \cdot \nabla H(x) dx. \quad (19.16)$$

Für den eindimensionalen Prozess (19.14) erhalten wir damit eine Entropieproduktion mit Rate  $\langle \dot{S}_{\text{tot}} \rangle = \beta \Gamma F^2 > 0$ .

**Aufgabe 19.1: Diffusion in einem quadratischen Potential: Gleichgewicht.** Gegeben sei ein Diffusionsprozess der Form (18.4) in einer Dimension, wobei das Geschwindigkeitsfeld (18.3) durch das Potential  $V(r) = r^2/2$  bestimmt ist. Bestimmen Sie die Gleichgewichtsverteilung dieses Prozesses und berechnen Sie den Mittelwert  $\mu_{\text{eq}}$  und die Varianz  $\Delta_{\text{eq}}$ .

## 20 Nichtgleichgewicht und Entropietheoreme

In diesem Kapitel betrachten wir die volle Nichtgleichgewichts-Dynamik diffusiver Prozesse mit einem zeitabhängigen Geschwindigkeitsfeld  $v(x, t)$ . Wir erhalten insbesondere eine wichtige Verallgemeinerung des Zweiten Hauptsatzes für stochastische Prozesse.

**Wärme, Arbeit und Energieänderung während eines Prozesses.** Wir betrachten nun eine zeitabhängige Lösung der Fokker-Planck-Gleichung (17.18), die aus einer beliebigen Anfangsverteilung  $P(x, t_0) \equiv P_0(x)$  in eine Verteilung  $P(x, t) \equiv P(x)$  zu einem Zeitpunkt  $t > t_0$  evolviert. Dabei nehmen wir an, dass das Geschwindigkeitsfeld  $v(x, t)$  der Gradient einer explizit zeitabhängigen Hamiltonfunktion ist,

$$v(x, t) = -\Gamma \nabla H(x, t) \quad (20.1)$$

mit einer Dissipationskonstanten  $\Gamma > 0$ . Die Gesamtenergie des Systems und des Wärmereservoirs ist für jede einzelne Realisierung des stochastischen Prozesses erhalten. Die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endpunkt,  $\Delta H(\underline{x}) \equiv H(x, t) - H(x_0, t_0)$ , ist die Summe der vom System aufgenommenen Wärme  $Q(\underline{x})$  und der am System geleisteten Arbeit  $W(\underline{x})$ . Diese Zerlegung können wir differentiell entlang der Trajektorie betrachten. Eine mikroskopische Bewegung  $dx$  des Teilchens erzeugt eine dissipative Energieänderung  $dx \cdot \nabla H(x, t)$ . Diese Energie wird als Wärme vom Reservoir aufgenommen, in Übereinstimmung mit Gl. (18.2). Der gesamte Wärmefluss entlang einer Trajektorie  $\underline{x}$  ist das Integral der dissipativen Bewegung,

$$Q(\underline{x}) = \int dx(t') \cdot \nabla H(x(t'), t') = \int_{t_0}^t dt' \dot{x}(t') \cdot \nabla H(x(t'), t'). \quad (20.2)$$

Die Arbeit am System wird durch die äussere Veränderung einer makroskopischen Koordinate  $X$  während des Prozesses geleistet, und dies erzeugt eine explizite Zeitabhängigkeit der Hamiltonfunktion des Systems. Als Beispiel betrachten wir ein Brownsches Teilchen an einer Feder, die ein harmonisches Potential  $V(x, X) = (\kappa/2)(x - X)^2$  erzeugt. Die Gleichgewichtsposition  $X$  kann durch Zug an der Feder von aussen manipuliert werden. Eine Bewegung  $dX$  verrichtet Arbeit am System, die zu einer Energieänderung  $dX(\partial V/\partial X) = -\kappa dX \cdot (x - X)$  führt. Die gesamte Arbeit entlang einer Trajektorie  $\underline{x}$  ist daher

$$W(\underline{x}) = \int dX(t') \cdot \frac{\partial}{\partial X} H(x(t'), X(t')) = \int_{t_0}^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} H(x(t'), t'). \quad (20.3)$$

Damit können wir die Energieänderung entlang der Trajektorie in der Form

$$\Delta H(\underline{x}) = Q(\underline{x}) + W(\underline{x}) = \int_{t_0}^t dt' \left[ \dot{x}(t') \cdot \nabla + \frac{\partial}{\partial t'} \right] H(x(t'), t') \quad (20.4)$$

schreiben. Für ein einzelnes Brownsches Teilchen liefert Gl. (20.4) eine differentielle Formulierung der Energieerhaltung für beliebige thermodynamische Prozesse. Wir erhalten damit eine erste Lösung des Problems (1.17). Wie sich diese auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden verallgemeinert, ist derzeit noch nicht allgemein klar.

