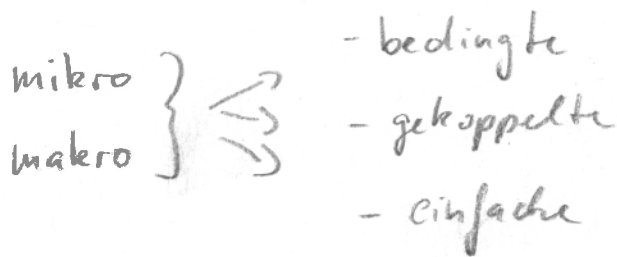


Reversibilität und Mastergleichung

- Ergodenproblematik
- Makroskopischer Phasenraum
- Wahrscheinlichkeiten



- Detailliertes Gleichgewicht
- Chapman - Kolmogorov
- Mastergleichung

nach Thermodynamik und
statistische Mechanik

Wolfgang Weidlich § 7 S. 113ff

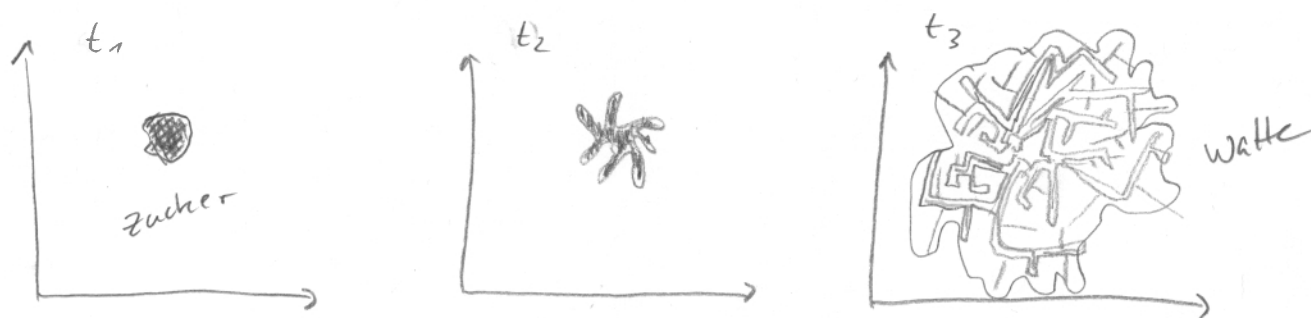
Reversibilität und Ergodenproblematik

Ensemble abzählbarer "Teilchen" $\Rightarrow$

deltafunktionartige "exakte" Verteilungsfunktion

$$\rho = (\xi, t) = \sum_i \delta(\xi - \xi^i(t)) \quad \xi^i(t) \text{ Bahnkurven}$$

Betrachte mikrokanonische Ensemble (isoliertes System!)



t Übergang zur Gleichverteilung
des mikr. E.

Nach Liouville Flächen bleibt konstant!

Entropie wächst nicht!

Umkehrerwand : • beschränkte Eingriffsmöglichkeit
 t_3 Zustand zu präparieren.

führt zu einer verschmierten
Begrenzung (des Randes).

Makroskopische Observablen

Es seien $n \ll 2f$ makroskopische Observablen

$A^r(\xi)$ mit $\{\xi\}$ die $2f$ kanonisch konjugierten Variablen $\{q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f\}$

$$d\varphi(\xi) \equiv \sum_{j=1}^{2f} d\xi_j \quad \left(\begin{array}{l} \text{Änderung der} \\ \text{Kurzschreib-} \\ \text{weise, vgl.} \end{array} \right)$$

Auch im Nichtgleichgewicht sei $A^r(\xi)$ makroskopisch charakterisierbar, d.h. $\langle A^r(\xi) \rangle_t$ näherungsweise durch geschlossenes Gleichungssystem phänomenologisch beschreibbar. Beispiel: Hamiltonfunktion.

