

Vorlesung Thermodynamik und Fokker-Planck-Gleichungen

- im Rahmen der Fokker-Planck-Gleichung, also auf dem Level einer Ensemblebeschreibung, können thermodynamische Größen identifiziert werden, so daß der 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt ist
- neuere Arbeiten legen nahe, daß die thermodynamischen Größen auch auf dem Level von Trajektorien, beschrieben durch die Langevingleichung, identifiziert werden können
- dies erlaubt eine mikroskopische Begründung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik (zumindest "mikroskopischer" als auf dem Ensemblelevel)

1 Thermodynamische Größen als Ensemblemittelwerte

- wir gehen aus von der Fokker-Planck-Gleichung

$$\begin{aligned} \partial_t p(x, t) &= \left(-\partial_x D^{(1)}(x, t) + \partial_x^2 D^{(2)}(x, t) \right) p(x, t) \\ &= \left(-\partial_x D^{(1)}(x, t) + \partial_x D^{(2)}(x, t) \partial_x + \partial_x D^{(2)'}(x, t) \right) p(x, t) \\ &= \partial_x \left(- \underbrace{\left(D^{(1)}(x, t) - D^{(2)'}(x, t) \right)}_{u(x, t)} + \underbrace{D^{(2)}(x, t)}_{D(x, t)} \partial_x \right) p(x, t) \end{aligned}$$

$$\partial_t p(x, t) = -\partial_x J(x, t)$$

$$J(x, t) = (u(x, t) - D(x, t) \partial_x) p(x, t)$$

$x \in \Omega$, natürliche Randbedingungen, Ω : Zustandsraum

- die thermodynamischen Größen Arbeit W , Energie E , Wärme Q und Entropie S müssen identifiziert werden
- 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik müssen konsistent im Rahmen von Fokker-Planck-Gleichungen formuliert werden
- 1. Hauptsatz

$$\dot{E}(t) = \dot{W}(t) + \dot{Q}(t)$$

- Entropie von System + Umgebung: $S_{\text{tot}}(t) = S(t) + S_{\text{env}}(t)$

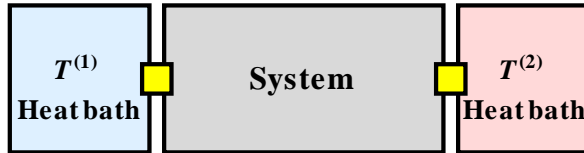


Figure 1: Ein System welches an 2 Wärmebäder verschiedener Temperatur ankopelt kann einen stationären Nichtgleichgewichtszustand erreichen.

- Entropie des Systems: $S(t)$, Entropie der Umgebung (also insbesondere der Bäder): $S_{\text{env}}(t)$

Entropieproduktion $\dot{S}(t)$ des Systems kann aufgeteilt werden in nichtnegative irreversibel produzierte Entropie $\dot{S}_i(t) \geq 0$ und reversiblen Entropietransport $\dot{S}_e(t)$ über die Grenzen des Systems

$$\dot{S}(t) = \dot{S}_i(t) + \dot{S}_e(t)$$

- für $\dot{S}_e(t)$ gibt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik den Zusammenhang mit dem reversiblen Wärmetransport $\dot{Q}(t)$ in ein Wärmebad der inversen Temperatur β

$$\dot{S}_e(t) = \beta \dot{Q}(t)$$

- hier soll Verallgemeinerung für mehrere Wärmebäder unterschiedlicher Temperatur oder, allgemeiner, mehrerer verschiedener Reservoirs (z. B. Chemiostaten) gezeigt werden, dann kann es einen stationären Nichtgleichgewichtszustand geben: jedes einzelne Reservoir versucht das System in seinen Gleichgewichtszustand zu treiben
- die Bäder werden sehr groß angenommen, so daß sie immer im thermodynamischen Gleichgewicht sind und bei Auslenkung aus dem Gleichgewicht unendlich schnell in dieses relaxieren
- wir betrachten verschiedene Prozesse ρ , z. B. verschiedene chemische Reaktionen oder verschiedene Wärmebäder¹ unterschiedlicher Temperatur $\beta^{(\rho)}$
- jedes einzelne Reservoir ρ kann einen Wahrscheinlichkeitsstrom $J^{(\rho)}$ be-

¹C. Van den Broeck, M. Esposito, Phys. Rev. E **82**, 011144 (2010)

wirken

$$\begin{aligned}
 J(x, t) &= \sum_{\rho} J^{(\rho)}(x, t), \\
 J^{(\rho)}(x, t) &= u^{(\rho)}(x, t) p(x, t) - D^{(\rho)}(x, t) \partial_x p(x, t), \\
 u(x, t) &= \sum_{\rho} u^{(\rho)}(x, t), \\
 D(x, t) &= \sum_{\rho} D^{(\rho)}(x, t), \\
 \partial_t p(x, t) &= - \sum_{\rho} \partial_x \left(u^{(\rho)}(x, t) - D^{(\rho)}(x, t) \partial_x \right) p(x, t) = - \sum_{\rho} \partial_x J^{(\rho)}(x, t)
 \end{aligned}$$

