

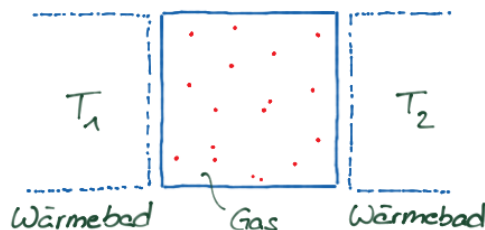
Bislang haben wir ausschließlich Vielteilchensysteme im Gleichgewicht betrachtet, deren statistische Beschreibung durch zeitlich konstante Wahrscheinlichkeiten aller (dynamisch zugänglichen) Mikrozustände gegeben ist.

Nun ist es aber auch so, daß es eine Vielzahl an Gründen und Mechanismen gibt, die dazu führen, daß ein Vielteilchensystem eben nicht in einem Gleichgewichtszustand sind:

- das System wird von außen angetrieben und dadurch immer wieder von Gleichgewichtszuständen entfernt
- räumliche Inhomogenität, z.B. ein Gas zwischen zwei Wärmebädern unterschiedlicher Temperatur
- lange Equilibrationszeiten, d.h. lange Zeiten zum Erreichen des Gleichgewichts: eine langsame Dynamik führt dazu, daß auf (experimentell) relevanten Zeitskalen die Gleichgewichtsverteilung nicht erreicht wird, z.B. Gläser
- Dynamik des Systems führt nicht auf Gleichgewicht

Für dazwischenliegende Nichtgleichgewichtssysteme existiert keine umfassende Theorie und es gibt kein zentrales Konzept wie die Entropie. Stattdessen gibt es eine Vielzahl an Ansätzen und Modellen, welche unterschiedliche Aspekte des Nichtgleichgewichts beschreiben. Wir werden daher im folgenden lediglich einige ausgewählte Grundlagen und Beispiele diskutieren. Die Nichtgleichgewichtsphysik ist ein zentrales Thema der aktuellen Forschung. (AG Diehl, AG Rosch, ...)

Beispiele: Transportphänomene



→ Wärmetransport entlang eines Temperaturgradienten

→ zeitlich konstanter Wärmestrom (steady state)

Elektrische Ströme zwischen unterschiedlichen Ladungspotentialen (Spannungen) sind ein weiteres wohertrautes Transportphänomen.

Magnetische Felder treiben geladene Teilchen auf Kreisbahnen $\rightarrow$ Ringströme

$\rightarrow$ Teilchendichte $\rho(x,t)$ ist konstant in t , aber es fließen Teilchenströme

$\rightarrow$ non-equilibrium steady state (Zustand bricht Zeitumkehr-Invarianz)

Musterbildung in periodischen dynamischen Prozessen

z.B. Belousov - Zhabotinsky - Reaktion

(chemischer Oszillator mit kreisförmigen Reaktionsschema $\begin{matrix} A & \xrightarrow{\quad} & B \\ & \nwarrow & \uparrow \\ & C & \end{matrix}$)

Stochastische Prozesse

Ein stochastischer Prozess beschreibt eine (oder mehrere) Variablen, die zufallsverteilt sind und sich in der Zeit entwickeln. Stochastische Prozesse werden zur Modellierung von dynamischen Prozessen genutzt, etwa der zeitlichen Entwicklung von Vielteilchensystemen (von Interesse hier), aber auch zur Beschreibung von z.B. Börsenkursen, Nutzerverhalten, medizinischen Daten, ...

Generelles Setup:

$r = 1, 2, 3, \dots$

Mikrozustand

(hier diskret, z.B. 2^N Zustände für Ising Spins)

$p_r(t)$

Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im Zustand r zu finden

W_{qr}

Übergangsrate von Zustand q nach Zustand r

Wahrscheinlichkeit, ein System, das zur Zeit t im Zustand q war, zur Zeit $t + \Delta t$ in Zustand r zu finden, ist $W_{qr} \cdot \Delta t + O(\Delta t^2)$

Unser Ziel wird es sein, $p_r(t)$ zu bestimmen. Denn während $r(t)$ für den stoch. Prozess eine Zufallsvariable ist, ist dies $p_r(t)$ nicht.