**Wahrscheinlichkeiten von Vorwärts - und Rückwärtsprozess.** Wir verallgemeinern nun die Überlegungen des vorigen Abschnitts: wir vergleichen die Wahrscheinlichkeiten einer Trajektorie  $\underline{x}$  und der zeitgespiegelten Trajektorie  $\underline{x}^T$  für beliebige Anfangsverteilung  $P_0(x_0)$ , Endverteilung  $P(x)$ , und Hamiltonfunktion  $H(x, t)$ . Zunächst präzisieren wir die Bewegungsgleichungen für die zeitgespiegelte Trajektorie: wir betrachten die Trajektorie  $\underline{x}^T$  unter einem stochastischen Prozess im Zeitintervall  $t_0 < t' \leq t$  mit der zeitgespiegelten Hamiltonfunktion

$$H^T(x, t') \equiv H(x, t + t_0 - t'), \quad (20.5)$$

den wir als Rückwärtsprozess bezeichnen. Die gemeinsame Zeitspiegelung von Trajektorie und Dynamik bei einem Prozess mit zeitabhängigem Potential ist in Fig. 20.1 dargestellt. Diese Definition ist intuitiv klar: beim Rückwärtslaufen des Films kehrt sich nicht nur die Trajektorie der Bewegung, sondern auch die explizite Zeitabhängigkeit der Hamiltonfunktion um. Das heisst, die Trajektorie  $\underline{x}^T$  durchläuft unter dem Rückwärtsprozess dem Betrage nach dieselben Potentialgradienten wie die Trajektorie  $\underline{x}$  unter dem Vorwärtsprozess, aber in umgekehrter Reihenfolge und mit umgekehrtem Vorzeichen:

$$\begin{aligned} dH^T(t') &= \left[ \dot{x}^T(t') \cdot \nabla + \frac{\partial}{\partial t'} \right] H^T(x^T(t'), t') \\ &= \left[ -\dot{x}(t + t_0 - t') \cdot \nabla - \frac{\partial}{\partial t'} \right] H(x(t + t_0 - t'), t + t_0 - t') \\ &= -dH(t + t_0 - t'). \end{aligned} \quad (20.6)$$

Diese Beziehung verallgemeinert die Relation (19.8) auf Prozesse mit zeitabhängigem Potential. Die Energieänderung des Rückwärtsprozesses können wir wie in Gl. (20.4) in Arbeit und Wärme zerlegen:  $\Delta H^T(\underline{x}^T) = Q^T(\underline{x}^T) + W^T(\underline{x}^T)$ . Alle diese Grössen sind unter Zeitspiegelung ungerade Funktionen,

$$\Delta H^T(\underline{x}^T) = -\Delta H(\underline{x}), \quad Q^T(\underline{x}^T) = -Q(\underline{x}), \quad W^T(\underline{x}^T) = -W(\underline{x}). \quad (20.7)$$

Wir leiten nun eine Beziehung zwischen der Wahrscheinlichkeit der Trajektorie  $\underline{x}^T$  unter dem Rückwärtsprozess,

$$P_{t,t_0}^T(\underline{x}^T) = P(x) G_{t,t_0}^T(\underline{x}^T), \quad (20.8)$$

**Abbildung 20.1: Zeitspiegelung für Prozesse mit zeitabhängigem Potential .** (a) Trajektorie  $\underline{x}$  im Potential  $H(x, t')$  Vorwärtsprozesses. (b) Zeitgespiegelte-Trajektorie  $\underline{x}^T$  im Potential  $H^T(x, t')$  des Rückwärtsprozesses.

und der Wahrscheinlichkeit  $P_{t,t_0}(\underline{x}) = P_0(x_0) G_{t,t_0}(\underline{x})$  der Trajektorie  $\underline{x}$  unter dem Vorwärtsprozess her. Die Rechnung ist weitgehend analog zu (19.10) - (19.12):

$$\begin{aligned} \frac{P_{t,t_0}^T(\underline{x}^T)}{P_{t,t_0}(\underline{x})} &= \frac{P(x)}{P_0(x_0)} \frac{G_{t,t_0}^T(\underline{x}^T)}{G_{t,t_0}(\underline{x})} \\ &= \frac{P(x)}{P_0(x_0)} \exp \left[ \frac{2\Gamma}{D} \int_{t_0}^t dt' \dot{x}(t') \cdot \nabla H(x(t'), t') \right] \\ &= \frac{P(x)}{P_0(x_0)} \exp[\beta Q(\underline{x})], \end{aligned} \quad (20.9)$$

Wie die letzte Umformung gemäss Gl. (20.2) zeigt, enthält diese Beziehung den Wärmetransport  $Q(\underline{x})$  des Vorwärtsprozesses. Die thermodynamische Prozessgrösse Wärme hat also eine zentrale Bedeutung für das probabilistische Kalkül diffusiver Prozesse.