- Systementropie $S(t)$ ist gegeben durch die Shannon-Entropie für die kontinuierliche Verteilung $p(x, t)$

Systementropie

$$S(t) = - \int_{\Omega} dx p(x, t) \ln p(x, t)$$

- bei Betrachtung der Zeitentwicklung der Systementropie läßt sich ein nicht-negativer Term als irreversible Entropieproduktion $\dot{S}_i(t)$ identifizieren

$$\begin{aligned}
 \dot{S}(t) &= - \int_{\Omega} dx \ln p(x, t) \partial_t p(x, t) \\
 &= \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \ln p(x, t) \partial_x J^{(\rho)}(x, t) \\
 &= - \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{\partial_x p(x, t)}{p(x, t)} J^{(\rho)}(x, t) \\
 &= \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{J^{(\rho)}(x, t) - u^{(\rho)}(x, t) p(x, t)}{p(x, t) D^{(\rho)}(x, t)} J^{(\rho)}(x, t) \\
 &= \underbrace{\sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{J^{(\rho)}(x, t)^2}{p(x, t) D^{(\rho)}(x, t)}}_{=\dot{S}_i(t) \geq 0} - \underbrace{\sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{u^{(\rho)}(x, t)}{D^{(\rho)}(x, t)} J^{(\rho)}(x, t)}_{=\dot{S}_e(t)}
 \end{aligned}$$

irreversible Entropieproduktion $\dot{S}_i(t) \geq 0$

$$\dot{S}_i(t) = \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{J^{(\rho)}(x,t)^2}{p(x,t) D^{(\rho)}(x,t)}$$

reversibler Entropietransport $\dot{S}_e(t)$ über die Grenzen des Systems

$$\dot{S}_e(t) = - \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{u^{(\rho)}(x,t)}{D^{(\rho)}(x,t)} J^{(\rho)}(x,t)$$

- definiere die thermodynamischen Kräfte $X^{(\rho)}$

$$\dot{S}_i(t) = \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx \frac{J^{(\rho)}(x,t)^2}{p(x,t) D^{(\rho)}(x,t)} = \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx J^{(\rho)}(x,t) X^{(\rho)}(x,t),$$

$$X^{(\rho)}(x,t) = \frac{J^{(\rho)}(x,t)}{p(x,t) D^{(\rho)}(x,t)}$$

- auch im Rahmen der linearen irreversiblen Thermodynamik werden lineare Relationen der Art

$$\mathbf{J}_k = L_k \mathbf{X}_k$$

zwischen dem Fluss \mathbf{J}_k einer beliebigen physikalischen Größe k , dem Transportkoeffizienten L_k dieser Größe und \mathbf{X}_k , der zu k korrespondierenden thermodynamischen Kraft, abgeleitet werden; das motiviert die Interpretation von $X^{(\rho)}$

- zur statistischen Formulierung des 1. Hauptsatzes muss eine mikroskopische innere Energie $H(x,t)$ (i. A. nicht die Hamiltonfunktion!) definiert werden

Systemenergie $E(t)$ ist definiert als Mittelwert der mikroskopischen Energie $H(x,t)$

$$E(t) = \langle H(x,t) \rangle = \int_{\Omega} dx H(x,t) p(x,t)$$

- wir betrachten den Gleichgewichtszustand, der sich ergibt, wenn das System an ein einzelnes Bad ρ ankoppelt
- für ein Wärmebad muss sich nach den Regeln der statistischen Physik des Gleichgewichts dann der kanonische Gleichgewichtszustand mit

$$p^{\text{eq}}(x) \sim \exp\left(-\beta^{(\rho)} H(x)\right)$$

einstellen ($H(x, t)$ darf für einen Gleichgewichtszustand natürlich nicht von t abhängen), das System hat dann die inverse Temperatur $\beta^{(\rho)}$ des Bades

- aus der Fokker-Planck-Gleichung mit nur einem angekoppelten Bad folgt für die stationäre Gleichgewichtsverteilung $p(x)$

$$0 = u^{(\rho)}(x)p(x) - D^{(\rho)}(x)\partial_x p(x)$$

$$\frac{\partial_x p(x)}{p(x)} = \frac{u^{(\rho)}(x)}{D^{(\rho)}(x)}$$

$$p(x) \sim \exp\left(\int^x d\tilde{x} \frac{u^{(\rho)}(\tilde{x})}{D^{(\rho)}(\tilde{x})}\right)$$