Ein stochastischer Prozess ist eine effektive Beschreibung der Dynamik des Systems. Wir sollten uns auch hier wieder vergegenwärtigen, daß die tatsächliche Dynamik zumindest für klassische Systeme deterministisch ist.

Die Zufälligkeit in der stochastischen Beschreibung entsteht aus einer gewissen Unkenntnis bestimmter Aspekte der Dynamik. Dazu gehört etwa, daß uns oft der Anfangszustand ($t=0$) nicht präzise bekannt ist (vgl. Chaos) oder aber der Kontakt zu einem Wärmebad in dem Sinne unbekannt ist, daß wir nicht dessen Dynamik explizit behandeln wollen. Stattdessen modellieren wir den Kontakt zum Wärmebad durch eine effektive Dynamik, die zufällige Übergänge zwischen den Mikrozuständen des Systems beschreibt.

Markov Prozesse

In einem stochastischen Prozess können sich die Wahrscheinlichkeiten $p_r(t)$ mit der Zeit ändern. Unser Ziel wird es sein, ebendiese $p_r(t)$ zu bestimmen und speziell deren (mögliche) Asymptotik $\lim_{t \rightarrow \infty} p_r(t)$ zu charakterisieren.

Dies ist im allgemeinen kein einfaches Unterfangen. Für eine wichtige Klasse von stochastischen Prozessen – den Markov Prozessen – können wir aber ebendies bewerkstelligen:

Ein stochastischer Prozess heißt Markov-Prozess, wenn – bedingt auf den gegenwärtigen Zustand des Prozesses – die zukünftigen Zustände nicht von der Vergangenheit abhängen. (no memory)

In Formeln:
$$p(\dots; r_2, t_2; r_1, t_1 | r_0, t_0; r_{-1}, t_{-1}; r_{-2}, t_{-2}; \dots) = p(\dots; r_2, t_2; r_1, t_1 | r_0, t_0)$$

 $\dots > t_1 > t_0 > t_{-1} > \dots$
 ↑ gegenwärtiger Zustand ↑ Markov-Prozess!

Die Dynamik eines Systems kann als Markov-Prozess modelliert werden, wenn die Vergangenheit auf kleinen/schnellen Zeitskalen "vergessen" wird und für die zukünftige Dynamik keine Rolle spielt.

Diese Bedingung hat drastische Konsequenzen für die Dynamik $p_r(t)$

$$\begin{aligned}
 p(r_2, t_2; r_1, t_1 | r_0, t_0) &= p(r_2, t_2 | r_1, t_1; r_0, t_0) \cdot p(r_1, t_1 | r_0, t_0) \\
 &= p(r_2, t_2 | r_1, t_1) \cdot p(r_1, t_1 | r_0, t_0)
 \end{aligned}$$

$\uparrow$ Markov-Prozess

→ Wahrscheinlichkeiten für Trajektorien $r_0 \rightarrow r_1 \rightarrow r_2 \rightarrow \dots$ faktorisieren!

Dies bedeutet auch: $p(r_2, t_2 | r_0, t_0) = \sum_i p(r_2, t_2 | r_i, t_1) \cdot p(r_i, t_1 | r_0, t_0)$
 (Chapman - Kolmogorov Gleichung)

Die Master - Gleichung

Für eine gegebene Anfangsbedingung r_0, t_0 betrachten wir nun die folgende "Ein - Punkt" - Wahrscheinlichkeiten

Chapman - Kolmogorov Gleichung

$$\begin{aligned}
 p(r_2, t_2) &\equiv p(r_2, t_2 | r_0, t_0) = \sum_{r_1} p(r_2, t_2 | r_1, t_1) \cdot p(r_1, t_1 | r_0, t_0) \\
 &= \sum_{r_1} p(r_2, t_2 | r_1, t_1) \cdot p(r_1, t_1)
 \end{aligned}$$

Setze nun $t_1 = t$, $t_2 = t + \Delta t$ $r_1 = q$, $r_2 = r$

$$\begin{aligned}
 p(r, t + \Delta t) &= \sum_q \underbrace{p(r, t + \Delta t | q, t)}_{p(r, t + \Delta t | q, t) = \Delta t \cdot W_{qr} + \delta_{qr} (1 - \Delta t \sum_p W_{qp})} \cdot p(q, t) \\
 &= \sum_q \Delta t \cdot W_{qr} \cdot p(q, t) + p(r, t) - \sum_p \Delta t W_{rp} \cdot p(r, t) \\
 &= p(r, t) + \Delta t \cdot \frac{dp(r, t)}{dt}
 \end{aligned}$$

Dabei ergibt sich die sogenannte Mastergleichung

$$\frac{dp(r,t)}{dt} = \sum_q W_{qr} p(q,t) - \sum_q W_{rq} p(r,t)$$

Master-Gleichung

Übergänge $r \rightarrow q$ mit Rate $p_r \cdot W_{rq}$

Übergänge $q \rightarrow r$ mit Rate $p_q \cdot W_{qr}$

Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeiten p_r ist also geprägt durch die Balance zwischen dem Fluß der Wahrscheinlichkeit aus Zustand r in andere Zustände q heraus und aus anderen Zuständen q in den Zustand r hinein.

Die Mastergleichung können wir auch in Matrixform formulieren

$$\dot{\vec{p}} = W \cdot \vec{p}$$

Matrix

Vektor im Raum der Mikrozustände

$$W = \begin{pmatrix} -\sum_q W_{q1} & W_{12} & W_{13} & \dots \\ W_{21} & -\sum_q W_{q2} & W_{23} & \dots \\ \vdots & & \ddots & \end{pmatrix}$$

Diese Gleichung beschreibt bei gegebener Anfangsbedingung $\vec{p}(t=0)$ die Dynamik der Wahrscheinlichkeiten $\vec{p}(t)$. Im Prinzip läßt sich die Mastergleichung durch Diagonalisierung von W lösen (allerdings eine hochdimensionale Matrix).

Beispiel: Ein instabiles Atom in Zustand 2 zerfällt mit Rate λ in Zustand 1.

$$2 \xrightarrow{\lambda} 1$$

$$\partial_t p_2 = -\lambda p_2$$

$$\rightarrow p_2(t) = p_2(0) e^{-\lambda t} = e^{-\lambda t}$$

$$\partial_t p_1 = +\lambda p_2$$

$$p_1(t) = \int_0^t d\tau \lambda e^{-\lambda \tau} = \left[-e^{-\lambda \tau} \right]_0^t = 1 - e^{-\lambda t}$$

Das H-Theorem

Betrachten wir ein System, dessen Übergangsraten symmetrisch sind,

d.h. $W_{rq} = W_{qr}$ (reversibler Übergang)

Warum ist dies eine plausible Annahme?

Betrachte dazu ein quantenmechanisches System, dessen Mikrozustände die Eigenzustände eines Hamiltonoperators H_0 mit Eigenenergien E_r seien. Eine kleine zeitunabhängige Störung $H = H_0 + V$ induziert Übergänge zwischen den Eigenzuständen von H_0 (d.h. den Mikrozuständen) mit einer Übergangsrate, die wir gemäß Fermi's goldener Regel abschätzen können

$$W_{rq} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle r | V | q \rangle|^2 \cdot \delta(E_r - E_q)$$

Diese Form ist symmetrisch unter $q \leftrightarrow r$, d.h. $W_{rq} = W_{qr}$.

In diesem symmetrischen Fall vereinfacht sich die Mastergleichung zu

$$\dot{p}_r = \sum_q W_{rq} (p_q - p_r)$$

Betrachte nun die Größe

$$H(t) = \sum_r p_r \cdot \ln p_r$$

(die sich nur durch ein Vorzeichen von der Gibbs-Entropie unterscheidet, s. Seite 46)

Es gilt: $\frac{dH}{dt} = \sum_r (\dot{p}_r \ln p_r + \dot{p}_r) = \sum_r \dot{p}_r (\ln p_r + \underbrace{1}_{\ln e}) = \sum_r \dot{p}_r \ln(e p_r)$

$$= \frac{1}{2} \left(\sum_r \dot{p}_r \ln(e p_r) + \sum_q \dot{p}_q \ln(e p_q) \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\sum_{rq} W_{rq} (p_q - p_r) \ln(e p_r) + \sum_{rq} W_{rq} (p_r - p_q) \ln(e p_q) \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{rq} W_{rq} (p_r - p_q) (\ln(e p_q) - \ln(e p_r))$$

Alles zusammengebracht

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{r,q} \underbrace{W_{rq}}_{\geq 0} P_r \underbrace{\left(1 - \frac{P_q}{P_r}\right) \cdot \ln\left(\frac{P_q}{P_r}\right)}_{(1-x) \cdot \ln x \leq 0 \text{ für beliebige } x} \quad (*)$$

Somit können wir schließen

$$\boxed{\frac{dH(t)}{dt} \leq 0} \quad H\text{-Theorem}$$

Nun hatten wir schon festgestellt, daß sich von der Gibbs-Entropie nur um ein Vorzeichen und letztere von der Entropie nur um den Boltzmann-Faktor unterscheidet, d.h.

$$S = -k_B \cdot H$$

Das H-Theorem entspricht also dem 2. Hauptsatz

$$\boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0}$$

Die Entropie eines abgeschlossenen System nimmt immer nur zu. Die Gleichgewichtsbedingung $\frac{dH}{dt} = \frac{dS}{dt} = 0$ impliziert damit, daß die Entropie im Gleichgewicht immer einem Maximum entgegenstrebt.

Für das Gleichgewicht $\frac{dH}{dt} = 0$ folgt aus Gleichung (*) weiterhin, daß

$$\boxed{P_r = P_q \quad \text{für alle } q, r \text{ mit } E_r = E_q} \quad (\text{siehe Fermi's goldene Regel})$$

Und wegen der sich damit ergebenden Mastergleichung $\dot{P}_r = 0$ folgt für das Gleichgewicht auch

$$\boxed{P_r = \text{const.}}$$

Asymptotik von Markov-Prozessen

Wir wollen nun fragen, weshalb Markov-Prozesse ein wohl definiertes asymptotisches Verhalten zeigen – die Konvergenz der Wahrscheinlichkeiten $p_r(t)$ für $t \rightarrow \infty$ zu einer bestimmten Verteilung.

Dazu betrachten wir, der Einfachheit halber, einen Markov-Prozess, der in diskreten Zeitschritten Δt abläuft. Wir können dann Übergangswahrscheinlichkeiten T_{qr} definieren:

$$\begin{aligned} T_{qr} &= p(r, t + \Delta t | q, t) \quad \text{für beliebige Zeiten } t = n \cdot \Delta t \\ &= \Delta t \cdot W_{qr} + \delta_{qr} \left(1 - \Delta t \sum_p W_{qp} \right) \quad (\text{siehe oben, Seite 136}) \end{aligned}$$

Die so definierte Matrix T heißt auch stochastische Matrix. Für sie gilt:

$$\boxed{\begin{aligned} T_{qr} &\geq 0 \quad \forall q, r \\ \sum_r T_{qr} &= 1 \quad \forall q \end{aligned}}$$

Damit können wir eine Markov-Kette aus Mikrozuständen beschreiben

$$q \xrightarrow{T_{qr}} r \xrightarrow{T_{rp}} p \xrightarrow{T_{pe}} e \xrightarrow{T_{ev}} v$$

Dabei können zwei aufeinander folgende Zustände durchaus dieselben sein.

Es gilt:
$$p_r(t + \Delta t) = \sum_q p(r, t + \Delta t | q, t) \cdot p_q(t) = \sum_q T_{qr} p_q(t)$$

$$p_p(t + 2\Delta t) = \sum_r T_{rp} p_r(t + \Delta t) = \sum_{rq} T_{rp} T_{qr} p_q(t) = \sum_q (T^2)_{qp} p_q(t)$$

$$\rightarrow \boxed{\vec{p}(n \cdot \Delta t) = T^n \vec{p}(0)}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_r(t)$ lässt sich also durch wiederholtes Multiplizieren von T mit sich selbst aus einer beliebigen Anfangsverteilung $\vec{p}(0)$ generieren. Für sehr große Zeiten $t = n \cdot \Delta t$ stellt sich Konvergenz ein, d.h.

$$\vec{p}([n+1]\Delta t) = \vec{p}(n\Delta t) = T \cdot \vec{p}(n\Delta t)$$

Die asymptotische, stationäre Verteilung $p_r(t)$ ist durch den größten Eigenwert ($\lambda = 1$) der stochastischen Matrix T und ihren entsprechenden Eigenvektor bestimmt.