**Lokale Entropie.** Eine elegante Interpretation der Beziehung (20.9) ergibt sich, wenn wir das bereits in (17.30) eingeführte Gewicht  $\Sigma(x, t) = -\log P(x, t)$  verwenden. Dieses Gewicht, das man auch als *lokale Entropie* am Punkt  $(x, t)$  bezeichnet, hat eine einfache informationstheoretische Interpretation. Wenn wir für einen stochastischen Prozess mit Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x', t)$  zum Zeitpunkt  $t$  den Zustand  $x$  messen, “kollabiert” diese auf eine neue Verteilung

$$P_{x,\epsilon}(x') = \frac{1}{Z_\epsilon} \exp \left[ -\frac{(x - x')^2}{2\epsilon^2} \right], \quad (20.10)$$

deren Breite durch die Messunschärfe  $\epsilon$  bestimmt ist. Aus der Messung resultiert ein Informationsgewinn

$$\begin{aligned} H(P_{x,\epsilon}|P(t)) &= \int dx' P_{x,\epsilon}(x') \log \frac{P_{x,\epsilon}(x')}{P(x',t)} \\ &= \Sigma(x,t) + \log \epsilon^{-1} + \dots, \end{aligned} \quad (20.11)$$

der für kleine Werte von  $\epsilon$  bis auf die eine Konstante gleich der lokalen Entropie  $\Sigma(x,t)$  ist. Der mittlere Informationsgewinn einer Reihe unabhängiger Messungen ergibt bis auf die gleiche Konstante die Shannon-Entropie der Verteilung  $P(t)$ ,

$$\langle \Sigma \rangle(t) = - \int dx P(x,t) \log P(x,t) = \mathcal{S}(P(t)). \quad (20.12)$$

Das heisst, wenn ein diffusiver Prozess zu einer Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilung führt, dann werden typische Werte  $P(x,t)$  kleiner und damit typische Werte der lokalen Entropie  $\Sigma(x,t)$  bzw. des Informationsgewinns  $H(P_{x,\epsilon}|P(t))$  grösser. Die Definition der lokalen Entropie ist eine Erweiterung des informationstheoretischen Entropiebegriffes, die aus einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x)$  eine Verteilung  $\mathcal{P}(\Sigma)$  der lokalen Entropie liefert. Diese Verteilung hat als Mittelwert die bekannte Shannon-Entropie  $\mathcal{S}(P)$ ; darüber hinaus beschreibt sie die Fluktuationen der lokalen Observablen  $\Sigma(x)$ . Lokale und globale Entropie einer Verteilung  $P(x)$  lassen sich konsistent als Informationsgewinn durch Messungen interpretieren.

**Zeitspiegelung und Entropie.** Die Definition (17.30) ordnet jeder Trajektorie  $\underline{x}$  eine Differenz in lokaler Entropie zwischen Anfangs- und Endpunkt zu,

$$\begin{aligned} \Delta \Sigma(\underline{x}) &\equiv \Sigma(x,t) - \Sigma(x_0,t_0) \\ &= -\log P(x) + \log P_0(x). \end{aligned} \quad (20.13)$$

Wir nehmen ferner an, das das System an ein Wärmereservoir gekoppelt ist und damit die abgegebene reduzierte Wärme gleich der Entropiezunahme des Reservoirs ist,

$$-\beta Q(\underline{x}) = \Delta S_r(\underline{x}). \quad (20.14)$$

Die Summe der Entropiedifferenzen (20.13) und (20.14) definiert die Änderung der Gesamtentropie durch den Prozess entlang der Trajektorie  $\underline{x}$ ,

$$\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) \equiv \Delta S_r(\underline{x}) + \Delta \Sigma(\underline{x}), \quad (20.15)$$

Damit nimmt die Beziehung (20.9) zwischen den Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Vorwärts- und Rückwärtsprozess eine einfache Form an:

$$P_{t,t_0}^T(\underline{x}^T) = P_{t,t_0}(\underline{x}) \exp[-\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x})]. \quad (20.16)$$

Diese Relation ordnet die zentrale thermodynamische Grösse der Entropie in das probabilistische Kalkül der Trajektorien ein und ist die Grundlage der im folgenden diskutierten Entropietheoreme. Sie beschreibt ein “detailliertes Nicht-Gleichgewicht”, d.h. eine Verallgemeinerung des detaillierten Gleichgewichts (19.9) auf allgemeine Nichtgleichgewichtsprozesse. Im Spezialfall einer zeitunabhängigen Hamiltonfunktion gilt nach Gl. (20.2)

$$\Delta S_r(x) = -\beta Q(x) = -\beta \Delta H(x). \quad (20.17)$$

Im Gleichgewicht gilt zusätzlich

$$\Delta \Sigma(x) = \beta \Delta H(x); \quad (20.18)$$

damit ist die Gesamtentropie entlang jeder Trajektorie erhalten,  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) \equiv 0$ , und Gl. (20.16) reduziert sich auf Gl. (19.9). Im allgemeinen Fall ist die Änderung der Gesamtentropie  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x})$  ein Mass für die Abweichung vom Gleichgewicht entlang jeder Trajektorie.