- also muss für die Energie $H(x)$ gelten

$$\beta^{(\rho)} H(x) = - \int^x d\tilde{x} \frac{u^{(\rho)}(\tilde{x})}{D^{(\rho)}(\tilde{x})},$$

oder, wenn wir die Kräfte $F(x)$ (nicht die thermodynamischen Kräfte!)

$$F(x) = -\partial_x H(x)$$

einführen

- diese Relation wird bezeichnet als

local detailed balance^a

$$\beta^{(\rho)} F(x) = \frac{u^{(\rho)}(x)}{D^{(\rho)}(x)}$$

^aC. Van den Broeck, M. Esposito, Phys. Rev. E **82**, 011144 (2010)

- Anmerkungen:

- diese Relation soll auch im Nichtgleichgewicht für zeitabhängige $u^{(\rho)}$ und $D^{(\rho)}$ und bei Ankopplung an mehrere Bäder gültig sein, da sie nicht vom Zustand des Systems (also von der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x, t)$) abhängt, ansonsten würde das System im Gleichgewicht bei Ankopplung an nur ein Bad nicht den passenden Gleichgewichtszustand erreichen
- gilt nicht nur für Wärmebäder
- eine ähnliche Relation wird für die Übergangsraten in Mastergleichungen benutzt
- die hier gezeigte Ableitung ist eher eine Motivation für die Annahme der local detailed balance, kein strenger Beweis

- man versucht solche Relationen auch aus Hamiltonschen oder quantenmechanischen Grundgleichungen abzuleiten (“dynamical detailed balance”), z. B. für KMS (Kubo-Martin-Schwinger)-Zustände
- x in der Fokker-Planck-Gleichung ist nicht notwendigerweise eine Ortsvariable ($x \triangleq$ Geschwindigkeit v für ein freies Brownsches Teilchen!)
 \Rightarrow Kraft F ist nicht notwendigerweise gegeben als Kraft im mechanischen Sinne, z. B. Reibungskraft = Ableitung der kinetischen Energie nach der Geschwindigkeit

- mit der Definition der mikroskopischen Energie kann der

1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\begin{aligned} \dot{E}(t) &= \underbrace{\int_{\Omega} dx p(x, t) \partial_t H(x, t)}_{\dot{W}(t)} + \underbrace{\int_{\Omega} dx H(x, t) \partial_t p(x, t)}_{\dot{Q}(t)} \\ &= \dot{W}(t) + \dot{Q}(t) \end{aligned}$$

formuliert werden

- für die reversibel ausgetauschte Wärme findet man

$$\begin{aligned} \dot{Q}(t) &= \int_{\Omega} dx H(x, t) \partial_t p(x, t) \\ &= - \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx H(x, t) \partial_x J^{(\rho)}(x, t) \\ &= \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx J^{(\rho)}(x, t) \partial_x H(x, t) \\ &= - \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx J^{(\rho)}(x, t) F(x, t) \\ &= \sum_{\rho} \dot{Q}^{(\rho)}(t) \end{aligned}$$

- für den Entropiefluss gilt nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\begin{aligned} \dot{S}_e(t) &= \sum_{\rho} \beta^{(\rho)} \dot{Q}^{(\rho)}(t) \\ &= - \sum_{\rho} \beta^{(\rho)} \int_{\Omega} dx J^{(\rho)}(x, t) F(x, t) \\ &= - \sum_{\rho} \int_{\Omega} dx J^{(\rho)}(x, t) \frac{u^{(\rho)}(x, t)}{D^{(\rho)}(x, t)} \end{aligned}$$

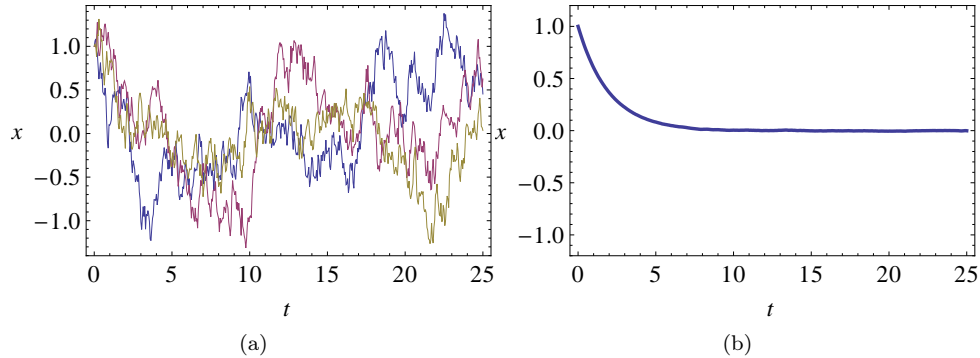


Figure 2: (a) 3 Trajektorien der Langevin Gleichung $\dot{x}(t) = -\gamma x(t) + \sigma \zeta(t)$ mit Gaußischem weißem Rauschen $\zeta(t)$ und Anfangsbedingung $x(0) = 1$.