Zellen $g_a \subset \Gamma$ mit

$$\xi \in g_a, \text{ wenn } a^{(r)} \leq A^{(r)} < a^{(r)} + \Delta a^{(r)}$$

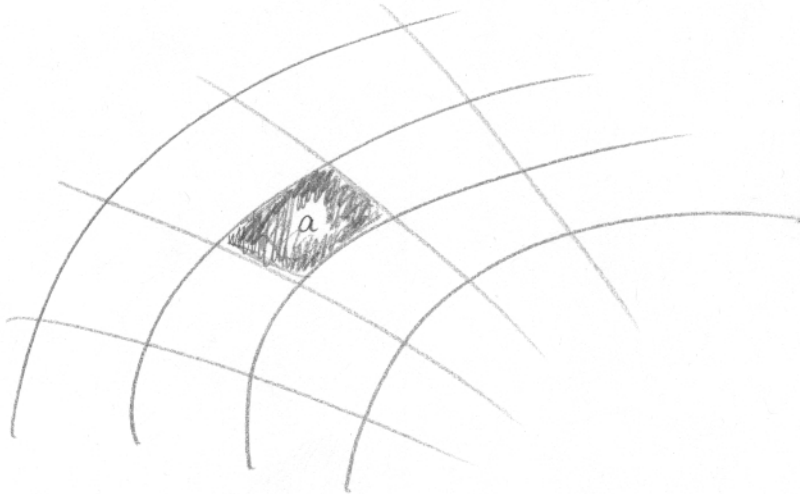
$$(r = 1, \dots, n).$$

Index $\mathbf{a} = \{a^{(1)}, \dots, a^{(n)}\}$ durchläuft diskrete Gitterpunkte in einem n -dim Raum makro. Observablen

Es sei $\Phi_a = \int_{g_a} d\varphi(\xi)$ Volumen der Zell g_a

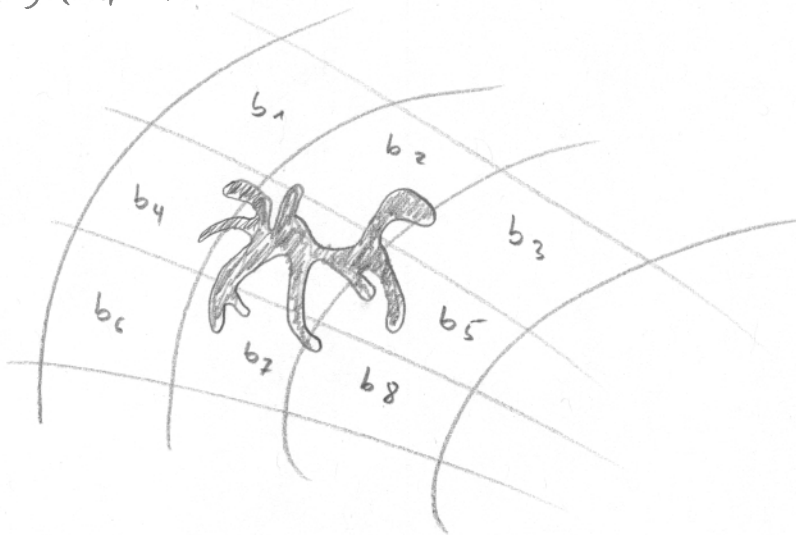
$$S(\xi, 0)$$

i)



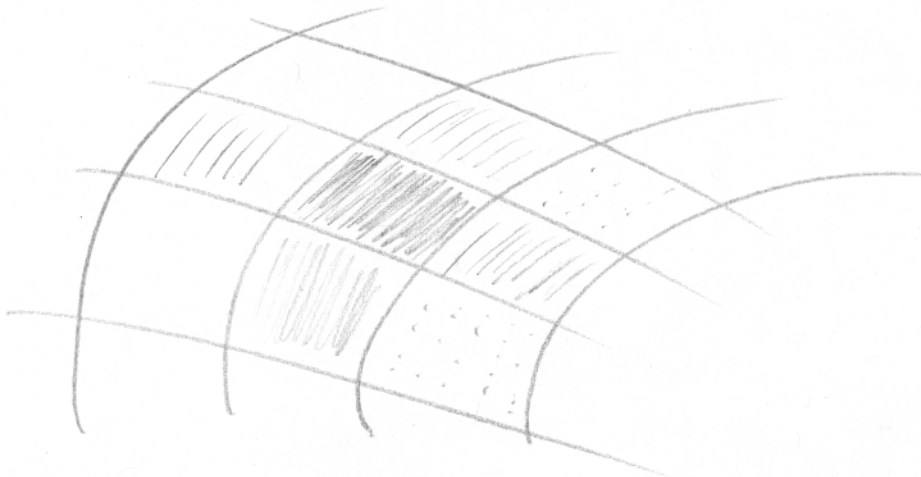
$$S(\xi, \tau)$$

ii)