**Entropietheorem für stochastische Prozesse.** Das folgende Theorem ist eine wichtige allgemeine Identität für stochastische Prozesse:

■ Für einen stochastischen Prozess in einem abgeschlossenen System hat das Exponential der totalen Entropie den Erwartungswert eins,

$$\langle \exp[-\Delta S_{\text{tot}}] \rangle_{t,t_0} = 1. \quad (20.19)$$

Dabei ist der Erwartungswert über alle Trajektorien des Prozesses durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{t,t_0}(\underline{x})$  bestimmt; derartige Erwartungswerte haben wir bereits in Gl. (17.31) definiert. Zum Beweis genügt es daher, die Beziehung (20.16) über das Ensemble der Trajektorien zu integrieren,

$$\langle \exp[-\Delta S_{\text{tot}}] \rangle_{t,t_0} \equiv \int d\underline{x} P_{t,t_0}(\underline{x}) \exp[-\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x})] = \int d\underline{x}^T P_{t,t_0}^T(\underline{x}^T) = 1, \quad (20.20)$$

wodurch sich die Identität (20.19) auf die korrekte Normierung (17.35) des Rückwärtsprozesses reduziert. Das Mass (17.32) ist dabei zeitumkehrinvariant,  $d\underline{x} = d\underline{x}^T$ . In der Literatur ist diese Identität unter dem Namen integriertes Fluktuationstheorem bekannt.

Das Entropietheorem liefert die gesuchte Verallgemeinerung des Zweiten Hauptsatzes für stochastische Prozesse — interessanterweise in der Form einer Gleichung statt einer Ungleichung. Die Bedeutung des Theorems erschliesst sich aus seinen beiden wichtigsten Konsequenzen:

- Für einen stochastischen Prozess in einem abgeschlossenen System ist die totale Shannon-Entropie  $\mathcal{S}_{\text{tot}}(t) \equiv \langle S_{\text{tot}}(t) \rangle = \mathcal{S}(P(t)) + \mathcal{S}_r(t)$  eine monoton wachsende Funktion der Zeit.

Dieses Korollar erhalten wir durch Anwendung der Jensen-Ungleichung auf die Identität (20.19), wonach

$$\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle_{t,t_0} \geq 0 \quad (20.21)$$

für beliebige Zeitintervalle gilt. Es beschreibt das Verhalten der Shannon-Entropie aus System und Reservoir, wobei die Entropie des Systems nach Gl. (20.12) der Erwartungswert der lokalen Entropie im stochastischen Ensemble des Prozesses ist. Gl. (20.21) ist konsistent mit dem Gleichgewichts-Entropietheorem (10.4) für mesoskopische Systeme. Danach ist für jeden thermodynamischen Prozess in einem abgeschlossenen System, der im ungehemmten Gleichgewicht endet, die Gesamtentropie dieses Endzustands grösser als die des Anfangszustands. Für stochastische Prozesse können wir mehr zeigen: die Shannon-Gesamtentropie  $\mathcal{S}_{\text{tot}}(t)$  wächst in jedem Zeitintervall des Prozesses kontinuierlich an, egal ob Anfangs- und Endzustand des Systems Gleichgewichtszustände sind.

- Es gibt Prozessrealisierungen, bei denen die Gesamtentropie des Systems abnimmt.

Denn wäre  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$  in jeder Realisierung, so müsste  $\langle \exp[-\Delta S_{\text{tot}}] \rangle_{t,t_0} < 1$  gelten, im Widerspruch zum Entropietheorem (20.19). In mesoskopischen Systemen gilt also eine probabilistische Form des zweiten Hauptsatzes: Entropiewachstum ist wahrscheinlicher als Entropieabnahme, aber für einzelne Prozessrealisierungen ist Entropieabnahme beobachtbar. *Deterministische Irreversibilität* – d.h. die Unmöglichkeit von Prozessen mit abnehmender Entropie – ist eine Eigenschaft makroskopischer Systeme im thermodynamischen Limes.

**Arbeitsverteilung für stochastische Prozesse.** Für ein System in einem Gleichgewichtszustand der Form (19.3),

$$P(x) = Z^{-1} \exp[-\beta H(x)] \equiv \exp[-\beta H(x) + \beta F], \quad (20.22)$$

ist die lokale Entropie proportional zur Differenz von lokaler Energie und freier Energie,

$$\Sigma(x) = \beta H(x) - \beta F. \quad (20.23)$$

Wir betrachten nun Prozesse, bei denen Anfangs- und Endzustand im Gleichgewicht sind. Dann können wir die Änderung der totalen Entropie entlang einer Trajektorie mittels Gl.