(b) Mittlere Trajektorie $\bar{x}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} x(t)$ berechnet mit $N = 50000$ Einzeltrajektorien.

- Vergleich mit dem Ergebnis für $\dot{S}_e(t)$ von oben zeigt, daß die mikroskopische Energie $H(x, t)$ richtig identifiziert wurde
- Fazit: im Rahmen von Fokker-Planck-Gleichungen, also auf dem Ensemble-Level, kann Thermodynamik konsistent formuliert werden
- ist dies auch auf dem mikroskopischeren Level von Trajektorien möglich?

2 Thermodynamische Größen für einzelne Trajektorien

2.1 Zusammenhang zwischen Größen im Ensemble und entlang einzelner Trajektorien

- Langevin-Gleichungen sind Differentialgleichungen für die Trajektorien eines Teilchens durch den Zustandsraum eines stochastischen Systems
- bei jedem (numerischen) Lösen des Systems hat das Rauschen eine unterschiedliche Realisierung, und deswegen auch die Lösung der Langevingleichung
- numerisch kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x, t)$ aus der Berechnung (oder Messung) vieler einzelner Trajektorien extrahiert werden
- eine physikalische Größe $G(x(t), t)$ läßt sich für jeden Wert $x(t)$ einer Trajektorie berechnen

- Mittelwert dieser Größe über viele Trajektorien muß äquivalent zum Ensemblemittel $\langle G(x, t) \rangle = \int_{\Omega} dx p(x, t) x$ sein
- $\frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} G(x(t), t)$ bedeutet: ermittle (berechnen durch numerisches Lösen der Langevin-Gleichung oder messen) N Pfade $x(t)$ definiert auf dem Zeitintervall $[0, t]$, berechne für jeden einzelnen Pfad $G(x(t), t)$ und bilde den zeitabhängigen Mittelwert
- Beispiel für Größe, die sich entlang eines Pfades definieren läßt: mittlere Trajektorie

$$\bar{x}(t) = \langle x(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} x(t) = \int_{\Omega} dx p(x, t) x$$

- Beispiel für Größe, die sich entlang eines Pfades definieren läßt: mikroskopische Energie $H(x(t), t)$, für den makroskopischen Mittelwert folgt

$$E(t) = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} H(x(t), t) = \int_{\Omega} dx p(x, t) H(x, t)$$

- allgemeiner Zusammenhang für eine Observable $G(x, t)$ auf dem Ensemble- und dem Trajektorienlevel

$$\langle G(x(t), t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} G(x(t), t) = \int_{\Omega} dx p(x, t) G(x, t)$$

- man kann statt einer Wahrscheinlichkeitsverteilung über Ensemble auch eine Pfadwahrscheinlichkeitsverteilung ableiten, die Summe über alle Pfade läßt sich dann schreiben als Pfadintegral

$$\frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} G(x(t), t) = \sum_{x(t), x_0} p[x(t)|x_0] p(x_0, 0) G(x(t), t),$$

wobei $p[x(t)|x_0]$ die Wahrscheinlichkeit für den Pfad $x(t)$ mit der Anfangsbedingung $x(0) = x_0$ ist und $p(x_0, 0)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Anfangsbedingung

- wir betrachten im Folgenden nur einen Prozess bzw. ein Bad ρ , d. h. $J^{(\rho)} = J$, $u^{(\rho)} = u$, $D^{(\rho)} = D$
- Wie sieht es aber aus mit der Geschwindigkeit entlang eines Pfades? Entlang eines Pfades ist diese wohldefiniert (abgesehen diverser Unstetigkeiten durch das Rauschen, ist aber nicht grundsätzlich ein Problem), auf der Ensembleebene ist sie nicht definiert

$$\langle \dot{x}(t) \rangle = \partial_t \langle x(t) \rangle = \partial_t \int_{\Omega} dx p(x, t) x = \int_{\Omega} dx \partial_t p(x, t) x$$

$$\begin{aligned}
\langle \dot{x}(t) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \dot{x}(t) = \int_{\Omega} dx p(x, t) \dot{x} = \int_{\Omega} dx \partial_t p(x, t) x \\
&= - \int_{\Omega} dx x \partial_x J(x, t) = \int_{\Omega} dx J(x, t) = \int_{\Omega} dx p(x, t) \frac{J(x, t)}{p(x, t)} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \left. \frac{J(x, t)}{p(x, t)} \right|_{x=x(t)} = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \left. \frac{(u(x, t) - D(x, t) \partial_x) p(x, t)}{p(x, t)} \right|_{x=x(t)}
\end{aligned}$$