$$\tilde{S}(\xi, \tau)$$

iii)



Definition: "verschmierte" Funktion $\tilde{\rho}(\xi, t)$

$$\tilde{\rho}(\xi, t) = \Phi_a^{-1} \left(\rho(\xi, t) d\varphi(\xi) = \tilde{\rho}_a(t) \right) \quad \text{für } \xi \in g_a$$

Äquivalenz von $\tilde{\rho}(\xi, t)$ mit $\rho(\xi, t)$ für ma. Ob.

$$\langle A^{(r)} \rangle_t \equiv \sum_a \int_{g_a} A^{(r)}(\xi) \rho(\xi, t) d\varphi(\xi) \approx$$

$$\begin{aligned} & \sum_a a^{(r)} \int_{g_a} \rho(\xi, t) d\varphi(\xi) = \\ & = \sum_a \tilde{\rho}_a(t) \Phi_a a^{(r)} = \sum W(a, t) a^{(r)} \end{aligned}$$

$W(a, t) \equiv \tilde{\rho}_a(t) \Phi_a$ Wahrscheinlichkeit bei gegebenem $\rho(\xi, t)$ ein System in Zelle g_a vorzufinden.

Notation in Reihenfolge ihres Auftretens

W = makroskopische Wahrscheinlichkeit (einfach & gekoppelt)

π = bedingte W. dichte

w = gekoppelte W.

ρ = einfache W. dichte

P = bedingte W

} mikro

} makro

Wahrscheinlichkeiten auf mikroskopischer
und makroskopischer Ebene.

Mikro

A • bedingte Wahrscheinlichkeit

System in $d\varphi(\xi')$ zu $t+\tau$
falls es zu Zeit t in
Zustand ξ

$$\pi(\xi', t+\tau; \xi, t) d\varphi(\xi')$$

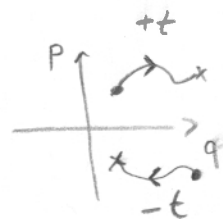
Da in Γ exakte Bahnkurve $\xi'(\tau) = \xi + \Delta\xi(\tau)$ gilt

$$\pi(\xi', t+\tau; \xi, t) = \delta^{2f}(\xi' - (\xi + \Delta\xi(\tau)))$$

- hängt nur von τ ab nicht t
- Mikroreversibilität $t \rightarrow -t$

$$\begin{aligned} \pi(\xi', t+\tau; \xi, t) &= \pi(\xi', \tau; \xi, 0) = \pi(\hat{\xi}, -t; \hat{\xi}', -t-\tau) \\ &= \pi(\hat{\xi}, \tau; \hat{\xi}', 0) \end{aligned}$$

mit $\{\hat{\xi}\} = \{q_1, \dots, q_f; -p_1, \dots, -p_f\}$



B

• gekoppelte Wahrscheinlichkeit

$$dw(\xi', t+\tau; \xi, t) = \pi(\xi', t+\tau; \xi, t) \varrho(\xi, t) d\varphi(\xi') d\varphi(\xi)$$

$$P(B|A) = \frac{P(B \cap A)}{P(A)}$$

$$P(B \cap A) = P(B|A) P(A)$$

A und B unabhängig $P(A \cap B) = P(A) P(B)$

C • einfache Wahrscheinlichkeit

System in $d\varphi(\xi')$ zu $t+\tau$
(egal wo vorher)

$$S(\xi', t+\tau) d\varphi(\xi') = d\varphi(\xi') \int_{\Gamma} \pi(\xi', t+\tau; \xi, t) S(\xi, t) d\varphi(\xi)$$

Integration über alle bedingten W.

s. * 6a Hinweis



Makro

D • gekoppelte Wahrscheinlichkeit

System in Zelle **a** zu t , dann in **b** zu $t+\tau$

$$W(\mathbf{b}, t+\tau; \mathbf{a}, t) = \int_{\xi' \in g_b} d\varphi(\xi') \int_{\xi \in g_a} d\varphi(\xi) \pi(\xi', t+\tau; \xi, t) S(\xi, t)$$

E • einfache Wahrscheinlichkeit

$$W(\mathbf{b}, t+\tau) = \int_{\xi' \in g_b} S(\xi', t+\tau) d\varphi(\xi') = \sum_a W(\mathbf{b}, t+\tau; \mathbf{a}, t)$$

⑧

6a

Bisher: Übergang zu Wahrscheinlichkeiten sowohl mikros-
als auch makroskopisch "nur" Umschreibungen
der exakten, deterministischen Bewegungsgleichungen

Exakte Dichtefunktion (abhängig von exakter Bahnkurve!)

ersetzt durch verschmierte, makroskopisch äquivalente

Funktion $\tilde{g}$: gekoppelt und einfach

$$W(b, t+\tau; a, t) = P(b, t+\tau; a, t) \cdot W(a, t)$$

$$W(b, t+\tau) = \sum_a P(b, t+\tau; a, t) \cdot W(a, t)$$

F• makroskopisch bedingte Wahrscheinlichkeit

$$P(b, t+\tau; a, t) = \Phi_a^{-1} \int_{\xi' \in g_b} d\varphi(\xi') \int_{\xi \in g_a} d\varphi(\xi) \pi(\xi', t+\tau; \xi, t)$$

$$= \frac{\Phi(b, a; \tau)}{\Phi_a}$$

$$\Phi(b, a; \tau)$$

Anteil des Volumens der Zelle

a der gemäß der Bewegungsgl.

in Zelle b übergeht s. (3a) ii) z.B.

Es gilt:

b5 ~~15~~

$$\sum_b P(b, t+\tau; a, t) = \Phi_a^{-1} \int_{\xi' \in \Gamma} d\varphi(\xi') \int_{\xi \in g_a} d\varphi(\xi) \pi(\xi', t+\tau; \xi, t) = 1$$

da Bahnkurven irgendwohin ($\sum_b$) gehen müssen.

oder

$$\sum_b w(b, t+\tau) = \sum_a w(a, t) = 1$$

Detailliertes Gleichgewicht

Ausgangspunkt: (F) makroskopisch bedingte W.
(A) Mikroreversibilität

$$P(b, \tau; a, 0) \phi_a = P(\hat{a}, \tau; \hat{b}, 0) \phi_b$$

Makroskopische Observablen unterscheiden sich
zwischen a und $\hat{a}$ (wenn sie gerade Funktionen der p_j).

Bedeutung



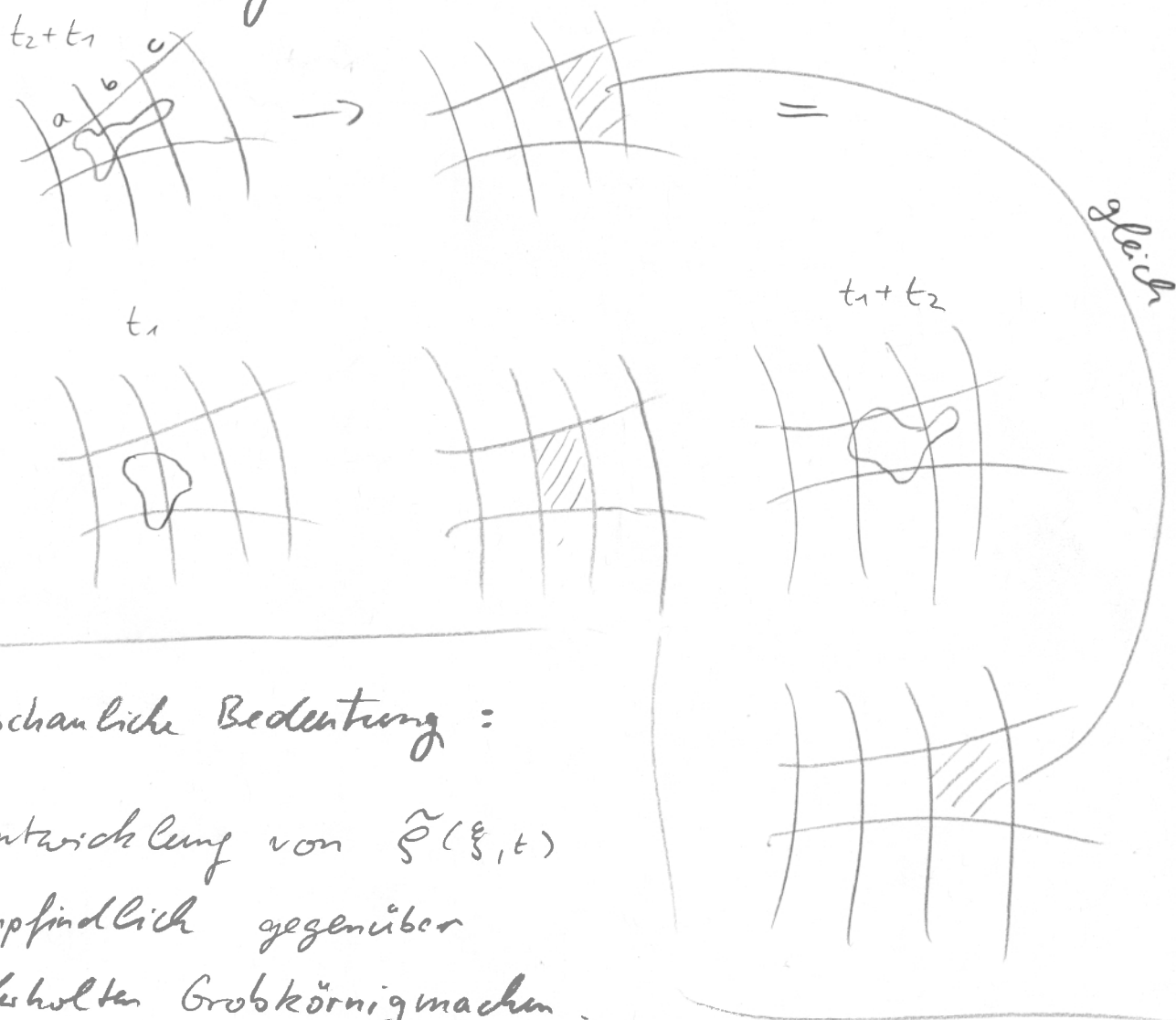
Chapman-Kolmogorov Beziehung

mit $P_\tau(b, a) =$

$P(b, \tau; a, 0)$

$$P_{t_2+t_1}(c, a) = \sum_b P_{t_2}(c, b) P_{t_1}(b, a)$$

Zeitentwicklung ist ein Markov-Prozess



Anschauliche Bedeutung:

Zeitentwicklung von $\tilde{\varphi}(\xi, t)$
unempfindlich gegenüber
wiederholten Grobkörnigmachen.

Gegenbeispiel:

Spezielle Anfangsbedingung (s. ② t_3), die aus
dem Gleichgewicht läuft.

Stochastische Bewegungsgleichung (Master equation)

$$P_{\Delta t+t}(c, a) = P_t(c, a) + \Delta t \frac{dP_t(c, a)}{dt}$$

oder mit Umformungen

$$\frac{dP_t(c, a)}{dt} = \sum_b (p(c, b) P_t(b, a) - p(b, c) P_t(c, a))$$

bzw.

$$\frac{dW(c, t)}{dt} = \sum_b (p(c, b) W(b, t) - p(b, c) W(c, t))$$

In der einfachsten Form

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \mathbf{A} \vec{P}$$

mit Bedingungen an die
Matrix der Übergangsraten ...