(20.23) umformen,

$$\begin{aligned}
 \beta\Delta Q(\underline{x}) - \Delta\Sigma(\underline{x}) &= \beta\Delta Q(\underline{x}) - \beta\Delta H(\underline{x}) + \Delta F \\
 &= -\beta\Delta W(\underline{x}) + \beta\Delta F \\
 &= -\beta W_{\text{diss}}(\underline{x}),
 \end{aligned}
 \tag{20.24}$$

wobei wir die Zerlegung  $W = W_{\text{rev}} + W_{\text{diss}} = \Delta F + W_{\text{diss}}$  gemäss Gl. (5.21) benutzt haben. Das Entropietheorem (20.19) erhält die Form

$$\langle \exp[-\beta W_{\text{diss}}] \rangle_{t,t_0} = 1.
 \tag{20.25}$$

Wir haben damit ein probabilistisches Kalkül der Effizienz thermodynamischer Prozesse, das die deterministische Theorie aus Kapitel 5 verallgemeinert. Nach dem Theorem (20.25) ist Dissipation von Energie in das Wärmereservoir wahrscheinlicher als Energieaufnahme aus dem Reservoir, aber für einzelne Prozessrealisierungen ist eine Umwandlung von thermischer Energie des Reservoirs in Arbeit möglich! Wir können diese Aussage auch für ein einzelnes System formulieren, das wir wiederholt über Zeitintervalle einer bestimmten Länge beobachten. Arbeit wird in der Mehrzahl der Zeitintervalle dissipiert, aber in einzelnen Zeitintervallen erzeugt. Im Mittel über längere Zeiträume dissipiert jeder Prozess Arbeit; daher gibt es auch kein mesoskopisches perpetuum mobile.

**Streben ins Gleichgewicht.** Bei zeitunabhängiger Hamiltonfunktion können wir das Entropietheorem (20.25) auch gänzlich durch Observablen des Systems ausdrücken, d.h. wir können die Entropie  $S_r(t)$  eliminieren. In diesem Fall gilt  $\Delta W(\underline{x}) = 0$  und damit für beliebigen Anfangs- und Endzustand

$$\begin{aligned}
 \beta\Delta Q(\underline{x}) - \Delta\Sigma(\underline{x}) &= \beta\Delta H(\underline{x}) - \Delta\Sigma(\underline{x}) \\
 &= \Delta[\log(P/P_{\text{eq}})(\underline{x})].
 \end{aligned}
 \tag{20.26}$$

Damit erhält das Entropietheorem (20.21) die Form

$$\langle \Delta\Sigma - \beta\Delta H \rangle_{t,t_0} = [\mathcal{S}(t) - \beta\mathcal{U}(t)] - [\mathcal{S}(t_0) - \beta\mathcal{U}(t_0)] \geq 0.
 \tag{20.27}$$

Hierbei bezeichnet  $\mathcal{S}(t)$  gemäss Gl. (20.12) die Entropie der Verteilung  $P(t)$  und  $\mathcal{U}(t)$  ist der Erwartungswert der Energie in dieser Verteilung,  $\mathcal{U}(t) \equiv \int dx H(x)P(x,t)$ . Diese Relation gilt wieder für beliebige Zeitintervalle. Damit erhalten wir ein weiteres integriertes Theorem:

■ Für einen stochastischen Prozess mit einer zeitunabhängigen Hamiltonfunktion — d.h. mit einem Geschwindigkeitsfeld (18.1) und einer Gleichgewichtsverteilung (19.3) — ist die freie Entropie  $\mathcal{F}(t) \equiv \mathcal{S}(t) - \beta\mathcal{U}(t)$  eine monoton wachsende Funktion der Zeit.

Dieses Theorem beschreibt das Streben ins Gleichgewicht. Es ist eine Variante des Boltzmannschen  $H$ -Theorems für ein offenes System. Das  $H$ -Theorem für die Boltzmann-Gleichung gilt dagegen für die Phasenraum-Dynamik in einem geschlossenen System mit Energieerhaltung; es liefert daher ein monotonen Wachstum einer geeignet definierten Entropie  $\mathcal{S}(t)$  (siehe Kapitel 18). Die Monotonieaussage für  $\mathcal{F}(t)$  ist eine Verschärfung von Gl. (8.14), wonach die Gleichgewichtsverteilung (19.3) die freie Entropie  $\mathcal{F}(P, \beta) = \mathcal{S} - \beta\mathcal{U}$  maximiert. Aufgabe 20.1 behandelt ein exakt lösbares Beispiel für das Streben ins Gleichgewicht. Dieses Beispiel zeigt, dass  $\mathcal{F}(t)$  eine wachsende Funktion der Zeit ist, während  $\mathcal{S}(t)$  und  $\mathcal{U}(t)$  keine Monotonieeigenschaften haben.