- hier ergibt sich ein seltsamer Zusammenhang: der letzte Ausdruck hängt von Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x, t)$ (direkt und über $J(x, t)$) ab, die sich ja nur über die Berechnung vieler (aller) Trajektorien ergibt
- um den Ausdruck $\frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \left. \frac{J(x, t)}{p(x, t)} \right|_{x=x(t)}$ für eine einzelne Trajektorie zu berechnen, muss man also schon die Gesamtheit aller Trajektorien kennen!
- alternativ kann man ja immer noch

$$\langle \dot{x}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \dot{x}(t)$$

benutzen...

- betrachte jetzt die (mit großem S werden Entropien als Ensemblegrößen, mit kleinem s Entropien als Pfadgrößen bezeichnet)

Entropie entlang einer Trajektorie^a

$$s(t) = - \ln p(x(t), t)$$

^aU. Seifert, "Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem", Phys. Rev. Lett. **95** 040602 (2005)

- der Ensemblewert berechnet sich zu

$$S(t) = - \frac{1}{N} \sum_{\text{Pfade } x(t)} \ln p(x(t), t) = - \int_{\Omega} dx p(x, t) \ln p(x, t),$$

in Übereinstimmung mit oben

- es wird sich zeigen, daß mit dieser Definition die Thermodynamik entlang einer Trajektorie konsistent abgeleitet werden kann
- Entropie ist seltsam: man kann die Entropie entlang einer Trajektorie definieren, man muss dazu aber schon die Gesamtheit aller Trajektorien (die Ensembleverteilung $p(x, t)$) kennen!

- betrachte Zeitentwicklung von $s(t)$

$$\begin{aligned} \dot{s}(t) &= - \left. \frac{\partial_t p(x,t)}{p(x,t)} \right|_{x=x(t)} - \left. \frac{\partial_x p(x,t)}{p(x,t)} \right|_{x=x(t)} \dot{x}(t) \\ &= \underbrace{- \left. \frac{\partial_t p(x,t)}{p(x,t)} \right|_{x=x(t)} + \left. \frac{J(x,t)}{p(x,t) D(x,t)} \right|_{x=x(t)} \dot{x}(t)}_{=\dot{s}_i(t)} \underbrace{- \left. \frac{u(x,t)}{D(x,t)} \right|_{x=x(t)} \dot{x}(t)}_{=\dot{s}_e(t)} \end{aligned}$$

- Check auf thermodynamische Konsistenz der Entropiedefinition (die Geschwindigkeiten $\dot{x}(t)$ werden zu $\frac{J(x,t)}{p(x,t)}$)

$$\begin{aligned} \langle \dot{s}(t) \rangle &= \int_{\Omega} dx p(x,t) \dot{s}(t) \\ &= - \underbrace{\int_{\Omega} dx \partial_t p(x,t)}_{=0} + \underbrace{\int_{\Omega} dx \frac{J(x,t)^2}{p(x,t) D(x,t)}}_{=\dot{S}_i(t)} - \underbrace{\int_{\Omega} dx J(x,t) \frac{u(x,t)}{D(x,t)}}_{=\dot{S}_e(t)} \end{aligned}$$

- das bestätigt die Identifizierung von $\dot{s}_e(t)$

reversibler Entropietransport $\dot{s}_e(t)$ entlang des Pfades $x(t)$

$$\dot{s}_e(t) = - \left. \frac{u(x,t)}{D(x,t)} \right|_{x=x(t)} \dot{x}(t)$$

- und die Identifizierung von $\dot{s}_i(t)$ als

irreversible Entropieproduktion $\dot{s}_i(t)$ entlang des Pfades $x(t)$

$$\dot{s}_i(t) = - \left. \frac{\partial_t p(x,t)}{p(x,t)} \right|_{x=x(t)} + \left. \frac{J(x,t)}{p(x,t) D(x,t)} \right|_{x=x(t)} \dot{x}(t)$$

- eine alternative Ableitung für die Bilanz der Entropieproduktion gelingt mit Hilfe des Fluktuationstheorems
- um das Fluktuationstheorem abzuleiten, muss man die Pfadwahrscheinlichkeiten $p[x(\tau) | x_0]$ berechnen

2.2 Ableitung der Pfadwahrscheinlichkeit² $p[x(\tau) | x_0]$

- Fokker-Planck-Gleichung (FPG) für Übergangswahrscheinlichkeit $P(x, t | x', t')$

$$\begin{aligned}\partial_t P(x, t | x', t') &= \hat{L}_{FP} P(x, t | x', t'), \\ \hat{L}_{FP} &= -\partial_x D^{(1)}(x, t) + \partial_x^2 D^{(2)}(x, t)\end{aligned}$$

- die rechte Seite lässt sich schreiben als (mit partieller Integration in der 2. Zeile)

$$\begin{aligned}& \left(-\partial_x D^{(1)}(x, t) + \partial_x^2 D^{(2)}(x, t) \right) P(x, t | x', t') \\ &= \int_{\Omega} d\hat{x} \delta(x - \hat{x}) \left(-\partial_{\hat{x}} D^{(1)}(\hat{x}, t) + \partial_{\hat{x}}^2 D^{(2)}(\hat{x}, t) \right) P(\hat{x}, t | x', t') \\ &= \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t | x', t') \left(D^{(1)}(\hat{x}, t) \partial_{\hat{x}} + D^{(2)}(\hat{x}, t) \partial_{\hat{x}}^2 \right) \delta(x - \hat{x})\end{aligned}$$

- integriere die FPG über ein Zeitintervall und entwickle die rechte Seite bis zur 1. Ordnung in ϵ mit $0 < \epsilon \ll 1$

$$\begin{aligned}\int_{t'}^{t'+\epsilon} dt \partial_t P(x, t | x', t') &= P(x, t' + \epsilon | x', t') - P(x, t' | x', t') \\ &= \int_{t'}^{t'+\epsilon} dt \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t | x', t') \left(D^{(1)}(\hat{x}, t) \partial_{\hat{x}} + D^{(2)}(\hat{x}, t) \partial_{\hat{x}}^2 \right) \delta(x - \hat{x}) \\ &= \epsilon \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \left(D^{(1)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}} + D^{(2)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}}^2 \right) \delta(x - \hat{x}) + \mathcal{O}(\epsilon^2)\end{aligned}$$

- die δ Funktion kann dargestellt werden als

$$\delta(x - \hat{x}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(x - \hat{x})}$$

²Hannes Risken, "The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications", 2nd edition, Springer Series in Synergetics

- es folgt

$$\begin{aligned}
& P(x, t' + \epsilon | x', t') \\
&= \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \left(1 + \epsilon D^{(1)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}} + \epsilon D^{(2)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}}^2 \right) \delta(x - \hat{x}) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\
&= \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \left(1 + \epsilon D^{(1)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}} + \epsilon D^{(2)}(\hat{x}, t') \partial_{\hat{x}}^2 \right) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(x - \hat{x})} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(1 + \epsilon i\omega D^{(1)}(\hat{x}, t') - \epsilon \omega^2 D^{(2)}(\hat{x}, t') \right) e^{i\omega(x - \hat{x})} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp \left(\epsilon i\omega D^{(1)}(\hat{x}, t') - \epsilon \omega^2 D^{(2)}(\hat{x}, t') + i\omega(x - \hat{x}) \right) \\
&= \int_{\Omega} d\hat{x} P(\hat{x}, t' | x', t') \frac{\exp \left(-\frac{(x - \hat{x} + D^{(1)}(\hat{x}, t') \epsilon)^2}{4D^{(2)}(\hat{x}, t') \epsilon} \right)}{2\sqrt{\pi D^{(2)}(\hat{x}, t') \epsilon}}
\end{aligned}$$

- der Schritt von der vorletzten zur letzten Zeile ist nicht ganz korrekt, es kann aber gezeigt werden³, daß der folgende Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit korrekt ist
- mit $P(\hat{x}, t' | x', t') = \delta(\hat{x} - x')$ folgt die

Übergangswahrscheinlichkeit von x' zum Zeitpunkt t nach x zum Zeitpunkt $t + \epsilon$

$$P(x, t + \epsilon | x', t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D^{(2)}(x', t) \epsilon}} \exp \left(-\frac{(x - x' + D^{(1)}(x', t) \epsilon)^2}{4D^{(2)}(x', t) \epsilon} \right)$$

- es kann gezeigt werden, daß diese Übergangswahrscheinlichkeit äquivalent zur Fokker-Planck-Gleichung ist
- die Chapman-Kolmogorov-Gleichung ist

$$P(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int_{\Omega} dx_2 P(x_3, t_3 | x_2, t_2) P(x_2, t_2 | x_1, t_1)$$

- iteratives anwenden der Chapman-Kolmogorov-Gleichung

$$\begin{aligned}
p(x, t) &= \int_{\Omega} dx_{N-1} \int_{\Omega} dx_{N-2} \dots \int_{\Omega} dx_0 P(x, t | x_{N-1}, t_{N-1}) P(x_{N-1}, t_{N-1} | x_{N-2}, t_{N-2}) \dots \\
& P(x_1, t_1 | x_0, t_0) p(x_0, t_0)
\end{aligned}$$

