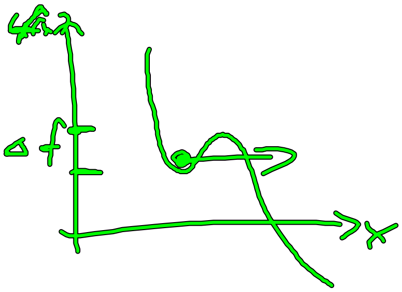
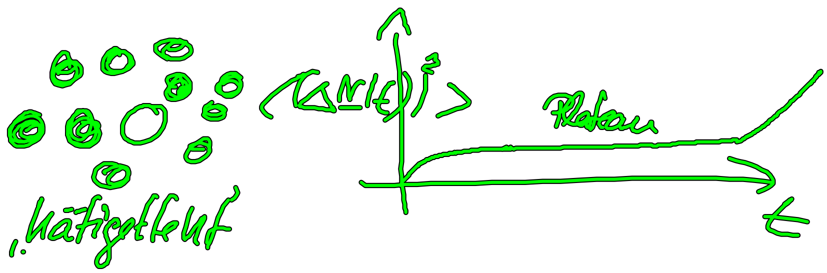
Wh.:



$$e^{-\frac{\Delta f}{D}} \qquad D \sim \frac{k_B T}{\gamma}$$

Bezug zu Transport von Kolloiden, chem. Reaktionen, und anderen Aspekte von z.B. Gläsern



I.12. Mikroreversibilität („Detailed Balance")

Zur Illustration betrachten wir zunächst System mit einer diskreten dynam. Variable

Kap. I.4. → Mastergleichung f. diskrete Variable

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = \sum_{x'} \Big[\underbrace{w(x,x';t)}_{\text{Übergangsrate } x' \to x} p(x',t) - \underbrace{w(x',x;t)}_{\text{Übergangsrate } x \to x'} p(x,t) \Big] \quad (*)$$

(alternativ: $\sum_{x' \neq x} \ldots$)

Definition einer stationären Verteilung

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

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

Definition von Mikroreversibilität:

Diese liegt dann vor, wenn die Übergänge für jedes Zustandspaar ausbalanciert sind, d.h.

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

„Detailed Balance"

Bemerkungen

- Die Eigenschaft der Mikroreversibilität geht also über die der Stationarität hinaus!
- Eine Verteilung, bei der die obige Bedingung gilt, heißt Gleichgewichtsverteilung!
- Betrachte konkret System im Kontakt mit einem Wärmebad:

$$P(x) = P^{eq}(x) \sim e^{-H(x)/k_B T}$$

Boltzmannfaktor

Kanon. Verteilung

mit Normierung: $P^{eq}(x) = \frac{1}{Z} e^{-H(x)/k_B T}$

$$Z = \int dx\, e^{-H(x)/k_B T}$$

Zustandssumme

Mikroreversibilität bedeutet dann:

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

d.h. der Quotient der Übergangswahrsch. ist durch den Boltzmann-faktor, dessen Argument gerade der Energiedifferenz zw. x und x' entspricht.

Obige Formel ist zentral für die sogenannte Monte-Carlo-Methode in der Statist. Physik.

- H-Theorem

⟹ Aussage über die „Relaxation" einer Verteilung $P(x,t)$ ins Gleichgewicht (d.h. $P^{eq}(x)$)

(hier ohne Beweis: siehe z.B. Bücher von Schwabl, Risken)

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

Nehme an, dass eine Gleichgewichtsverteilung existiert!!

Betrachte das Funktional: $\mathcal{J}(t) = \sum_x P(x,t) \ln\left(\frac{P(x,t)}{P^{eq}(x)}\right)$

Dann kann man zeigen:

- $\hat{S}(t) \geq 0$
- $\frac{d}{dt}\hat{S}(t) \leq 0$ d.h. $\hat{S}$ nimmt mit der Zeit ab, solange, bis $P(x,t) \to P^{eq}(x)$. Dann gilt $\hat{S} = 0$

„Jede (vernünftige) Wahrscheinlichkeit relaxiert für große Zeiten t ins Gleichgewicht"

Bemerkung:
Das Funktional $\hat{S}$ hängt eng zusammen mit der (Boltzmann-) Entropie im Gleichgewicht.

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

Frage:
Wie sieht die Mikroreversibilität für kontinuierliche Variablen aus? Zusammenhang zum Fokker-Planck-Operator

<u>Ausgangspunkt</u>:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \overbrace{\int dx' \left[W(x;x',t) P(x',t) - W(x';x,t) P(x,t) \right]}^{\hat{L}_{FP}(x) P(x,t)}$$

<u>Stationarität</u>: $\int dx' \, W(x;x',t) P^{st}(x') = \int dx' \, W(x';x,t) P^{st}(x)$

Mikroreversibilität: $W(x;x',t)P^{st}(x') = W(x';x,t)P^{st}(x)$
(Detailed Balance)

Umschreiben mit dem Fokker-Planck-Operator?

Benutze dazu folgende Identität

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

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

$$\boxed{\hat{L}_{FP}(x) = \left(-\frac{\partial}{\partial x}K^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}K^{(2)}(x)\right)}$$

Zeige dass durch Einsetzen in die kontinuierliche Mastergleichung

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

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

Produktregel!

$$-\int dx'\left(\left(\hat{L}_{FP}(x')\,\delta(x-x')\right)\cdot P(x,t) + \cancel{\delta(x-x')\,\hat{L}_{FP}(x')}\,P(x,t)\right)$$

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

$$\cancel{\left[\hat{L}_{FP}(x')\,\delta(x-x')\right]_{-\infty}^{\infty}}$$

„Stammoperator" von $\hat{L}_{FP}(x)$

Null, da an den Rändern ($x'=\pm\infty$) ausgewertet wird, der Term in den eckigen Klammern aber nur bei $x'=x$ ungleich Null ist!

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \hat{L}_{FP}(x)\,P(x,t) \qquad q.e.d.$$

Damit können wir die Bedingung für Mikroreversibilität wie folgt schreiben:

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

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

Alternativ zu I kann man auch den Strom betrachten:

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

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

Stationarität: $\frac{\partial}{\partial x} J(x,t) = 0$

Mikroreversibilität: $J(x,t) = 0 \iff$ II $\boxed{\mathcal{U}^{(1)}(x) P^{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{U}^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)}$

Die beiden Aussagen I und II lassen sich wie folgt zusammenfassen

„Mikroreversibilität gilt genau dann, wenn $\hat{L}_{FP}$ ein hermitescher Operator ist in einem Hilbertraum mit folgendem Skalarprodukt"

$$\langle A | B \rangle = \int dx \, \frac{1}{P^{eq}(x)} A^*(x) B(x)$$

$\hat{L}_{FP}$ hermitesch

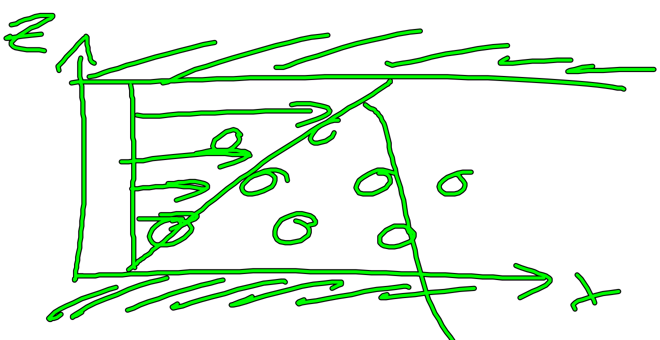
$$\Rightarrow \langle A | \hat{L}_{FP} B \rangle = \underbrace{\langle \hat{L}_{FP} A | B \rangle}_{= \langle \hat{L}_{FP}^{+} A | B \rangle} = \langle B | \hat{L}_{FP} A \rangle^*$$

also $\hat{L}_{FP}^{+} = L_{FP}$

$\Leftarrow$

$$\int dx\, \frac{1}{P^{eq}(x)}\, A^*(x)\, \mathcal{L}_{FP}\, B(x) \overset{!}{=} \int dx\, \frac{1}{P^{eq}(x)}\, B(x) \left(\mathcal{L}^{FP}\right)^* A^*(x)$$

Beispiel für ein System in dem $J \neq 0$, aber ein stationärer Zustand vorliegt



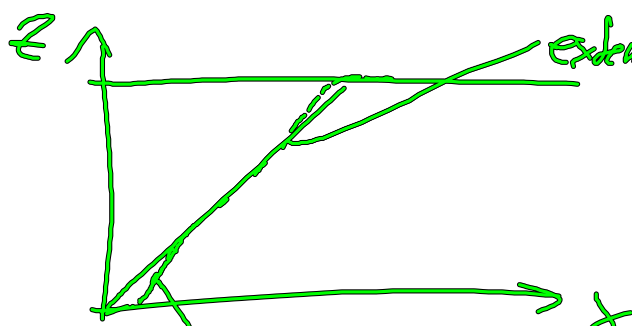
System unter Einfluss einer Scherströmung

Geschwindigkeitsprofil (ebene Couette-Strömung)

Scherrate

$\underline{v} = \gamma z \underline{e}_x$

Für alle $\gamma \neq 0$ ist das ~~#~~ System nicht im Gleichgewicht! Es ist aber meistens (für nicht zu große γ) stationär, d.h. man beobachtet ein ~~ke~~ zeitl. konstantes Geschwindigkeitsprofil:



externes Profil

Geschw.-Profil der Teilchen

γ sehr groß $\Longrightarrow$ nichtstationäres Verhalten!

Folgerung aus der Mikroreversibilitätsbed.:

$$J = 0 \quad \Longrightarrow \quad K^{(1)}(x) P^{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x}\left(K^{(2)}(x) P^{eq}(x) \right)$$

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

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

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

Formal integrieren:

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

Betrachte Konkret überdämpftes Brown'sches Teilchen in einem externen Potential

$$K^{(1)}(x) = -\frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial x} U(x) \,, \quad K^{(2)}(x) = D \;\xleftarrow{\text{FDT}}\; \text{mit } \frac{\gamma}{m} = \frac{D}{k_B T}$$

$$\Rightarrow P^{eq}(x) = \exp\left(\text{const} + \int^{x} dx' \frac{1}{D}\left(-\frac{D}{k_B T}\frac{\partial}{\partial x'}U(x')\right)\right)$$

$$= \exp\left(\text{const} - \frac{1}{k_B T}U(x)\right)$$

Festlegen durch Normierung: $\int dx\, P^{eq}(x) = 1$

$$P^{eq}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k_B T}U(x)}$$