**Stationäre Prozesse und detailliertes Entropie-Theorem.** Für stationäre Prozesse mit einer zeitunabhängigen Hamiltonfunktion  $H(x)$  ist nach Gl. (20.5) das Potential des Rückwärtsprozesses identisch zu dem Potential des Vorwärtsprozesses (man vergleiche Abb. 19.1 und 20.1). Damit wird Gl. (20.5) zu einer Beziehung zwischen Trajektorien ein- und desselben Prozesses,

$$P_{t,t_0}(\underline{x}^T) = P_{t,t_0}(\underline{x}) \exp[-\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x})]. \quad (20.28)$$

Dies liefert eine stärkere Form des Entropietheorems:

- *In einem stationären stochastischen Prozess ist die Wahrscheinlichkeit, eine Zunahme der totalen Entropie  $\Delta S_{\text{tot}}$  zu beobachten, um einen Faktor  $\exp(\Delta S_{\text{tot}})$  höher als die Wahrscheinlichkeit einer Abnahme um den gleichen Betrag,*

$$\frac{P(\Delta S_{\text{tot}})}{P(-\Delta S_{\text{tot}})} = \exp(\Delta S_{\text{tot}}) \quad (20.29)$$

(die Intervallgrenzen  $t_0, t$  haben wir in der Notation weggelassen). Zum Beweis des detaillierten Theorems genügt die Feststellung, dass die Wahrscheinlichkeit  $P(\Delta S_{\text{tot}})$  gleich dem Integral der Wahrscheinlichkeiten aller Trajektorien auf der ‘‘Entropiedifferenz-Schale’’  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) = \Delta S_{\text{tot}}$  ist. Damit ergibt sich aus Gl. (20.28)

$$\begin{aligned} P(\Delta S_{\text{tot}}) &\equiv \int d\underline{x} P_{t,t_0}(\underline{x}) \delta(\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) - \Delta S_{\text{tot}}) \\ &= \int d\underline{x}^T P_{t,t_0}(\underline{x}^T) \delta(\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}^T) - \Delta S_{\text{tot}}) \\ &= \int d\underline{x} P_{t,t_0}(\underline{x}) \delta(\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) + \Delta S_{\text{tot}}) \exp(\Delta S_{\text{tot}}) \\ &= P(-\Delta S_{\text{tot}}) \exp(\Delta S_{\text{tot}}), \end{aligned} \quad (20.30)$$

wobei wir wieder die Zeitumkehrinvarianz des Masses (17.32) benutzt haben. Wenn Anfangs- und Endzustand eines Prozesses im Gleichgewicht sind, gilt (20.24) und das detaillierte Entropietheorem erhält die Form

$$\frac{\mathcal{P}(W_{\text{diss}})}{\mathcal{P}(-W_{\text{diss}})} = \exp(W_{\text{diss}}). \quad (20.31)$$

**Statistik von Entropieänderungen.** Bei einfachen Nichtgleichgewichtsprozessen folgt die Wahrscheinlichkeit einer Entropieänderung,  $P(\Delta S_{\text{tot}})$ , häufig einer Gaussverteilung. In diesem Fall legt das integrierte Entropietheorem (20.19) (oder ebenso die detaillierte Form (20.29) des Theorems) die Verteilung  $P(\Delta S_{\text{tot}})$  vollständig durch ihren Mittelwert  $\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle$  fest,

$$P(\Delta S_{\text{tot}}) = \frac{1}{Z} \exp \left[ -\frac{1}{4\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle} (\Delta S_{\text{tot}} - \langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle)^2 \right]; \quad (20.32)$$

die Varianz ist also gleich dem doppelten Mittelwert,

$$\langle (\Delta S_{\text{tot}} - \langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle)^2 \rangle = 2\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle. \quad (20.33)$$

Eine Verteilung dieser Form genügt den Entropietheoremen (20.19) und (20.29) für beliebige Werte von  $\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle$ ; siehe Abb. (20.2). Sie bestimmt insbesondere die Wahrscheinlichkeit eines negativen Entropiewachstums,

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\Delta S_{\text{tot}} < 0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle^{1/2}} dx \exp \left( -\frac{x^2}{2} \right) \\ &\sim \exp \left( -\frac{\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle}{2} \right) \quad (\text{für } \Delta S_{\text{tot}} \gg 1). \end{aligned} \quad (20.34)$$

Die letzte Identität zeigt das führende asymptotische Verhalten dieser Wahrscheinlichkeit für grosse Werte von  $\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle$ , das sich durch Taylor-Entwicklung des Integranden um die obere Integrationsgrenze ergibt.

**Thermodynamischer Limes.** Für genügend grosse Systeme erwarten wir, dass der Erwartungswert von  $\Delta S_{\text{tot}}$  proportional zur Systemgrösse  $V$  ist,

$$\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle \simeq \langle w_{\text{diss}} \rangle \times V, \quad (20.35)$$

wobei  $\langle w_{\text{diss}} \rangle > 0$  die mittlere dissipierte Arbeit pro Volumeneinheit ist. Diese Skalierung ist mit der in Kapitel 14 diskutierten Fluktuationsstatistik konsistent. Damit erhalten wir aus (20.34) die asymptotische Form des Entropietheorems:

**Abbildung 20.2: Statistik von Entropieänderungen.** (a) Verteilungen  $P(\Delta S_{\text{tot}})$  in Systemen verschiedener Grösse. Alle diese Verteilungen genügen dem Entropietheorem (20.19), d.h. der Erwartungswert der Grösse  $\exp(-\Delta S_{\text{tot}})$  (gestrichelte Linie) ist gleich 1. (b) Verteilung von  $\Delta S_{\text{tot}}$  für Trajektorien eines diffusiven Teilchens über Zeitintervalle verschiedener Länge.