³R. Graham, "Path-integral methods in Nonequilibrium Thermodynamics and statistics", Stochastic processes in nonequilibrium systems (1978)

- mit $\epsilon = t_{i+1} - t_i$ und den Übergangswahrscheinlichkeiten für kleine Zeiten ϵ folgt die Pfadwahrscheinlichkeit $p[x(\tau) | x_0]$ für einen Pfad mit der Anfangsbedingung $x_0 = x(0)$

$$p(x, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \underbrace{\int \dots \int}_{N \times} \frac{\prod_{i=0}^{N-1} dx_i}{\sqrt{4\pi D^{(2)}(x_i, t_i) \epsilon}} \exp\left(-\sum_{i=0}^{N-1} \frac{(x_{i+1} - x_i - D^{(1)}(x_i, t_i) \epsilon)^2}{4D^{(2)}(x_i, t_i) \epsilon}\right) p(x_0, 0),$$

$$p[x(\tau) | x_0] \prod_{i=0}^{N-1} dx_i \sim \frac{\prod_{i=0}^{N-1} dx_i}{\sqrt{4\pi D^{(2)}(x_i, t_i) \epsilon}} \exp\left(-\int_0^t d\tau \frac{(\dot{x}(\tau) - D^{(1)}(x(\tau), \tau))^2}{4D^{(2)}(x(\tau), \tau)}\right)$$

2.3 Fluktuationstheorem

- das Fluktuationstheorem ergibt durch Vergleich der Pfadwahrscheinlichkeit $p[x(\tau) | x_0]$ für eine Trajektorie $x(\tau)$ und Anfangsbedingung $x(0) = x_0$ und Endzustand $x(t) = x_t$ mit der Pfadwahrscheinlichkeit $p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0]$ der rückwärts durchlaufenen Trajektorie $\tilde{x}(\tau) = x(t - \tau)$ mit der Anfangsbedingung $\tilde{x}(0) = \tilde{x}_0 = x(t) = x_t$ und dem Endzustand $\tilde{x}(t) = \tilde{x}_t = x(0) = x_0$
- der Einfachheit halber betrachten wir nur additives Rauschen, $D^{(2)}(x, \tau) = D^{(2)}(\tau)$, und keine explizite Zeitabhängigkeit des Drift- und Diffusionskoeffizienten,

$$D^{(2)}(\tau) = D^{(2)},$$

$$D^{(1)}(x, \tau) = D^{(1)}(x),$$

das Fluktuationstheorem läßt sich aber auch allgemein beweisen

- die Pfadwahrscheinlichkeiten sind

$$p[x(\tau) | x_0] \sim \exp\left(-\int_0^t d\tau \frac{(\dot{x}(\tau) - D^{(1)}(x(\tau)))^2}{4D^{(2)}}\right)$$

$$p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0] \sim \exp\left(-\int_0^t d\tau \frac{(\dot{\tilde{x}}(\tau) - D^{(1)}(\tilde{x}(\tau)))^2}{4D^{(2)}}\right)$$

- die Pfadwahrscheinlichkeiten sind normierte Wahrscheinlichkeiten, der Normierungsfaktor läßt sich aber schwer berechnen und ist gleich für $p[x(\tau) | x_0]$ und $p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0]$ und deswegen für die folgende Betrachtung nicht wichtig

- wir betrachten eine beliebige Funktion $\mathcal{L}(\tilde{x}(\tau), \dot{\tilde{x}}(\tau), \tau)$ des zeitumgekehrten Pfades $\tilde{x}(\tau)$

$$\begin{aligned}\tilde{x}(\tau) &= x(t - \tau) \\ \int_0^t d\tau \mathcal{L}(\tilde{x}(\tau), \dot{\tilde{x}}(\tau), \tau) &= \int_0^t d\tau \mathcal{L}(x(t - \tau), \dot{x}(t - \tau), \tau) \\ \tilde{\tau} = t - \tau, &= - \int_t^0 d\tilde{\tau} \mathcal{L}(x(\tilde{\tau}), -\dot{x}(\tilde{\tau}), t - \tilde{\tau}) = \int_0^t d\tau \mathcal{L}(x(\tau), -\dot{x}(\tau), t - \tau),\end{aligned}$$

also

$$\int_0^t d\tau \mathcal{L}(x(\tau), \dot{x}(\tau), \tau) - \int_0^t d\tau \mathcal{L}(\tilde{x}(\tau), \dot{\tilde{x}}(\tau), \tau) = \int_0^t d\tau (\mathcal{L}(x(\tau), \dot{x}(\tau), \tau) - \mathcal{L}(x(\tau), -\dot{x}(\tau), t - \tau))$$