Übergangsraten

Wir haben oben gesehen, daß Markov-Prozesse asymptotisch zu einer konstanten Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_r(t)$ und damit einem stationären Zustand führen.

Bei der Modellierung physikalischer Systeme interessieren wir uns besonders für stationäre Zustände mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

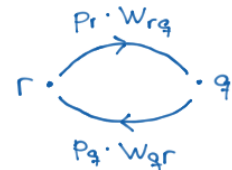
$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad \begin{array}{l} \text{Boltzmann-Gewicht} \\ \text{(System in Kontakt mit einem Wärmebad)} \end{array}$$

Was heißt das für die Form der stochastischen Matrix und speziell für die Übergangsraten? Letztere müssen die Mastergleichung im Gleichgewicht erfüllen

$$0 = \frac{d\vec{p}}{dt} = \sum_q W_{qr} \cdot p_q - W_{rq} \cdot p_r$$

Eine hinreichende Bedingung für diese Gleichgewichtsbedingung ist "detailed balance", d.h. ein paarweises Wegheben der Wahrscheinlichkeitsflüsse

$$p_q \cdot W_{qr} = p_r \cdot W_{rq}$$



Detailed balance ist eine Eigenschaft der Übergangsraten und nicht des stationären Zustandes (der aus diesen Übergangsraten folgt).

Die Mastergleichung im Gleichgewicht lässt sich auch ohne detailed balance erfüllen, so daß sich ein stationärer Zustand bildet. Ein Beispiel dafür sind Kreisflüsse der Wahrscheinlichkeiten



(siehe Belousov-Zhabotinsky Reaktion)

Allerdings sind derartige Kreisflüsse nicht invariant unter Zeitumkehr.

Die detailed balance Bedingung gibt uns einen Hinweis darauf, wie die Übergangsraten gesetzt werden sollten

$$\frac{W_{qr}}{W_{rq}} = \frac{P_r}{P_q} = e^{-\beta(E_r - E_q)} = e^{-\beta \Delta E}$$

Derartige Raten lassen sich relativ einfach konstruieren:

(i) Monte Carlo Dynamik

In Monte Carlo Simulationen erzeugen wir eine künstliche Dynamik, indem wir die Übergangsraten etwa gemäß des Metropolis-Algorithmus setzen

$$W_{qr} = \min(1, e^{-\beta \Delta E}) \quad \text{mit } \Delta E = E_r - E_q$$

(ii) Glauber Dynamik (für das Ising Modell)

Betrachte eine Spin-Konfiguration $\vec{S} = (s_1, s_2, \dots, s_N)$ für das Ising Modell mit $\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$. Wir wollen die Rate w_i bestimmen, mit der Spin s_i geflippt werden soll: $\vec{S} \rightarrow \vec{S}_{(i)} = (s_1, s_2, \dots, -s_i, \dots, s_N)$

$$\frac{w_i(\vec{S})}{w_i(\vec{S}_{(i)})} = \frac{P(\vec{S}_{(i)})}{P(\vec{S})} = \frac{e^{-\beta J s_i \sum_j s_j}}{e^{+\beta J s_i \sum_j s_j}} = \frac{1 - s_i \tanh(\beta J \sum_j s_j)}{1 + s_i \tanh(\beta J \sum_j s_j)}$$

für $s = \pm 1$ gilt $e^{sA} = \cosh A + s \cdot \sinh A = \cosh A (1 + s \cdot \tanh A)$

Diese Relation ist erfüllt für die Raten

$$w_i(\vec{S}) = \frac{1}{2} (1 - s_i \tanh(\beta J \sum_j s_j))$$