■ *Im thermodynamischen Limes gilt  $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$  in jeder Prozessrealisierung*<sup>13</sup>.

Diese deterministische Aussage führt auf das Entropietheorem der Thermodynamik, den Zweiten Hauptsatz.

**Langzeitverhalten stationärer Prozesse.** Für stationäre Nichtgleichgewichtsprozesse ist der Erwartungswert von  $\Delta S_{\text{tot}}$  ebenfalls linear im Zeitintervall der Beobachtung,

$$\langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle \simeq \langle \dot{W}_{\text{diss}} \rangle \times (t - t_0), \quad (20.36)$$

wobei  $\langle \dot{W}_{\text{diss}} \rangle > 0$  die mittlere dissipierte Arbeit pro Zeiteinheit ist. Damit erhalten wir einen ähnlichen deterministischen Limes auch in mesoskopischen Systemen fester Grösse, wenn das Zeitintervall  $t - t_0$  gross wird. Ein Beispiel liefert der stationäre Diffusionsprozess in einem linearen Potential  $H(x) = -Fx$  aus Kapitel 19. Wie man sich leicht überzeugt, ist für dieses System der Entropiezuwachs einer Trajektorie proportional zu dem Energieverlust,  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) = -\beta \Delta H(\underline{x})$ . Abb. 20.2 zeigt typische Trajektorien eines diffusiven Teilchens. Über kurze Zeitintervalle  $(t_0, t)$  läuft das Teilchen meist im Potential nach unten und erzeugt damit einen Entropiezuwachs;  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) > 0$ . Allerdings erzeugen Fluktuationen gelegentlich auch eine Bewegung nach oben und damit eine Entropieabnahme,  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) < 0$ . Das heisst, kurze Filmausschnitte des Prozesses können wir vorwärts oder rückwärts laufen lassen; beide Laufrichtungen beschreiben mögliche Trajektorien des physikalischen Prozesses. Über lange Zeiten läuft das Teilchen stets nach unten, d.h. wir beobachten einen deterministischen Entropiezuwachs  $\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x}) > 0$ . Der rückwärtslaufende Film eines langen Zeitintervalls beschreibt keinen beobachtbaren physikalischen Prozess.

<sup>13</sup>Dies gilt im Sinne des zentralen Grenzwertsatzes:  $\lim_{V \rightarrow \infty} \text{Prob}(V^{-1} \Delta S_{\text{tot}} < V^{-1} \langle \Delta S_{\text{tot}} \rangle - \epsilon) = 0$  für beliebiges  $\epsilon > 0$ .

Zusammengefasst zeigen diese Überlegungen, wann Trajektorien mit negativem Entropiewachstum einen wesentlichen Beitrag zum Prozess liefern: für kurze Zeiten, für kleine Systeme, und für schwach irreversible Prozesse.

**Aufgabe 20.1: Diffusion in einem quadratischen Potential: Streben ins Gleichgewicht.**

Wir betrachten zeitabhängige Verteilungen des Diffusionsprozesses aus Aufgabe [19.1](#). Jede Lösung  $P(r, t)$  der Diffusionsgleichung ist durch eine Anfangsverteilung  $P_0(r)$  zum Zeitpunkt  $t = t_0$  bestimmt; wir nehmen an, dass  $P_0(r)$  eine Gaussverteilung mit Mittelwert  $\mu_0$  und Varianz  $\Delta_0$  ist.

(a) Zeigen Sie, dass dann  $P(r, t)$  für  $t > t_0$  ebenfalls eine Gaussverteilung ist und leiten Sie Differentialgleichungen für den Mittelwert  $\mu(t)$  und die Varianz  $\Delta(t)$  her. Skizzieren Sie deren Lösung für folgende drei Fälle: (i)  $\mu_0 = \mu_{\text{eq}}, \Delta_0 \ll \Delta_{\text{eq}}$ , (ii)  $\mu_0 = \mu_{\text{eq}}, \Delta_0 \gg \Delta_{\text{eq}}$ , (iii)  $\mu_0 > \mu_{\text{eq}}, \Delta_0 = \Delta_{\text{eq}}$ .  
 (b) Berechnen Sie für die Verteilung  $P(r, t)$  die zeitabhängige Komponenten der Shannon-Entropie,  $\mathcal{S}(t) - \mathcal{S}_{\text{eq}}$ , der Energie,  $\mathcal{U}(t) - \mathcal{U}_{\text{eq}}$ , sowie der freien Entropie,  $\Phi(t) - \Phi_{\text{eq}} \equiv (\mathcal{S}(t) - \mathcal{S}_{\text{eq}}) - \beta(\mathcal{U}(t) - \mathcal{U}_{\text{eq}})$  mit  $\beta = 2\Gamma/D$ . Diskutieren Sie das Verhalten dieser drei Größen für die in (a) genannten Fälle.

## 21 Zusammenfassung

Im dritten Teil dieses Kurses haben wir die Statistik von Vielteilchensystemen ausserhalb des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet. Nach dem *Liouville-Theorem* ist die klassische Hamiltonsche Dynamik divergenzfrei; das heisst, sie erhält lokale Phasenraumvolumina. Daher erzeugt diese Dynamik, ausgehend von einer generischen Anfangsverteilung  $P_0(x)$  über Mikrozustände, eine zeitabhängige Verteilung  $P(x, t)$  mit konstanter Shannon-Entropie  $\mathcal{S}(P(t)) = \mathcal{S}(P_0)$ . Allerdings “zerfasert” die Verteilung  $P(x, t)$  im Laufe der Zeit, wodurch die Komplexität der Beschreibung wächst.

Wir können in diese Dynamik ein stochastisches Element einführen, das die Kopplung des Systems an nicht beobachtete Freiheitsgrade der Umgebung beschreibt. Wir haben hier eine Klasse diffusiver Prozesse betrachtet, bei denen die deterministische Dynamik durch eine *Zufallskraft* mit gegebenen statistischen Eigenschaften ergänzt wird. Für die mathematische Beschreibung diffusiver Prozesse gibt es drei Formalismen kennengelernt: das *Langevin*-, das *Fokker-Planck*- und das *Pfadintegral*-Kalkül. Diese Beschreibungen sind vollständig äquivalent, aber für ein gegebenes Problem in der Regel unterschiedlich praktisch.

In einem diffusiven Prozess führt die Zufallskraft lokal zu einer Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x, t)$  und damit zur *Produktion von Entropie*. Wenn die deterministische Bewegung der Gradient einer zeitunabhängigen Hamiltonfunktion  $H(x)$  ist, so hat ein solcher Prozess einen eindeutigen *Gleichgewichtszustand*, der durch eine Gibbsverteilung  $P_{\text{eq}}(x) \sim \exp[-\beta H(x)]$  beschrieben wird. Das heisst, die lokale Entropieproduktion durch Zufallskräfte bringt das System in einen Zustand, der den in Kapitel 8 eingeführten Maximalprinzipien für die Shannon-Entropie bzw. für die freie Entropie genügt. Das *Streben ins Gleichgewicht* ist ein zeitlich gerichteter Prozess, der durch eine monoton wachsende freie Entropie  $\mathcal{F}(t) \equiv \mathcal{S}(P(t)) - \beta \langle H \rangle_{P(t)}$  beschrieben wird.

Diffusive Prozesse beschreiben jedoch viel mehr als nur das Streben ins Gleichgewicht. Wir haben hier das Pfadintegral-Kalkül benutzt, um die Statistik der Realisierungen eines Prozesses über endliche Zeitintervalle, d.h. der durch den Prozess erzeugten Trajektorien über Mikrozustände zu beschreiben. Im Rahmen dieses Kalküls lassen sich die Prozessgrössen Arbeit  $W(\underline{x})$  und Wärme  $Q(\underline{x})$  für jede Realisierung  $\underline{x}$  eines allgemeinen Nichtgleichgewichts-Prozesses quantifizieren, und es lässt sich eine *lokale Entropie* für Mikrozustände definieren. Durch diese Erweiterung des Entropiebegriffs wird die Änderung der Entropie während eines stochastischen Prozesses,  $\Delta S_{\text{tot}}$ , selbst zu einer für jede Prozessrealisierung definierten stochastischen Variablen. Das Exponential  $\exp[\Delta S_{\text{tot}}(\underline{x})]$  hat eine einfache Interpretation: es beschreibt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der “Vorwärts”-Trajektorie  $\underline{x}$  und der zeitgespiegelten “Rückwärts”-Trajektorie  $\underline{x}^T$ .

Das statistische Ensemble der Entropieänderung  $\Delta S_{\text{tot}}$  für einen gegebenen Prozess und einen gegebenen Beobachtungszeitraum wird durch eine Verteilung  $\mathcal{P}(\Delta S_{\text{tot}})$  beschrieben. Dabei ist *der Erwartungswert des Exponentials  $\exp(\Delta S_{\text{tot}})$  gleich eins*. Dieses wichtige Entropietheorem ist eine Verallgemeinerung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Es besagt, dass die Gesamtentropie im Mittel über alle Prozessrealisierungen stets wächst, aber für genügend kleine Systeme und genügend kurze Zeitskalen einzelne Prozessrealisierungen mit Entropieabnahme beobachtbar sind. Die (Ir-)Reversibilität eines thermodynamischen Prozesses ist daher primär eine probabilistische Aussage, die erst im Grenzfall grosser Systeme in den klassischen, deterministischen Zweiten Hauptsatz übergeht.