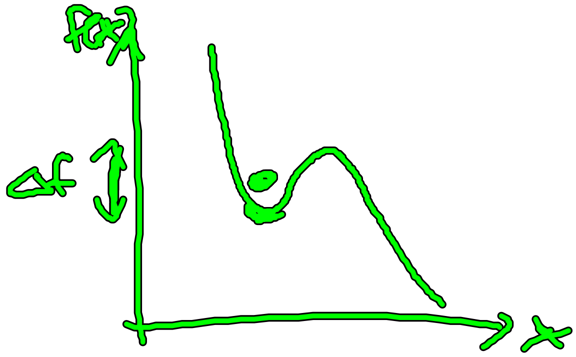
Wh:



Kramer's Ausbruchsrate

$$r = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f''(x_{min})\,|f''(x_{max})|}\; e^{-\Delta f/D}$$ o.k. !

Arrheniusverhalten

$(D = k_B T/\gamma m \sim k_B T$

I.12. Mikroreversibilität ("Detailed balance")

Zur Illustration betrachten wir zunächst System mit diskreter Zufallsvariable

Kap. I.4 → Herleitung der Mastergleichung (aus der Pauli-Master-Gl.)

Übergangsrate von x' nach x

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \sum_{x' \neq x} \Big[W(x;x',t)\, P(x',t) - W(x';x,t)\, P(x,t) \Big] \qquad (*)$$

beachte: Term mit $x'=x$ hebt sich heraus!

Grenze

Definition der stationären Verteilung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = 0$$

lasse Zeitargument weg, da stationärer Fall!

aus $(*)$

$$\underbrace{\sum_{x' \neq x} W(x;x',t)\, P(x')}_{\text{totaler Gewinn im Zustand } x \text{ pro Zeiteinheit}} = \underbrace{\sum_{x' \neq x} W(x';x,t)\, P(x)}_{\text{totaler Verlust}}$$

totaler Gewinn im Zustand x pro Zeiteinheit $\Longleftrightarrow$ totale Zahl von Übergängen nach x

totaler Verlust $\Longleftrightarrow$ totale Anzahl von Übergängen von x weg

Definition der Mikroreversibilität

Diese liegt dann vor, wenn für jeden einzelnen Zustand x' gilt:

$$\boxed{W(x;x',t)\,P(x') = W(x';x,t)\,P(x)} \quad \forall x' \,!$$

„Detailed Balance"

Bemerkung:

Die Eigenschaft Mikroreversibilität geht über Stationarität hinaus!!

$\Rightarrow$ Definition des Gleichgewichts im strengen Sinne

• Die Bedingung ist Grundlage der Monte-Carlo-Simulationsmethode

$\rightarrow$ Zufallsbewegung durch Konfigurationsraum mit dem Ziel, im ~~the~~ strengen Gleichgewicht zu sein

→ Frage: Was sind die Übergangsraten w?

aus Detailed Balance

$\Rightarrow$

$$\frac{w(x;x',t)}{w(x',x,t)} = \frac{P^{eq}(x)}{P^{eq}(x')} = e^{-(H(x)-H(x'))/k_BT}$$

H-Theorem

Aussage über die Relaxation ins Gleichgewicht

(hier ohne Beweis, s. Schwabl, Risken)

Betrachte System mit Wahrsch.dichte $P(x,t)$, wobei $P(x,t) \geq 0$ und $\sum_x P(x,t) = 1$.

Nehme an, dass eine Gleichgewichtsverteilung existiert, d.h. Mikroreversibilität dann vollständig

(N.B. Voraussetzung ist die Existenz einer stationären Verteilung)

Betrachte das Funktional

$$\hat{S}(t) = \sum_x P(x;t) \ln\left(\frac{P(x;t)}{P^{eq}(x)}\right)$$

Dann gilt (unter den vorher gemachten Voraussetzungen)

$$\hat{S}(t) \geq 0$$

$\frac{d}{dt}\hat{S}(t) \leq 0$ d.h. $\hat{S}$ nimmt mit der Zeit ab

$$S = 0 \Leftrightarrow P(x;t) = P^{eq}(x)$$

Interpretation:
$\Rightarrow$ Die Wahrsch. $P(x;t)$ zerfällt ("relaxiert") für lange Zeiten ins Gleichgewicht!!

- ursprünglich von Boltzmann hergeleitet auf Basis der sog. Boltzmann gl. (kinet. Gastheorie)
- später verallgemeinert für Wahrsch.verteilung, die der FP und Master gl. genügen.

Das Funktional $\hat{S}$ hängt eng mit der Entropie zusammen

$$S = -k_B \sum_x P^{eq}(x) \ln P^{eq}(x)$$
$$= k_B \ln \Omega$$

Fragen nun:

- Wie sieht die Bedingung der Mikroreversibilität für kontinuierliche Variablen aus?
- Zusammenhang zur Fokker-Planck-Gl. ?

