

Lokale Entropieproduktion, Fluktuationstheoreme und Zeitumkehrsymmetrie im Phasenraum

Bachelorarbeit aus der Physik

Vorgelegt von

Sönke Harms

03.07.2024

Institut für Theoretische Physik 1

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Betreuer: Herr Professor Doktor Michael Schmiedeberg

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	2
2.1. Einführung in Fluktuationstheoreme	2
2.2. Allgemeiner Formalismus für Fluktuationstheoreme	3
2.2.1. Integrales Fluktuationstheorem	3
2.2.2. Detailliertes Fluktuationstheorem	4
2.2.3. Allgemeines Crooks Fluktuationstheorem	4
2.2.4. Fluktuationstheoreme für die Entropieproduktion	5
2.2.5. Hatano-Sasa-Relation	6
2.2.6. Master-Funktional und Konjugation	6
2.3. Irreversibilität und Kullback-Leibler Divergenz	7
3. Hintergrund der lokalen Entropieproduktion	9
3.1. Lokale Entropieproduktion und Active Model B	9
3.2. Lokale Entropieproduktion nach Ro et al.	11
3.2.1. Systematischer Aufbau	11
3.2.2. Approximation der Entropieproduktion durch die Cross-Parsing Complexity	12
3.3. Eigenschaften des Estimators	14
3.3.1. Extremwerte der Cross-Parsing-Complexity	14
3.3.2. Extremwerte des Relativen Entropierate	15
4. Lokale Entropieproduktion im Phasenraum	15
4.1. Entropieproduktion im Phasenraum	16
4.2. Coarse-grained Entropieproduktion	16
4.3. Verbindung der lokalen Entropieproduktion mit der coarse-grained Pha- senraumentropieproduktion	17
4.4. Anwendung der Fluktuationstheoreme	20
4.4.1. Integrales Fluktuationstheorem	20
4.4.2. Detailliertes Fluktuationstheorem	21
5. Simulationen	22
5.1. Equilibrium	23
5.1.1. Konvergenzverhalten für N	23
5.1.2. Realisierungsmittel und das detaillierte Fluktuationstheorem . .	24
5.2. Isotherme Kompression	27
5.2.1. Irreversibilität	28

5.2.2. Fluktuationstheoreme	28
5.3. Periodische Kompression/Expansion	29
5.4. Lokale Entropieproduktionsrate im Impulsraum	30
5.5. Lokale Entropieproduktionsrate im Phasenraum	33
6. Fazit und Ausblick	35
A. Appendix	36

1. Einleitung

Die Quantifizierung der Brechung von Zeitumkehrsymmetrie durch die relative Entropie oder Kullback-Leibler-Divergenz ist seit längerem von großem Interesse in der Nichtgleichgewichtsphysik [14][18][13]. Ro et al. versuchten in [14], diese globale Größe der Entropieproduktion, die laut ihnen als einzelne Zahl nur wenig Information über die geometrische Natur dieser Zeitsymmetriebrechungen gibt, mit dem Konzept einer lokalen Entropieproduktion zu verknüpfen. Gleichzeitig haben sie einen Algorithmus vorgestellt, der mithilfe der sogenannten Cross-Parsing Complexity das Berechnen der Kullback-Leibler-Divergenz und damit der Entropieproduktion erleichtert. Ziel dieser Arbeit ist es, diese lokale Größe auf thermodynamische Systeme anzuwenden und zu überprüfen, ob sie einem Fluktuationstheorem gehorcht. Dafür wird die Entropieproduktion im Rahmen von nichtquasistatischen thermodynamischen Prozessen untersucht. Zuerst wird ein theoretischer Überblick über das Gebiet der Fluktuationstheoreme gegeben, um die Hintergründe der Entropieproduktion zu verstehen. Dem folgt eine aktuelle Beschreibung des Gebietes der lokalen Entropieproduktion und ihrer Berechnung. Anschließend wird die Entropieproduktion im Phasenraum definiert und zu einer coarse-grained Entropie diskretisiert. Hier wird mithilfe der Kettenregel der Kullback-Leibler Divergenz die Entropieproduktion in einen dynamischen und einen lokalen Teil zerlegt und argumentiert, dass die lokale Entropieproduktion nach Ro et al. eher eine Entropieproduktion entlang einer lokalen Trajektorie darstellt als eine gemittelte Größe. Als Nebenprodukt der Zerlegung der Entropieproduktion werden drei neue Größen formuliert, nämlich die dynamische Entropieproduktion, die Phasenraum-Entropieproduktion und die globale Entropieproduktion. Im letzten Teil der Arbeit werden die betrachteten Größen für verschiedene thermodynamische Systeme konkret untersucht. Hier wird anhand geeigneter Simulationen gezeigt, dass die von Ro et al. definierte Größe durch detaillierte Fluktuationstheoreme beschrieben werden kann. Zusätzlich stellt sich heraus, dass die mittlere globale Entropieproduktion, für lokale Entropieproduktion misst, ob sie sich in einem Gleichgewichtszustand befinden. Abschließend kann gezeigt werden, dass die dynamische Entropieproduktion und die Phasenraumentropieproduktion Zeitumkehrsymmetriebrechung in ihren jeweiligen Räumen qualitativ beschreiben können, wobei die globale Entropieproduktion hier an Bedeutung verliert.

2. Theorie

2.1. Einführung in Fluktuationstheoreme

In der Nonequilibriumphysik sind die sogenannten Fluktuationstheoreme (FT) von großer Bedeutung, da sie auch für Systeme gelten, die weit von ihrem Gleichgewichtszustand entfernt sind [3]. Thermodynamische Größen werden hierbei entlang von Trajektorien berechnet, anstatt für vollständige Systeme, wobei die klassischen Größen als Mittelwert über alle Realisierungen definiert sind [18]. Konkret gilt in diesem Formalismus ein Fluktuationstheorem für die Entropieproduktion, das sogenannte Crooks Theorem [3]:

$$\frac{P(+\sigma)}{P(-\sigma)} = \exp(+\sigma). \quad (1)$$

Hier sind $P(+\sigma)$ bzw. $P(-\sigma)$ die Wahrscheinlichkeiten, eine positive/negative Entropieproduktion σ entlang einer Trajektorie zu messen. Weiterhin lässt sich zeigen, dass für ein System, das im Gleichgewicht startet, folgendes Fluktuationstheorem gilt [3]:

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = \exp\left(\frac{W - \Delta F}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Diese Beziehung zwischen Arbeit W und freier Energie ΔF konnte von Collin et al. in einem eindrucksvollen Experiment durch die Faltung von RNA-Haarnadelstrukturen nachgewiesen werden [1]. Erweitert man diese Bedingung nun so, dass das System auch im Gleichgewicht endet, folgt die Jarzynski-Beziehung [7]:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(-\beta \Delta F) \quad (3)$$

Dies ist eine Erweiterung der bekannten thermodynamischen Beziehung für quasistatische Zustandsänderungen [7]: $W = \Delta F$. Die Differenz $W - \Delta F$ wird daher auch dissipierte Arbeit genannt. Für Prozesse, die mit einer endlichen Geschwindigkeit ablaufen, überschreitet die gemittelte Arbeit die Änderung der freien Energie [7]: $\langle W \rangle \geq \Delta F$. Gleichung 3 ergänzt diese Ungleichung zu einer Gleichung und ermöglicht die genaue Berechnung der freien Energie in Abhängigkeit von der Arbeit [7]:

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp(-\beta W) \rangle \quad (4)$$

Dies konnte durch einen ähnlichen Versuchsaufbau wie das Crooks-Theorem von Liphardt et al. nachgewiesen werden [9]. In all diesen Fällen werden die Systeme durch einen zeitabhängigen Parameter $\lambda(t)$ von einem Anfangszustand A in einen Endzustand B gebracht. Dies kann zum Beispiel ein Kolben sein, der ein Gas von Volumen $V(\lambda_A)$ auf ein Volumen $V(\lambda_B)$ komprimiert oder eine optische Pinzette, die ein Kolloidteilchen

durch eine viskose Flüssigkeit zieht [18].

2.2. Allgemeiner Formalismus für Fluktuationstheoreme

Da die Namen und Anwendungen der einzelnen Fluktuationstheoreme uneinheitlich verwendet werden, wird im Folgenden ein allgemeinerer Formalismus vorgestellt, der sich zusätzlich als sehr nützlich erweisen wird, um die Details der lokalen Entropieproduktion zu verstehen. Dieser Abschnitt ist an Seiferts: Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines [18] orientiert. Fluktuationstheoreme lassen sich als universelle Eigenschaft normierter Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(\Omega)$ von Funktionalen $\Omega[x(\tau)]$ ausdrücken [18][5]. Diese Funktionale sind dabei thermodynamische Größen, die entlang einer Trajektorie berechnet werden, wie Arbeit oder Entropieproduktion. Es wird zwischen detaillierten und integralen Fluktuationstheoremen unterschieden.

2.2.1. Integrales Fluktuationstheorem

Ein Funktional $\Omega[x(\tau)]$ mit normierter Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\Omega)$ gehorcht einem integralen Fluktuationstheorem (IFT), wenn [18]:

$$\langle \exp(-\Omega) \rangle = \int d\Omega P(\Omega) \exp(-\Omega) = 1. \quad (5)$$

Die Jensensche Ungleichung gibt eine Abschätzung für konvexe Funktionen f und deren Erwartungswert [4]:

$$\langle f(X) \rangle \geq f(\langle X \rangle) \quad (6)$$

$$\implies \langle \exp(-\Omega) \rangle \geq \exp(\langle -\Omega \rangle) \quad (7)$$

Dies kann nun verwendet werden um die Nichtnegativität von $\langle \Omega \rangle$ zu folgern [5]:

$$1 = \langle \exp(-\Omega) \rangle \geq \exp(\langle -\Omega \rangle) \quad (8)$$

$$\implies \langle \Omega \rangle \geq 0 \quad (9)$$

Die Relation $\langle \Omega \rangle \geq 0$ ist für die Entropieproduktion eine Verallgemeinerung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Interessant ist, dass negative Entropieproduktionen entlang von Trajektorien möglich sind und lediglich der Mittelwert nicht negativ sein darf. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit negative Ω zu messen für positive ω schnell abnimmt [2][18]:

$$P(\Omega < -\omega) \leq \int_{-\infty}^{-\omega} d\Omega P(\Omega) \exp(-\omega - \Omega) \leq \exp(-\omega). \quad (10)$$

2.2.2. Detailliertes Fluktuationstheorem

Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung gehorcht einem detaillierten Fluktuationstheorem (DFT), wenn

$$\frac{P(-\Omega)}{P(\Omega)} = \exp(-\Omega) \quad (11)$$

bzw.:

$$P(-\Omega) = P(\Omega) \exp(-\Omega) \quad (12)$$

gilt [18]. Dieses DFT gilt als stärker als das integrale Fluktuationstheorem, da sie das IFT impliziert [18]:

$$\int d\Omega P(\Omega) \exp(-\Omega) = \int d\Omega P(-\Omega) = 1. \quad (13)$$

Um dieses FT für eine Größe Ω zu überprüfen, muss man lediglich diese Größe für verschiedene Anfangsbedingungen und damit auch Trajektorien messen. Die Werte kann man dann in einem Histogramm auftragen und überprüfen, ob sich die Wahrscheinlichkeit der negativen Werte, aus den positiven Wahrscheinlichkeiten ableiten lässt. Das DFT impliziert eine gewisse Symmetrie der Verteilung um den Nullpunkt, was in Abschnitt 5 für die lokale Entropieproduktion untersucht wird.

2.2.3. Allgemeines Crooks Fluktuationstheorem

In den vorherhigen Abschnitten wurden die Wahrscheinlichkeiten behandelt, eine positive oder negative Größe zu messen. Im Folgenden werden jedoch Prozesse mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\Omega)$ und ihrer konjugierten Wahrscheinlichkeitsverteilung $P^\dagger(\Omega)$, derselben physikalischen Größe betrachtet. Mit Konjugation ist hier eine eindeutige Abbildung der Größen zu ihrer Konjugierten gemeint [18]. Diese Abbildungen oder Transformationen sind hierbei Zeitumkehr, duale Transformation und duale Zeitumkehr [18]. Die genaue Bedeutung wird in Abschnitt 2.2.6 erklärt. Als allgemeine Bedingung für Konjugation kann [18]:

$$P^\dagger(-\Omega) = P(\Omega) \exp(-\Omega) \quad (14)$$

genannt werden. Hieraus folgt direkt das IFT, da die Konjugierte Wahrscheinlichkeitsverteilung auch normiert ist. Wenn man die Arbeit $\Omega = w$ und als Konjugation die Zeitinversion wählt, kann die bereits bekannte Crooks-Gleichung hergeleitet werden [18]:

$$\frac{P^R(-W)}{P(W)} = \exp\left(\frac{-(W - \Delta F)}{T}\right). \quad (15)$$

$P^R(-W)$ ist hierbei die Wahrscheinlichkeit eine Arbeit $-W$ zu messen, während der Kontrollparameter zeitinvertiert ist, also: $\lambda^R(\tau) = \lambda(t - \tau)$. Für eine Kompression

wäre z.B. $P(W)$ die Wahrscheinlichkeit eine Arbeit W während der Kompression zu messen und $P^R(-W)$ die Wahrscheinlichkeit eine Arbeit $-W$ während der Expansion zu messen. Dies kann zum Beispiel verwendet werden, um die Freie Energie ΔF von Biomolekülen zu untersuchen [18]. Hierfür werden die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für beide Dynamiken aufgetragen und der Schnittpunkt gesucht.

2.2.4. Fluktuationstheoreme für die Entropieproduktion

Die Entropieproduktion entlang einer Trajektorie lautet [18]:

$$\Delta s^{tot} = \Delta s^m + \Delta s. \quad (16)$$

Hierbei ist $\Delta s^m[x(\tau)] = q[x(\tau)]/T$ die Entropieproduktion des Mediums, die über die abgegebene Wärme (dissipative Wärme) in die Umwelt identifiziert wird und $\Delta s = -\ln P(x_t, \lambda_t) + \ln P(x_0, \lambda_0)$ die stochastische Entropieproduktion des Systems [16][18]. Für die so definierte Entropieproduktion gilt ein IFT [18][16]:

$$\langle \exp(-\Delta s^{tot}) \rangle = 1 \quad (17)$$

Für nonequilibrium steady states (NESS) gilt ein detailliertes Fluktuationstheorem, das auch steady state Fluktuationstheorem (SSFT) genannt wird [18]. In diesem Fall zeichnet sich NESS dadurch aus, dass der Kontrollparameter λ konstant gehalten wird oder sich periodisch verhält. In solchen Fällen erreicht jede Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x, t)$ einen stationären Zustand $P^s(x, \lambda)$. Für NESS lassen sich ein Nichtgleichgewichtspotential $\phi(x, \lambda)$ definieren, mit welchem gilt [18]:

$$p^s(x, \lambda) = \exp[-\phi(x, \lambda)] \quad (18)$$

Das SSFT lautet [18]:

$$\frac{P(-\Delta s^{tot})}{P(\Delta s^{tot})} = \exp(-\Delta s^{tot}) \quad (19)$$

Durch die Einführung der Systementropieproduktion Δs konnte eine ältere Version dieses FTs, das Gallavotti-Cohen FT, das nur im Grenzwert für große Zeiten korrekt war, verbessert werden [18]. Es lautet [6]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \frac{P(-\Delta s^m)}{P(\Delta s^m)} = \exp(-\Delta s^m). \quad (20)$$

Das Gallavotti-Cohen FT spielt bei der Definition der lokalen Entropieproduktion eine große Rolle.

2.2.5. Hatano-Sasa-Relation

Für NESS lässt sich die Wärme wie folgt aufspalten [16]:

$$q = q^{hk} + q^{ex}, \quad (21)$$

wobei die haushaltende Wärme (housekeeping heat) q^{hk} die Wärme ist, die dissipiert, um den NESS aufrecht zu erhalten. Die überschüssige Wärme (excess heat) ist die Wärme, die zu der Änderung des Kontrollparameters gehört [16]. Interessanterweise lässt sich für beide Teile der Wärme ein IFT zeigen:

$$\langle \exp(-(\Delta\phi + q^{ex}/T)) \rangle = 1 \quad (22)$$

$$\langle \exp(-q^{hk}/T) \rangle = 1, \quad (23)$$

wobei $\Delta\phi = \phi(x_t, \lambda_t) - \phi(x_o, \lambda_o)$. Hieraus folgt ähnlich wie in 8 eine interessante Ungleichung:

$$\langle \Delta\phi \rangle \geq -\langle q^{ex} \rangle / T. \quad (24)$$

Tatsächlich gilt für NESS $\Delta s = \Delta\phi$ [18], womit eine Form der Clausius Ungleichung für NESS gezeigt werden konnte, da die Entropieproduktion mindestens so groß sein muss, wie die dem System zugeführte überschüssige Wärme. Eine andere Form die Wärme bzw. die Entropie zu zerlegen, wurde von Esposito und Van den Broeck gezeigt [5]. Sie teilten die Entropieproduktion in einen adiabatischen S_a und einen nicht adiabatischen (nonadiabatic) Teil S_{na} . Hier konnten für beide Teile, sowie für die Summe der Teile, ein DFT gezeigt werden [5].

2.2.6. Master-Funktional und Konjugation

Versucht man allgemeine Lösungen für das IFT zu finden, stößt man auf folgendes Funktional [18][5]:

$$R[x(\tau)] = \ln \frac{P[x(\tau)]}{P^\dagger[x^\dagger(\tau)]} = \ln \frac{P_0(x_0)}{P_0^\dagger(x_0^\dagger)} + \ln \frac{P(x(\tau)|x_0)}{P^\dagger(x^\dagger(\tau)|x_0^\dagger)} = R_0 + R_1. \quad (25)$$

R_0 ist hierbei der Randterm, der die Anfangsbedingungen der Dynamik und ihrer Konjugierten vergleicht, während R_1 der Hauptteil (bulk term) der Dynamiken ist, die bei den jeweiligen Anfangsbedingungen startet und über eine Zeit t läuft. Nun können die verschiedenen Konjugationen explizit untersucht werden. Die vermutlich wichtigste Konjugation ist die Zeitumkehr oder Zeitinversion. Hierbei wird ein Prozess rückwärts in der Zeit betrachtet. Dies hat zur Folge, dass Trajektorien von hinten nach vorne gelesen werden [18]: $x^R(\tau) = x(t - \tau)$. Im diskreten Fall wird $x = (x_1, \dots, x_N)$ zu $x^R = (x_N, \dots, x_1)$. Außerdem wird der Kontrollparameter invertiert: $\lambda^R(\tau) = \lambda(t - \tau)$.

Zusätzlich muss die Parität der Observablen unter Zeitumkehr betrachtet werden. Größen, die unter Zeitumkehr ihr Vorzeichen ändern, wie Impuls, Arbeit, Wärme oder Entropieproduktion, nennt man ungerade. Größen, deren Vorzeichen gleich bleibt nennt man hingegen gerade unter Zeitumkehr [18]. Unter Anwendung von Wahrscheinlichkeitsgewichtungen und der statistischen Wirkung \mathcal{A} kann das Master-Funktional für Zeitumkehr betrachtet werden [18]:

$$R_1 = \mathcal{A}(x^R(\tau), \lambda^R(\tau)) - \mathcal{A}[x(\tau), \lambda(\tau)] = \Delta s^m = q/T \quad (26)$$

Dies ist eine direkte Beziehung zwischen der dissipativen Wärme q und der Entropieproduktion im Medium. Dabei müssen jedoch die Start- und Endpunkte der Trajektorie für beide Dynamiken gleich sein. Es kann also z.B nicht einfach eine Trajektorie für eine Kompression mit einer Trajektorie einer Expansion verglichen werden, solange der Startpunkt der Expansion nicht der Endpunkt der Kompression ist und Visa versa. Im Folgenden werden zwei andere mögliche Wahlen für die Konjugation kurz vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht von entscheidendem Interesse sind, aber die Flexibilität der Fluktuationstheoreme verdeutlichen sollen. Die sogenannte *duale* Konjugation ist weniger intuitiv, da sie x und λ konstant hält und lediglich den stationären Strom verändert. Daher zeichnet sich die duale Konjugation durch eine veränderte Kraft aus. Das Master-Funktional ergibt hier [18]:

$$R_1 = q^{hk}/T = \Delta s^{hk} \quad (27)$$

Die dual-zeitinvertierte Konjugation verbindet die duale Konjugation mit der zeitinvertierten und erzeugt [18]:

$$R_1 = q^{ex}/T = \Delta s^{ex}. \quad (28)$$

Wobei q^{ex} die überschüssige und q^{hk} die haushaltende Wärme ist, wie sie im Rahmen der Hatano-Sasa Relation vorgestellt wurden. Es zeigt sich, dass das Master-Funktional, welches häufig direkt mit der Entropieproduktion entlang einer Trajektorie assoziiert wird, verschiedene Formen annehmen kann, in welchen sehr genau auf die Randbedingungen und Dynamiken geachtet werden muss. Außerdem kann es unter gewissen Bedingungen nur Teile der Entropieproduktion ergeben, die teilweise Fluktuationstheoremen genügen, aber nicht die gesamte EP im System widerspiegeln.

2.3. Irreversibilität und Kullback-Leibler Divergenz

In den letzten Abschnitten wurde deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen Entropieproduktion und Zeitumkehr herrscht. Durch Einführung der relativen Entropie oder Kullback-Leibler-Divergenz (KLD) wird dies nicht nur kompakt gezeigt, sondern auch ein direkter Zusammenhang zu der Informationstheorie gefunden. Die KLD $D(p||q)$

ist hierbei das Maß für die Ineffizienz, eine Verteilung $p(x)$ anzunehmen, obwohl die wahre Verteilung $q(x)$ lautet [4]. Im Folgenden werden einige Eigenschaften der KLD vorgestellt, die sich noch als nützlich erweisen werden. Die diskrete Kullback-Leibler Divergenz von zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(x)$ und $q(x)$ mit Zufallsvariablen $x \in X$ lautet [4]:

$$D(p||q) = \sum_{x \in X} p(x) \ln \frac{p(x)}{q(x)} \geq 0, \quad (29)$$

beziehungsweise:

$$D(p||q) = \int dx p(x) \ln \frac{p(x)}{q(x)} \quad (30)$$

im kontinuierlichen Fall. Die KLD wird oft als Abstand zwischen zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen bezeichnet. Dies kann irreführend sein, da sie **nicht** symmetrisch unter Vertauschung der Argumente ist [4]:

$$D(P(x)||Q(x)) \neq D(Q(x)||P(x)). \quad (31)$$

Die Nichtnegativität der KLD ist eine allgemeine Eigenschaft für normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen und folgt aus der Jensenschen Ungleichung [4]. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Kettenregel:

$$D(p(x, y)||q(x, y)) = D(p(x)||q(x)) + D(p(y|x)||q(y|x)) \quad (32)$$

, wobei $p(y|x)$ die konditionelle Wahrscheinlichkeitsverteilung ist und die konditionelle KLD wie folgt definiert ist:

$$D(p(y|x)||q(y|x)) = \sum_x p(x) \sum_y p(y|x) \log \left(\frac{p(y|x)}{q(y|x)} \right) \quad (33)$$

Physikalisch interessant wird es, wenn man die KLD einer Wahrscheinlichkeitsverteilung und ihrer Zeitinversen nimmt [18]:

$$D(P(x(\tau))||P^R(x^R(\tau))) = \int dx \log \frac{P(x(\tau))}{P^R(x^R(\tau))} = \langle R[x(\tau)] \rangle = \Delta s^{tot} \quad (34)$$

, wobei $R[x(\tau)]$ das Master-Funktional ist. Dies besagt also, dass die Entropieproduktion in einem System, direkt durch den Unterschied einer Wahrscheinlichkeitsverteilung und seiner Zeitinversen bestimmt wird. Parrondo et al. interpretierten dies als eine quantitative Unterscheidbarkeit der Zeitrichtung, auch *arrow of time* genannt [13].

3. Hintergrund der lokalen Entropieproduktion

Kern dieser Arbeit ist die Untersuchung einer lokalen Entropieproduktion, wobei sich vor allem auf eine Arbeit von Ro et al. bezogen wird [14]. Sie betrachten im Kontext von aktiver Materie Zeitsymmetriebrechungen anhand eines Phänomens namens motility induced phase separation (MIPS). Hierbei handelt es sich um aktive Brownsche Teilchen, die sich für hohe Geschwindigkeit zusammenballen [14]. Dies führt zu einer Form der Zeitsymmetriebrechung, die sehr distinkt an verschiedenen Orten im Raum stattfindet. Sie merken an, dass die Entropieproduktion zwar die Reversibilität des Gesamtsystems quantifizieren würde, dabei aber jegliche Information über den genauen Ort der Symmetriebrechung verloren ginge [14]. Deswegen führen sie eine lokale Entropieproduktion ein, wobei sie sich auf die Arbeit von Nardini et al. beziehen [11]. Außerdem zeigen Ro et al. eine Methode, um diese lokale Entropieproduktion zu berechnen. Dafür nutzen sie einen Algorithmus, der von Ziv und Merhav vorgestellt wurde, um die Kullback-Leibler Divergenz zu approximieren.

3.1. Lokale Entropieproduktion und Active Model B

Im Folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Herleitung einer lokalen Entropieproduktion für das Active Model B von Nardini et al. gegeben. Active Model B ist eine *coarse-grained* Beschreibung von aktiver Materie mit Phasenseparation. Aktive Materie bedeutet, dass die Teilchen dem System eigenständig Energie zuführen [11]. Durch das Fehlen eines externen Kontrollparameters, kann das System durch NESS klassifiziert werden. Da in stationären Zuständen die Wahrscheinlichkeitsverteilung als zeitlich konstant angenommen werden kann, gilt das gleiche für die Entropieproduktion [15]. Daher wird eine Entropieproduktionsrate (EPR) eingeführt, welche die Entropieproduktion pro Zeitschritt oder pro Zeichen angibt [15]. Dies wird auch als *entropy production per data* $\langle \dot{S} \rangle$ bezeichnet. Diese steht in direkten Zusammenhang zu der relativen Entropierate d zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen P, Q einer Trajektorie χ mit Länge m [15]:

$$d(P(\chi)||Q(\chi)) = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{D(P(\chi)||Q(\chi))}{m} \quad (35)$$

durch

$$\langle \dot{S} \rangle \geq d(P(\chi)||Q(\chi)) \quad (36)$$

mit Gleichheit, wenn die Dynamik vollständig durch die gewählten Observablen beschrieben wird [15]. Die Entropieproduktionsrate wird von Nardini et al. wie folgt angegeben [11]:

$$S = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S^\tau, \quad S^\tau = \tau^{-1} \left\langle \ln \left(\frac{P[\chi]}{P[\chi^R]} \right) \right\rangle. \quad (37)$$

Dies ist ein etablierter Ausdruck für die Entropieproduktionsrate, wobei $P[\chi]$ die Wahrscheinlichkeit einer Systemtrajektorie χ in der Vorwärtsdynamik und $P[\chi^R]$ die Wahrscheinlichkeit der zeitinvertierten Trajektorie ist. Die Länge der Trajektorie wird durch τ angegeben und es wird über verschiedene Trajektorien gemittelt. Für spätere Rechnungen nehmen sie die Ergodenhypothese an, um den Mittelwert vernachlässigen zu können, mit der Argumentation, dass der Limes in der Zeit reicht, um die Dynamik zu beschreiben. Um eine lokale EPR herzuleiten, suchen sie eine lokale Funktion $\hat{\sigma}$, deren Integral über den betrachteten Raum die Entropieproduktionsrate des Systems ergibt:

$$S = \int \langle \hat{\sigma} \rangle dr \quad (38)$$

Diese Größe wäre dann eine lokale Entropieproduktionsratendichte (LEPRD). Tatsächlich leiten sie gleich mehrere Ausdrücke für die LEPRD her. Für die numerische Auswertung ihre Experimente verwenden sie zum Beispiel [11]:

$$\sigma(r) := \langle \hat{\sigma} \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{Dt} \int \mu_A(r, t) \nabla^2 \mu(r, t) dt \quad (39)$$

, wobei $\mu = \mu_E + \mu_A$ das chemische Potential ist, dass in einen Gleichgewichtsteil μ_A und einen Nichtgleichgewichtsteil μ_E aufgespalten wurde. Relevant für die Betrachtungen von Ro et al. ist jedoch ein Term, der bei der Untersuchung der Additivität dieser lokalen Größe auftaucht. Nardini et al. merken an, dass die Additivität der LEPRD, trotz der integralen Beziehung in Gleichung 38, nur für große Subsysteme gilt [11]. Für kleinere Systeme tauchen Randbedingungen auf, die zu beachten sind. Sie zeigen dies für zwei Systeme Ω_1 und Ω_2 , sowie eine Randregion $\partial\Omega$, welche die beiden Regionen trennt. Dabei bezeichnet ψ die Trajektorie im ganzen System und ψ_i die Trajektorie im System Ω_i . Sie argumentieren, dass sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\psi)$ unter Berücksichtigung von Randinformation χ aufspalten lässt [11]:

$$P(\psi) = P_1(\psi_1|\chi)P_2(\psi_2|\chi)P_{\partial\Omega}(\chi). \quad (40)$$

Dies kann nun in den Ausdruck 37 für die Entropieproduktion eingesetzt werden [11]:

$$S^{\mathcal{T}} = \tau^{-1} \left\langle \ln \left(\frac{P[\psi]}{P[\psi^R]} \right) \right\rangle = \tau^{-1} \left\langle \ln \frac{P_1(\psi_1|\chi)P_2(\psi_2|\chi)P_{\partial\Omega}(\chi)}{P_1^R(\psi_1|\chi)P_2^R(\psi_2|\chi)P_{\partial\Omega}^R(\chi)} \right\rangle_{P[\psi]}. \quad (41)$$

$$(42)$$

Während die Zerlegung in drei einzelne Entropieproduktionsraten, über die Produktregel des Logarithmus, trivial wirkt, muss bei der Bildung des Mittelwertes aufgepasst

werden. Nardini et al. zeigen, dass dies wie folgt funktioniert [11]:

$$S = \langle S_1[\chi] \rangle_{P_{\partial\Omega}} + \langle S_2[\chi] \rangle_{P_{\partial\Omega}} + S_\chi \quad (43)$$

, wobei S_χ die Entropieproduktionsrate des Randgebiets und $S_i[\chi]$ die Entropieproduktionsrate des Gebietes Ω_i ist:

$$S_\chi = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \ln \frac{P_{\partial\Omega}}{P_{\partial\Omega}^R} \right\rangle_{P_{\partial\Omega}}, \quad S_i[\chi] = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \ln \frac{P_i}{P_i^R} \right\rangle_{P_i[\psi_i|\chi]} \quad (44)$$

Ro et al. orientieren sich scheinbar an dem Term aus Gleichung 44 und definierten dies als lokale Entropieproduktionsrate. Hier wird deutlich, dass sich das Konzept einer lokalen EPR durchaus motivieren lässt, dass man aber vorsichtig sein muss, mit den zu erwartenden Eigenschaften. So zeigt Gleichung 43, dass die lokale Entropieproduktionsrate noch über Randterme gemittelt werden muss, um sich zu einer physikalischen EPR zusammensetzen zu lassen und im Allgemeinen eine Funktion der Randbedingungen χ ist.

3.2. Lokale Entropieproduktion nach Ro et al.

3.2.1. Systematischer Aufbau

Ro et al. betrachten Systeme, die sowohl im Ort als auch in der Zeit diskretisiert sind (coarse-grained). Dafür wird ein quadratisches Gitter über das System gelegt, wobei jeder Block $i = (x, y)$ für jeden Zeitschritt einen Zustand π enthält. Dies kann die Information sein, dass er ein Teilchen enthält $\pi = 1$ oder, dass er kein Teilchen enthält $\pi = 0$. Das Gitter ist dabei so gewählt, dass nur ein Teilchen in einen Block passt. Diese Information wird nun in gleichmäßigen Zeitintervallen abgefragt, so dass am Ende eines Experimentes von Dauer N , in jedem Block i eine lokale Trajektorie $\chi_i = (\pi_1, \dots, \pi_N)$ mit N Einträgen gespeichert ist. Die zeitinvertierte lokale Trajektorie $\chi_i^R = (\pi_N, \dots, \pi_1)$ folgt jeweils direkt aus den gemessenen Trajektorien. Für den Ausdruck der lokalen Entropieproduktionsrate wird sich an dem Ausdruck von Nardini et al in Gleichung 44 orientiert:

$$\sigma_i = \frac{1}{N} \left\langle \ln \frac{P[\chi_i]}{P[\chi_i^R]} \right\rangle \quad (45)$$

Dieser Ausdruck erscheint durchaus logisch, wenn man sich die extensive Eigenschaft der Entropieproduktion zu nutze macht. Wenn zwei thermodynamische Systeme in Kontakt miteinander gebracht werden, kann die Entropieproduktion der beiden Systeme, bei Vernachlässigung von Randbedingungen, addiert werden. Dementsprechend scheint es sinnvoll, dass sich jedes System in kleine Subsysteme unterteilen lässt, wobei in jedem dieser Systeme eine Entropieproduktion definiert werden kann. Diese Annahme entspricht im Grunde der lokalen Gleichgewichtshypothese, nach der Nicht-

gleichgewichtssysteme in Subsysteme unterteilt werden können, in denen Gleichgewicht herrscht [12], um dort thermodynamische Größen definieren zu können. Für Fluidynamiken ist es z.B gängig diese Subsysteme infinitesimal klein werden zu lassen, was zu funktionieren scheint [12]. Inwiefern sich dies für die betrachteten Systeme anwenden lässt ist unklar, sprengt aber den Rahmen dieser Arbeit.

3.2.2. Approximation der Entropieproduktion durch die Cross-Parsing Complexity

In der Praxis ist es schwierig, die Wahrscheinlichkeitsverteilungen und damit die Entropieproduktion zu berechnen [14]. Dafür führen Ro et al. einen Schätzer ein, der die Entropieproduktion approximieren soll. Er basiert auf dem von Ziv und Merhav vorgestellten Algorithmus, des *Cross-Parsings* [21]. Hierbei handelt es sich um eine Variante des bekannteren Lempel-Ziv-Algorithmus, der einen Datensatz z in $c(z)$ Sequenzen unterteilt, wobei jede Sequenz die jeweils kürzeste Sequenz ist, die zuvor noch nicht betrachtet wurde. Wählt man zum Beispiel den Vektor $z = (01111000110)$, ergibt das Self-Parsing $(0, 1, 11, 10, 10, 110)$ mit einer *Complexity* $c(z) = 6$ [21]. Hier kann gezeigt werden, dass der Term

$$\frac{1}{n} c(z) \log c(z) \approx H \quad (46)$$

die statistische Entropie $H = -\frac{1}{n} \log q(z)$ ergibt. Das Cross-Parsing hingegen, nimmt nun zwei Vektoren x, y und gibt einen Ergebnisvektor, wobei die Anzahl der Sequenzen in diesem Ergebnisvektor die Cross-Parsing-Complexity $C(x|y)$ ist. Dafür wird mit jedem Schritt die längste Sequenz in x gesucht, die an einer beliebigen Stelle in y vorkommt [21]. Für zwei Vektoren $x = z = (01111000110)$ und $y = (11011000111)$ wäre das Cross-Parsing $(0111, 100011, 0)$, mit $C(x|y) = 3$. Ähnlich wie in Gleichung 46, konnte das Cross-Parsing direkt mit der Informationstheorie verknüpft werden. Hierfür benötigt man die sogenannte Kreuzentropie zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen p und q (*Cross-Entropy*) [21][4][14]:

$$S(p, q) = - \sum_x p(x) \log q(x). \quad (47)$$

,wobei

$$S(p, p) = - \sum_x p(x) \log p(x) = H(p) \quad (48)$$

Nun lässt sich die relative Entropie $D(p, q)$ durch die Kreuzentropie $S(p, q)$ und die Entropie $H(p)$ ausdrücken [4]:

$$D(p||q) = \sum_x p(x) \log \frac{p(x)}{q(x)} \quad (49)$$

$$= \sum_x p(x) \log p(x) - \sum_x p(x) \log q(x) = S(p, q) - H(p) \quad (50)$$

$$= S(p, q) - S(p, p) \quad (51)$$

Ziv und Merhav zeigten nun folgenden Zusammenhang [21]:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\ln N}{N} C(Y||Z) + \frac{1}{N} \sum_x P_y(X) \ln P_z(X) \right) = 0. \quad (52)$$

Hier sind Y und Z jeweils Sequenzen mit Länge N , die aus den dazugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen P_y, P_z gezogen wurden. Der zweite Summand ist die Kreuzentropierate [14]:

$$S_R(p, q) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(p, q) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} C(Y||Z) \quad (53)$$

Woraus für die relative Entropierate folgt:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} D(p||q) \quad (54)$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} (S(p, q) - S(p, p)) \quad (55)$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} (C(Y||Z) - C(Y||Y)) \quad (56)$$

Wählt man nun $p = P[\chi]$ und $q = P[\chi^R]$, müssen zwei Trajektorien χ und χ' aus $P[\chi]$ gemessen werden, um die Entropieproduktionsrate zu bestimmen:

$$\sigma[\chi, \chi'] = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} [C(\chi' || \chi^R) - C(\chi' || \chi)]. \quad (57)$$

Beziehungsweise gilt für die lokale Entropieproduktionsrate:

$$\sigma_i[\chi_i, \chi'_i] = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} [C(\chi'_i || \chi_i^R) - C(\chi'_i || \chi_i)]. \quad (58)$$

Die zeitinvertierte Trajektorie wird, wie in Abschnitt 3.2.1 besprochen, direkt aus der gemessenen Trajektorie χ_i bestimmt. Hier handelt es sich um eine Entropieproduktion pro Zeichen, die in der Einheit nats/Zeichen angegeben werden kann. Die Entropiepro-

duktion pro Zeitschritt τ lautet dann

$$\sigma_i^\tau = \frac{\sigma_i}{\tau} \quad (59)$$

Die Cross-Parsing Complexity lässt sich effizient in $\mathcal{O}(N)$ bestimmen [14]. Der Algorithmus wird dabei von dem Github Repository Sweetsourcod von Stefano Martiniani übernommen [19].

3.3. Eigenschaften des Estimators

Im Folgenden werden einige Eigenschaften der Cross-Parsing Complexity hergeleitet, die dabei helfen sollen, den Estimator besser zu verstehen. Hierfür wird angenommen, dass alle Datensätze das gleiche Alphabet X teilen und dieses auch vollständig repräsentieren. Das bedeutet, wenn $\chi = (\chi_i, \dots, \chi_n)$ und $\chi' = (\chi'_i, \dots, \chi'_n)$ mit $\chi_i, \chi'_i \in X$, dass $(\forall \chi_i \in \chi) (\exists \chi'_i \in \chi'), \chi_i = \chi'_i$. Andernfalls wäre beispielsweise die Cross-Parsing Complexity der Datensätze $\chi = (1234)$ und $\chi' = (6789)$ gleich 0, da kein Element aus χ in χ' auftaucht. Lässt man diese Fälle weg, bedeutet eine größere Cross-Parsing Complexity eine größere Unähnlichkeit der Datensätze. Da in dieser Arbeit nur binäre Zufallsvariablen verwendet werden, kann diese Bedingung als erfüllt betrachtet werden, da in beiden Datensätzen nur mindestens eine 0 und eine 1 existieren müssen.

3.3.1. Extremwerte der Cross-Parsing-Complexity

Die Cross-Parsing Complexity zweier Datensätze χ und χ' mit Länge N kann für die besprochene Bedingung Werte von 1 bis N annehmen. Der Minimalwert ist dabei erreicht, wenn die beiden Argumente gleich sind.

$$C_{min}(\chi, \chi') = 1 \Leftrightarrow \chi = \chi' \quad (60)$$

Dies wird an einem Beispiel deutlich. Nehmen wir an, dass $X = (01010111) = Y$, dann lautet das Cross-Parsing (01010111). Da der Ergebnisdatsatz nur ein Element enthält, ist die Cross-Parsing Complexity 1. Der maximale Wert wird angenommen, wenn zwei Datensätze X und Y maximal unterschiedlich sind.

Das bedeutet in diesem Kontext, dass jedes Element des Cross-Parsings eine Länge von 1 hat. Für Datensätze $\chi = (111110)$ und $\chi' = (000001)$ mit Länge N , ist das Cross-Parsing beispielsweise $(1, 1, 1, 1, 1, 0)$ mit

$$C_{max}(\chi||\chi') = 6 = N. \quad (61)$$

3.3.2. Extremwerte des Relativen Entropierate

Dies kann nun auf die lokale Entropieproduktionsrate angewendet werden. Da der Limes nicht erfüllt werden kann, muss der Estimator für endliche N ausgewertet werden. Dies führt zu einer Diskretisierung, mit Stufenfaktor z :

$$\sigma_i[\chi, \chi'] = \frac{\ln N}{N} [C(\chi_i || \chi_i^R) - C(\chi_i' || \chi_i)] = \frac{\ln N}{N} \cdot z, \quad z \in \mathbb{Z} \quad (62)$$

Hieraus folgt der betragsmäßige Minimalwert des Estimators in Abhängigkeit von N , wenn $C(\chi_i || \chi_i^R) - C(\chi_i' || \chi_i) = 0$. Da die Cross-Parsing Complexity maximal N und minimal 1 sein kann, folgt für den Maximalwert des Estimators:

$$\sigma_{i,max}[\chi_i, \chi_i'] = \frac{\ln N}{N} [N - 1] = \ln N - \frac{\ln N}{N} \quad (63)$$

, wobei der Minimalwert gleich dem negativen Maximalwert ist:

$$\sigma_{i,min}[\chi_i, \chi_i'] = \frac{\ln N}{N} [1 - N] = \frac{\ln N}{N} - \ln N. \quad (64)$$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Estimator misst, ob sich eine Trajektorie und ihre Zeitgespiegelte mehr unterscheiden, als zwei Trajektorien mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen. Die Auflösung ist dabei stark von der Länge der betrachteten Datensätze abhängig. Dies zeigt sich in Abbildung 3, wo der Estimator für eine Trajektorie mit Länge $N = 500$ nur 5 diskrete Werte annimmt, während die Trajektorie mit Länge $N = 800000$ eine deutlich bessere Auflösung zeigt. Die erwartete Nichtnegativität der lokalen EPR ist nicht durch den Estimator an sich gewährleistet, sondern muss dadurch erfüllt werden, dass sich zwei Trajektorien der selben Verteilung ähnlicher sind, als eine Trajektorie und ihre Zeitinverse.

4. Lokale Entropieproduktion im Phasenraum

Bisher wurden Systeme betrachtet, die der überdämpften Langevin-Gleichung gehorchen, wo also der Impuls keine Rolle spielt [18][11]. Dementsprechend konnte die lokale Entropieproduktion, allein durch die Ortsvariablen bestimmt werden. Da in der allgemeinen, thermodynamischen Betrachtung die Dynamik durch Phasenraumpunkte $\pi = (q, p)$ determiniert wird, stellt sich die Frage, ob eine lokale Entropieproduktion auch hier definiert werden kann. Hierfür wird, der Arbeit von Kawai et al. und Parrondo et al. folgend, die Entropieproduktion im Phasenraum definiert [13]. Danach wird das Konzept des Coarse-grainings verwendet, um die Entropieproduktion im Phasenraum zu diskretisieren [8]. Schlussendlich wird die Kettenregel der relativen Entropie benutzt, um die Entropieproduktion in einen dynamischen und einen lokalen Teil zu

zerlegen.

4.1. Entropieproduktion im Phasenraum

Die Entropieproduktion im Phasenraum lässt sich ebenfalls über die Kullback-Leibler Divergenz der Wahrscheinlichkeitsverteilung und ihrer Zeitinversen beschreiben und ist aktuelles Gebiet der Forschung [8][13]. Dafür leiteten Kawai et al. erst einen Ausdruck her, der die dissipierte Arbeit mit der KLD der Phasenraumwahrscheinlichkeitsverteilung und ihrer Zeitinversen verbindet:

$$\langle W_{diss} \rangle = kTD(P(q, p) || P^R(q^R, p^R)). \quad (65)$$

, wobei das System am Anfang und am Ende im Equilibrium sein muss und die Temperatur konstant ist. Parrondo et al. zeigten daraufhin für eine Vielzahl von Anfangs- und Endbedingungen, dass sich die Entropieproduktion als [13]:

$$\Delta S = kD(P(p, q) || P^R(p, q)) \quad (66)$$

schreiben lässt. Insbesondere zeigten sie, dass Gleichung 66 für allgemeine Equilibrium-Ensembles mit unterschiedlichen Start- und Endtemperaturen und für Produkte verschiedener Gleichgewichtszustände gilt.

4.2. Coarse-grained Entropieproduktion

In der statistischen Physik hat das sogenannte *Coarse-Graining* eine große Bedeutung [10][18]. Hierbei wird versucht, die Komplexität des Systems zu reduzieren. Was bei Ro et al. eine Diskretisierung des Ortes in ein Netz aus lokalen Zellen war, geschieht nun im Kontext des Phasenraumes. Die einzelnen Zellen beschreiben hier also diskrete Positionen im Orts- und Impulsraum. Die Herleitung stammt von Kawai et al. [8]. Sie beginnen damit, die coarse-grained Phasenraumdichten zu beschreiben:

$$P_j = \int_{\Omega_j} P(q, p, t) dq dp \quad (67)$$

$$P_j^R = \int_{\Omega_j^R} P(q, -p, t) dq dp \quad (68)$$

$$(69)$$

Hier sind Ω_j nicht-überlappende Teilmengen des gesamten Phasenraumes, wobei bei den zeitinversen Teilmengen das Vorzeichen des Impulses getauscht wird. Jetzt inte-

grieren sie die allgemeine Crooks-Gleichung:

$$\exp(\beta[W - \Delta F]) = \frac{P(q, p, t)}{P^R(q, p, t)} \quad (70)$$

über χ_j , was zu einer Jarzynski Gleichung:

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle_j = \frac{P_j^R}{P_j} \exp(-\beta \Delta F) \quad (71)$$

führt. Hier zeigen sie mithilfe der Jensenschen Ungleichung dann Folgendes:

$$\langle W \rangle = \sum_j P_j \langle W \rangle_j \geq \Delta F + kTD(P_j || P_j^R) \quad (72)$$

, wobei die diskrete Kullback-Leibler Divergenz verwendet wird, wie in Gleichung 29 definiert. Gleichung 72 ist bemerkenswert, da hier eine Form der Arbeit innerhalb einer Teilmenge des Phasenraums Ω_j benutzt wird. Außerdem zeigt Gleichung 72, dass die coarse-grained dissipierte Arbeit eine untere Grenze der dissipierten Arbeit unter voller Information darstellt [8].

4.3. Verbindung der lokalen Entropieproduktion mit der coarse-grained Phasenraumentropieproduktion

Nun kann eine Relation zwischen der coarse-grained EPR und der EPR mit voller Information hergeleitet werden. Gleichung 72, kann für Szenarien, wie in [13] beschrieben zu einer Entropieproduktion umgeformt werden:

$$\frac{\langle W \rangle - \Delta F}{T} \geq kD(P_j || P_j^R) := \sigma_{j,c} \quad (73)$$

, wobei $\sigma_{j,c}$ als coarse-grained Entropieproduktion bezeichnet werden kann. Hierbei ist die diskrete relative Entropie wie folgt definiert[8]:

$$D(P_j || P_j^R) = \sum_j P_j \ln \frac{P_j}{P_j^R} \quad (74)$$

Die P_j stellen hier die Wahrscheinlichkeit dar, dass sich ein Teilchen in dem Phasenraumelement Ω_j befindet. Um dies in Richtung einer lokalen Entropieproduktion zu führen, kann die Kettenregel der relativen Entropie verwendet werden:

$$D(P(p_j, q_j) || P^R(p_j, q_j)) = D(P(q_j) || P^R(q_j)) + D(P(p_j | q_j) || P^R(p_j | q_j)) \quad (75)$$

, wobei $D(P(p_j, q_j)||P_j^R(p_j, q_j))$ nur eine andere Schreibweise von $D(P_j||P_j^R)$ ist. Während der erste Term eine rein ortsabhängige Entropieproduktion darstellt, ist der zweite Term nur im Falle einer statistischen Unabhängigkeit von Ort und Impuls eine rein impulsabhängige Entropieproduktion. Allgemein kann $p|q$ als Impuls p im Ort q verstanden werden, also als lokaler Impuls [17][18]. Interessant ist nun, dass die Reihenfolge der Argumente für die Entropieproduktion keinen Unterschied machen sollte:

$$D(P(p_j, q_j)||P^R(p_j, q_j)) = D(P(p_j)||P(p_j)) + D(P(q_j|p_j)||P^R(q_j|p_j)). \quad (76)$$

Dies wäre eine Zerlegung in eine rein impulsabhängige Entropieproduktion und einen Korrekturterm, der den Ort für eine bestimmte Geschwindigkeit beschreibt. Mit der Definition der diskreten KLD lautet der ortsabhängige Teil von Gleichung 75:

$$\sigma_q = D(P(q_j)||P^R(q_j)) = \sum_{q_j} P(q_j) \ln \frac{P(q_j)}{P^R(q_j)} = \left\langle \ln \frac{P(q_j)}{P^R(q_j)} \right\rangle. \quad (77)$$

Dies kann nun für NESS in einen Pfadformalismus gebracht werden, wie Roldán und Parrondo für die Entropieproduktion im Phasenraum zeigen [15]. Sie argumentieren, dass eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\pi, t)$ zu einem Zeitpunkt t die gesamte Dynamik determiniert und dementsprechend die selbe Information enthält, wie eine Trajektorie $\chi = (\pi_{t=0}, \dots, \pi_{t=\tau})$ mit Wahrscheinlichkeit $P(\chi)$. Daraufhin zeigen sie für stationäre Trajektorien, dass die Entropieproduktionsrate im Phasenraum

$$\langle \dot{S} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{k}{\tau} D(P(\chi)||P(\chi^R)) \quad (78)$$

lautet. Unter Annahme, dass dies auch für die coarse-grained Dynamik gilt, führt dies zu:

$$\langle \dot{\sigma} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{k}{\tau} [D(P(\chi_{q_i})||P(\chi_{q_i}^R)) + D(P(\chi_{p_i|q_i})||P(\chi_{p_i|q_i}^R))] \quad (79)$$

$$=: \sigma_q + \sigma_{p|q}. \quad (80)$$

Nun kann, der Argumentation von Ro et al. folgend, diese Größe in einem beliebig kleinen Subsystem i definiert werden [14]:

$$\sigma_{i,ph} := \langle \dot{\sigma}_i \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \ln \frac{P[\chi_i]}{P[\chi_i^R]} \right\rangle = \sigma_{q,i} + \sigma_{p|q,i} \quad (81)$$

$$(82)$$

, wobei der ortsabhängige Teil $\sigma_{q,i}$ die bekannte lokale EPR σ_i ist und $\sigma_{p|q,i}$ einen dynamischen Korrekturterm darstellt, der beachtet werden muss, wenn der Impuls nicht vernachlässigt werden kann. Hier führt das Konzept der lokalen EPR zu einer lokalen

EPR im Phasenraum $\sigma_{i,ph}$. Dies zeigt, dass es durchaus Sinn ergibt, die lokale EPR, wie sie von Ro et al. beschrieben wurde, auf thermodynamische Systeme anzuwenden. Andererseits lässt sich die lokale EPR im Impulsraum auch wie folgt ausdrücken:

$$\sigma_i = \langle \sigma_{p,i} \rangle + \langle \sigma_{q|p,i} \rangle \quad (83)$$

Mit einer lokalen EPR im Impulsraum $\sigma_{p,i}$ und einem lokalen Korrekturterm $\sigma_{q|p,i}$. Diese Größe wird z.B. in Abschnitt 5.4 getestet, um Zeitsymmetriebrechung im Impulsraum nachzuweisen. Trotzdem wird hier der Unterschied zwischen der coarse-grained EPR und der lokalen EPR deutlich. Die lokale EPR, wie sie von Ro et al. definiert wird, impliziert, dass die EPR als extensive Größe auch auf kleine Subsysteme übertragen werden kann. Die Zellen i werden also als eigenständige thermodynamische Systeme behandelt. Dementsprechend geht der Mittelwert in Gleichung 81 über alle Trajektorien innerhalb der Zelle i . Der coarse-grained Ansatz diskretisiert ebenfalls den Raum in Zellen i , behält aber den Bezug zu der Systemtrajektorie und damit der globalen Entropieproduktionsrate. Betrachtet man den ortsabhängigen Teil der lokalen EPR und wendet das asymptotische Equipartitionstheorem der Informationstheorie darauf an, [4] kann man eine direkte Umwandlung von Pfadwahrscheinlichkeiten zu Wahrscheinlichkeitsverteilungen motivieren:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \frac{P[\chi_i]}{P[\chi_i^R]} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (\ln P[\chi_i] - \ln P[\chi_i^R]) \quad (84)$$

$$= -H(P(q_i)) + S(P(q_i), P(q_i^R)) = D(P(q_i), P(q_i^R)) \quad (85)$$

$$= \sum_{q_i} P(q_i) \ln \frac{P(q_i)}{P(q_i^R)} \quad (86)$$

Beachtet man jetzt, dass der Limes nie erfüllt ist, kann man argumentieren, dass die lokale EPR eher eine lokale Irreversibilität, wie in Gleichung 77 beschreibt:

$$\sigma_i \approx \ln \frac{P(q_i)}{P(q_i^R)}. \quad (87)$$

Diese These wird aufgestellt, da die lokale EPR als gemittelte EPR nicht die Eigenschaften aufweist, die man von ihr als gemittelte Größe erwartend würde. Insbesondere stellt sich in Abschnitt 5 heraus, dass sie negative Werte annimmt und detaillierten Fluktuationstheoremen annähernd gehorcht. Das sind typische Eigenschaften, einer Entropieproduktion entlang einer Trajektorie, anstatt einer gemittelten Entropieproduktion, die immer größer Null ist. Tatsächlich wäre diese Identität praktisch, da Gleichung 73 zeigt, dass der Mittelwert über alle lokale Irreversibilitäten plus der Mittelwert über alle dynamischen Terme, eine coarse-grained EPR ergeben würde, die als untere Grenze der tatsächlichen EPR dienen kann [8].

4.4. Anwendung der Fluktuationstheoreme

4.4.1. Integrales Fluktuationstheorem

Definiert man das lokale Master-Funktional als:

$$R_1 = \ln \frac{P(\chi_i)}{P(\chi_i^R)} \quad (88)$$

, gehorcht dies einem integralen FT, solange die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der lokalen Trajektorien über dem gewählten Mittelwert normiert sind:

$$\exp(-R_1) = \frac{P(\chi_i^R)}{P(\chi_i)} \quad (89)$$

$$\implies \langle \exp(-R_1) \rangle_{\chi_i} = \sum_{\chi_i} P(\chi_i) \frac{P(\chi_i^R)}{P(\chi_i)} \quad (90)$$

$$= \sum_{\chi_i} P(\chi_i^R) = 1. \quad (91)$$

Hier geht der Mittelwert über alle Trajektorien, die sich in dem Bereich i befinden. Da die lokale EP nach Ro et al. σ_i bereits als Mittelwert dieser lokalen Irreversibilität definiert ist, kann wie in Abschnitt 5 vorgeführt, die strenge Nichtnegativität von σ_i gezeigt werden:

$$\langle \exp(-R_1) \rangle = 1 \geq \exp(\langle -R_1 \rangle) \quad (92)$$

$$\implies \langle R_1 \rangle \geq 0 \quad (93)$$

In den Experimenten stellt sich jedoch heraus, dass dies nicht der Fall ist. Die lokale Entropieproduktion kann, obwohl sie über ein Mittel definiert ist, negative Werte aufweisen. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die betrachteten Datensätze zu kurz sind, um das Mittel zu erfüllen. Hier gilt es zu verifizieren, dass der Estimator die lokale EPR akkurat schätzt. Eine andere Erklärung wäre, dass die betrachteten Systeme nicht die Anforderungen erfüllen, in der die lokale EPR gilt. Unabhängig davon kann auch mit einer EPR entlang einer Trajektorie gearbeitet werden, wie sich in Abschnitt 5 herausstellt. Tatsächlich kann ebenso ein integrales Fluktuationstheorem für das coarse-grained ortsabhängige Master-Funktional:

$$R_2 = \log \frac{P(\chi_i)}{P(\chi_i^R)} \quad (94)$$

gezeigt werden:

$$\exp(-R_2) = \frac{P(\chi_i^R)}{P(\chi_i)} \quad (95)$$

$$\implies \langle \exp(-R_2) \rangle_i = \sum_i P(\chi_i) \frac{P(\chi_i^R)}{P(\chi_i)} \quad (96)$$

$$= \sum_i P(\chi_i^R) = 1 \quad (97)$$

, wobei hier das Master-Funktional R_2 über alle Bereiche i gemittelt wird. Die coarse-grained Trajektorien sind hierbei räumlich diskretisierte Systemtrajektorien.

4.4.2. Detailliertes Fluktuationstheorem

Als Nächstes kann nun überprüft werden, ob die lokale und globale Entropieproduktionsrate einem detaillierten Fluktuationstheorem gehorchen. Wie bereits erwähnt kann die lokale Entropieproduktionsrate negative Werte aufweisen. Wenn diese negativen Werte gemäß:

$$P(-\sigma_i) = P(\sigma_i) \exp(-\sigma_i) \quad (98)$$

verteilt sind, bestätigt das die Vermutung, dass der Estimator der lokalen EPR eher eine Entropieproduktion entlang einer lokalen Trajektorie misst, als einen Mittelwert. Zusätzlich wird nun die Größe der globalen EPR Σ als Summe der lokalen EPR definiert:

$$\Sigma = \sum_i \sigma_i \quad (99)$$

Dies soll die Additivität der lokalen Größe untersuchen. Insbesondere könnte es interessant sein, ob diese globale EPR, auch wenn sie aufgrund von Randtermen nicht exakt die theoretische EPR ist, ein System im Gleichgewicht von einem System im Ungleichgewicht unterscheiden kann. Hier stellt sich heraus, dass die globale EPR ebenso negative Werte annehmen kann wie die lokale EPR. Dementsprechend kann für die globale EPR auch ein DFT untersucht werden. Hier wird die gemittelte globale EPR $\langle \Sigma \rangle$ eingeführt, mit welcher sich in Abschnitt 5 Irreversibilitäten nachweisen lassen. Dabei ist zu beachten, dass diese globale EPR der Logik von Ro et al. folgend formuliert wird. Aus der Interpretation, dass die lokale EPR eher eine EPR entlang einer Trajektorie ist, würde die globale coarse-grained EPR aus dem Mittelwert folgen:

$$\Sigma = \sum_i P_i \sigma_i \quad (100)$$

In dieser Arbeit wird sich vorerst auf die erste Definition 99 beschränkt, um die Größe, wie sie von Ro et al. verwendet wird zu verstehen. Hier muss angemerkt werden, dass im Regelfall Fluktuationstheoreme für Entropieproduktionen anstatt für Entropieproduktionsraten gelten [17]. Da die lokale EPR jedoch weit von der physikalischen Entropieproduktionsrate entfernt ist, ist hier nicht klar, wie man aus der Rate auf eine Produktion schließt. Logisch wäre es, sie mit der Länge der Trajektorie N zu multiplizieren. Dies würde zu großen Entropieproduktionen führen. Andererseits zeigen Parrondo, dass die EPR noch mit der Boltzmann-Konstante multipliziert werden muss [15], was die Entropieproduktion äußerst klein werden lassen würde. Dementsprechend wird sich hier auf die lokale EPR fokussiert, die in nats/Zeichen angegeben wird.

5. Simulationen

Im Folgenden wird der Estimator von Ro et al. verwendet, um verschiedene Formen der lokalen Entropieproduktion in nicht-quasistatischen thermodynamischen Systemen zu untersuchen. Hierfür wird zuerst der rein ortsabhängige Teil der EPR, später der rein dynamische Teil und zuletzt die vollständige lokale EPR im Phasenraum verwendet. Als Simulationssoftware dient hierbei LAMMPS [20]. Es wird ein reales Gas betrachtet, mit einem Lennard-Jones Potential, um die Wechselwirkungen zu generieren. Die Temperatur wird mit einem Nose-Hoover Thermostat reguliert. