Wh:

Kramer's Ausbruchsrate

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

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 $\rightarrow$ Herleitung der Mastergleichung (aus der Pauli-Master-Gl.)

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = \sum_{x' \neq x} \Big[\overbrace{W(x; x', t)}^{\text{Übergangsrate von } x' \text{ nach } x} P(x',t) - W(x'; x, t) P(x,t) \Big] \quad (*)$$

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

Definition der strengen stationären Verteilung

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

lasse Zeitargument weg, da stationärer Fall!

aus (*) $$\underbrace{\sum_{x' \neq x} W(x; x', t) P(x')}_{\substack{\text{totaler Gewinn im Zustand } x \text{ pro Zeiteinheit} \\ \Leftrightarrow \text{ totale Zahl von Übergängen nach } x}} = \underbrace{\sum_{x' \neq x} W(x'; x, t) P(x)}_{\substack{\text{totaler Verlust} \\ \Leftrightarrow \text{ totale Anzahl von Übergängen von } x \text{ weg}}}$$

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"

<u>Bemerkung:</u>

Die Eigenschaft Mikroreversibilität geht über Stationarität hinaus !!

$\Rightarrow$ Definition des Gleichgewichts <u>im strengen Sinne</u>

• Die Bedingung ist Grundlage der Monte-Carlo-Simulationsmethode

---

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

→ Frage: Was sind die Übergangsraten w?

aus Detailed Balance ⇒

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

H-Theorem

Aussage über die <u>Relaxation</u> 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 vorliegt

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

Betrachte das Funktional

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

Dann gilt (unter den vorher gemachten Voraussetzung)

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

$\frac{d}{dt}\tilde{S}(t) \leq 0$ d.h. $\tilde{S}$ 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!!

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

Das Funktional $\tilde{S}$ 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

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

Mit Unreversibilität:

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

Umschreiben mit Hilfe des Fokker-Planck-Operators:

Benutze folgende Identität:

$$w(x;x',t) = L_{FP}(x)\, \delta(x-x')$$
$$w(x';x,t) = L_{FP}(x')\, \delta(x-x')$$

mit $\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = L_{FP}(x)\, P(x,t)$

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

Zeige die Identität durch Einsetzen in die kontinuierliche Mastergleichung

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

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

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

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

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

$$- \underbrace{\left[\hat{L}_{FP}(x') \, \delta(x-x') \right]_{-\infty}^{\infty}}_{\text{"Strom-Operator"}} \cdot P(x,t)$$

?

wird nachgeliefert!

Null, da an den Rändern ausgewertet wird, der Term in [..] aber nur bei $x=x'$ ungleich Null ist!

Damit folgt als Bedingung für Mikroreversibilität:

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

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

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

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

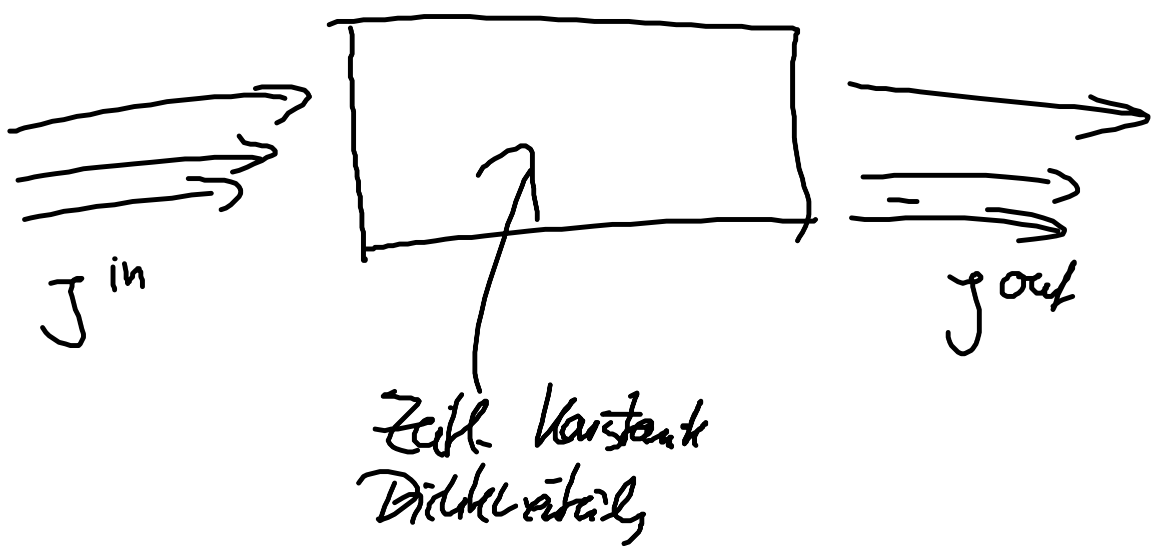
mit $J(x,t) = \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x)\right) P(x,t)$

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

Kein Wahrscheinlichkeits-

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

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



Bem.

- Solche Situation treten auf z.B. in manchen Transportprozesse oder in strömenden Systemen

– man spricht häufig von

NESS "non-equilibrium steady state"

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

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

Mikroreversibilität

$\Leftrightarrow$ 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 Mikroreversibilitätsbed.

Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung:

$$J = 0$$

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

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

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

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

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

Beispiel: überdämpftes Teilchen im extern Potential $U(x)$

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

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

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

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

Kanon. Verteilung

Const. verschwindet nach Normierung!

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

Annahme:

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

zunächst unbestimmt

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

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

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

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

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

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

Jetzt: Vorfaktoren in der zugrundeliegenden Langevin-Gl. sind im Gleichgewicht konsistent!!

(FDT)

Bezug zw. FP und Schrödingergleichung

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

Ansatz für nicht-stationäre Lösungen: 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. $\hat{H}\psi = E\psi$)

Beachte jedoch:

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

Man kann aber zeigen, dass der Operator $\hat{L} = e^{\phi/2} L_{FP} e^{-\phi/2}$ hermitesch ist ~~$\hat{L}\psi$~~

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

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

$$\text{mit } \phi = \phi(x) = \ln k^{(2)}(x) - \int_c^x dx' \frac{k^{(1)}(x')}{k^{(2)}(x')}\,dx'$$