Ausgangspunkt: Mastergleichung für kontinuierliche Variable

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \int dx' \left[W(x; x', t) P(x', t) - W(x'; x, t) P(x, t) \right]$$

Stationarität bedeutet:

Das ganze Integral verschwindet

$$\int dx\, W(x;x',t)\, P^{stat}(x')$$

$$= \int dx\, W(x';x,t)\, P^{stat}(x)$$

Mikroreversibilität:

$$W(x;x',t)\, P^{eq}(x') = W(x';x,t)\, P^{eq}(x)$$

Umschreiben mit Hilfe des Fokker-Planck-Operators:

Benutze folgende Identität:

$$W(x;x',t) = \mathcal{L}_{FP}(x)\, \delta(x-x')$$

$$W(x';x,t) = \mathcal{L}_{FP}(x')\, \delta(x-x')$$

mit $\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \mathcal{L}_{FP}(x)\, P(x,t)$

mit $\mathcal{L}_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x} K^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} K^{(2)}(x)$

Zeige die Identität durch Einsetzen in die kontinuierliche Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \int dx' \, \hat{L}_{FP}(x) \, \delta(x-x') \, P(x',t) - \int dx' \, \hat{L}_{FP}(x') \, \delta(x-x') \, P(x,t)$$

$$= \hat{L}_{FP}(x) \overbrace{\int dx' \, \delta(x-x') \, P(x',t)}^{P(x,t)} - \left(\int dx' \, \hat{L}_{FP}(x') \, \delta(x-x') \right) P(x,t)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \hat{L}_{FP}(x) \, P(x,t) - \Big[\hat{L}_{FP}(x') \, \delta(x-x') \Big]_{-\infty}^{\infty} \cdot P(x,t)$$

"Strom-Operator"

? wird vernachlässigt"

Null, da an den Rändern ausgewertet wird, der Term in [..] aber auch bei $x = x'$ verschwindet / gleich Null ist!

Damit folgt als Bedingung für Mikroreversibilität:

$$\hat{L}_{FP}(x)\,\delta(x-x')\,P^{eq}(x') = \hat{L}_{FP}(x')\,\delta(x-x')\,P^{eq}(x) \qquad \mathrm{I}$$

~~Mikro~~ Detailed-Balance Bedingung im Rahmen des Fokker-Planck-Formalismus

Alternativ zu I kann man auch den Fokker-Planck-Strom betrachten

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) + \frac{\partial}{\partial x} J(x,t) = 0$$

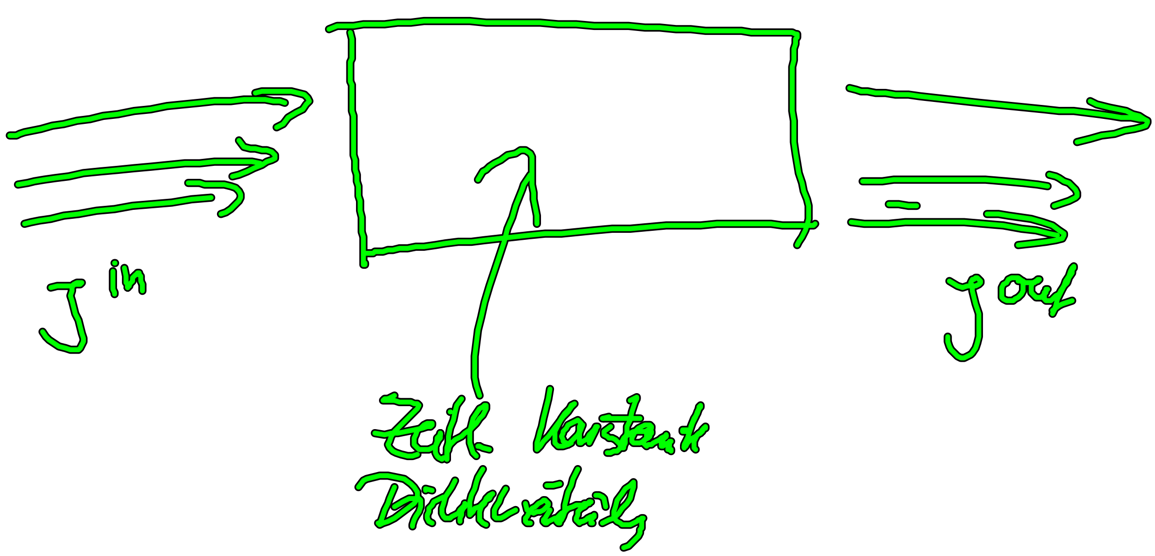
mit $J(x,t) = \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right) P(x,t)$

Stationarität: $\frac{\partial}{\partial x} J = 0$ (allgemein: $\nabla \cdot \underline{J} = 0$)

Keine Wahrscheinlichkeit.

(II) $J(x,t) \Leftrightarrow K^{(1)}(x) P^{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)$

Illustration einer Situation mit $J \neq 0$
aber Stationarität: Offenes System



Bem.
Solche Situationen treten auf z.B. in manchen Transportprozessen
oder in strömenden Systemen

– man spricht häufig von

NESS "non-equilibrium steady state"

Frage: inwieweit können Konzepte aus der Gleichgewichts-Statist. Physik (Fluktuations relation, Green-Kubo (Linear-Response) Integrale) auf NESS übertragen werden?

Alternativ zu den beiden Formulierung (I) und (II) kann man Mikroreversibilität und wie folgt definieren

Mikroreversibilität

$\Leftrightarrow$ $\mathcal{L}_{FP}$ ist ein hermitescher Operator in einem (Hilbert)Raum mit dem Skalarprodukt

$$(A, B) := \int dx \, \frac{1}{p^{eq}(x)} A^*(x) B(x)$$

D.h.

$$(A, \hat{L}_{FP} B) = (\hat{L}_{FP} A, B) = (B, \hat{L}_{FP} A)^*$$

wie in der Quantenmechanik!

Dabei:

$$(A, \hat{L}_{FP} B) = \int dx \, \frac{1}{P^{eq}(x)} A^*(x) \hat{L}_{FP} B(x)$$

Einige Folgerungen aus der Hilbertraumeigenschaft.

Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung:

$$J = 0$$

$$\Rightarrow K^{(1)}(x) = \frac{1}{P^{eq}(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left(K^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)$$

$$= \frac{1}{P^{eq}(x)} \left(\frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right) P^{eq}(x)$$

$$+ \frac{\frac{1}{P^{eq}(x)} K^{(2)}(x) \frac{\partial}{\partial x} P^{eq}(x)}{K^{(2)}(x) \underbrace{\left(\ln P^{eq}(x) \right)}_{\frac{\partial}{\partial x}}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \ln P^{eq}(x)$$

$$= \left(K^{(2)}(x) \right)^{-1} \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right)$$

$$\Rightarrow P^{eq}(x) = \exp \left[\text{const} + \int_c^x dx' \, \frac{K^{(1)}(x') - \frac{\partial K^{(2)}(x')}{\partial x'}}{K^{(2)}(x')} \right]$$

Beispiel: überdämpftes Teilchen in externem Potential $U(x)$

$$K^{(1)}(x) = \frac{D}{k_B T} (-1) \frac{\partial U(x)}{\partial x}$$

$$K^{(2)}(x) = D$$

$$P^{eq}(x) = \exp\left[\text{const} + \int^{x} dx' \frac{1}{D}\left(-\frac{D}{k_BT}\right)\frac{\partial}{\partial x'}U(x')\right]$$

$$= e^{\text{const} - U(x)/k_BT}$$

kanon. Verteilung

const. verschwindet nach Normierung!

Man kann die Mikroreversibilitäts bed. $J=0$ umgekehrt auch als FDT lesen

Annahme:

$$K^{(1)}(x) = -\alpha \frac{\partial}{\partial x} U(x)$$

zunächst unbekannt

$$K^{(2)}(x) = D \quad , \quad P^{eq}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{U(x)}{k_BT}}$$

$$K^{(1)}(x) = -\alpha \frac{\partial u}{\partial x} \overset{!}{=} \frac{1}{P^{eq}(x)} \frac{\partial}{\partial x}\left(K^{(2)}(x)\, P^{eq}(x)\right)$$

$$= D\, e^{u(x)/k_BT} \frac{\partial}{\partial x} e^{-u(x)/k_BT}$$

$$\Rightarrow K^{(1)}(x) = -\alpha \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$= -\frac{D}{k_BT} \frac{\partial}{\partial x} u(x)$$

$$\Rightarrow \alpha \overset{!}{=} \frac{D}{k_BT}$$

Fazit: Vorfaktoren in der ~~zu~~ zugrundeliegenden Langevin-Gl. sind im Gleichgew. verknüpft!!

(FDT)

Bezug zw. FP und Schrödingergleichung:

Ausgangspunkt:
$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \mathcal{L}_{FP}\, P(x,t)$$

Ansatz für nicht-stationäre Lösung: Separationsansatz

$$P(x,t) = \varphi(x)\, e^{-\lambda t}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \varphi(x)\, e^{-\lambda t}(-\lambda) \overset{!}{=} \hat{L}_{FP}\, \varphi(x)\, e^{-\lambda t}$$

$$\rightarrow \hat{L}_{FP}\, \varphi(x) = -\lambda\, \varphi(x)$$

Die Funktionen $\varphi(x)$ sind also Eigenfunktionen des FP-Operators zu den Eigenwerten $-\lambda$

(Analogie zur zeitunabh. Schrödinger-Gl. $\hat{H}\psi = E\psi$)

<u>Beachte jedoch:</u>

$\hat{L}_{FP}$ i.a. nicht hermitesch! (s. Diskussion Risken)

Man kann aber zeigen, dass der Operator $\hat{L} = e^{\Phi/2}\, \hat{L}_{FP}\, e^{-\Phi/2}$ hermitesch ist

$$\rightarrow \quad \hat{L}\psi = -\lambda\psi$$

mit $\psi = e^{\Phi/2}\,\varphi(x)$

mit $\Phi = \Phi(x) = \ln K^{(2)}(x) - \int_c^x dx' \, \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')} \, dx'$