- jetzt kann man für das logarithmische Verhältnis der Pfadwahrscheinlichkeiten folgende Relation ableiten

$$\begin{aligned}\ln \frac{p[x(\tau) | x_0]}{p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0]} &= - \int_0^t d\tau \frac{(\dot{x}(\tau) - D^{(1)}(x(\tau)))^2}{4D^{(2)}} + \int_0^t d\tau \frac{(\dot{\tilde{x}}(\tau) - D^{(1)}(\tilde{x}(\tau)))^2}{4D^{(2)}} \\ &= \int_0^t d\tau \left(- \frac{(\dot{x}(\tau) - D^{(1)}(x(\tau)))^2}{4D^{(2)}} + \frac{(-\dot{x}(\tau) - D^{(1)}(x(\tau)))^2}{4D^{(2)}} \right) \\ &= \int_0^t d\tau \dot{x}(\tau) \frac{D^{(1)}(x(\tau))}{D^{(2)}} = \int_0^t d\tau \dot{x}(\tau) \frac{u(x(\tau))}{D}\end{aligned}$$

$$\ln \frac{p[x(\tau) | x_0]}{p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0]} = \int_0^t d\tau \dot{x}(\tau) \frac{u(x(\tau))}{D}$$

- wir beweisen (mit $x_0 = x(0)$, $\tilde{x}_0 = \tilde{x}(0) = x(t)$, $p(x(0), 0)$) das

Fluktuationstheorem für R

$$\begin{aligned}R &= \ln \frac{p[x(\tau) | x_0] p(x(0), 0)}{p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0] p(\tilde{x}(0), t)} \\ \langle e^{-R} \rangle &= \sum_{x(\tau), x_0} p[x(\tau) | x_0] p(x_0, 0) e^{-R} \\ &= \sum_{x(\tau), x_0} p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0] p(\tilde{x}_0, t) = 1\end{aligned}$$

- $p(x_0, 0)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Pfad die Anfangsbedingung $x(0) = x_0$ hat, equivalent für den Endpunkt $p(\tilde{x}_0, t)$
- es wurde benutzt, daß $p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0] p(\tilde{x}_0, t)$ eine normierte Pfadwahrscheinlichkeit ist
- mit der Jensensche Ungleichung: $\langle \phi(x) \rangle \geq \phi(\langle x \rangle)$ wenn $\phi''(x) \geq 0$ für alle x
- und mit $\phi(x) = e^x$

$$\langle e^{-R} \rangle \geq e^{-\langle R \rangle}$$

$$\ln \left(\underbrace{\langle e^{-R} \rangle}_{=1} \right) \geq -\langle R \rangle$$

folgt

wenn für R eine Fluktuationstheorem bewiesen werden kann, ist

$$\langle R \rangle \geq 0$$

- definiere die Änderung der Entropien in endlicher Zeit

$$\Delta s_e(t) = s_e(t) - s_e(0) = \int_0^t d\tau \dot{s}_e(\tau) = - \int_0^t d\tau \dot{x}(\tau) \frac{u(x(\tau))}{D} = - \ln \frac{p[x(\tau) | x_0]}{p[\tilde{x}(\tau) | \tilde{x}_0]}$$

$$\Delta s(t) = s(t) - s(0) = - \ln \frac{p(x(t), t)}{p(x(0), 0)}$$

- jetzt betrachten wir den Zusammenhang zwischen R und Entropien $s_e(t)$ und $s(t)$

$$\begin{aligned} -R &= - \ln \frac{p[x(t) | x_0]}{p[\tilde{x}(t) | \tilde{x}_0]} - \ln \frac{p(x(0), 0)}{p(\tilde{x}(0), t)} \\ &= \Delta s_e(t) + \ln \frac{p(x(t), t)}{p(x(0), 0)} \\ &= \Delta s_e(t) - \Delta s(t) \end{aligned}$$

- mit

$$\Delta s(t) = \Delta s_e(t) + \Delta s_i(t)$$

folgt

$$R = \Delta s_i(t)$$

- das ist die

Ableitung des 2. Hauptsatzes aus dem Fluktuationstheorem

$$\langle \Delta s_i(t) \rangle \geq 0$$

- Änderung der irreversibel produzierten Entropie $\Delta s_i(t)$ ist im Mittel über viele Trajektorien ≥ 0 , für eine einzelne Trajektorie kann aber auch durchaus $\Delta s_i(t) < 0$ sein
- 2. Hauptsatz ist eine statistische Aussage: die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt im Mittel zu
- damit kann man den 2. Hauptsatz "mikroskopischer" begründen: statt die Entropieproduktion nur für ein Ensemble berechnen zu können, kann man jetzt entlang jeder einzelnen Trajektorie die Änderung der Entropie berechnen, aber man braucht dazu immer noch die Kenntnis der Ensembleverteilung $p(x, t)$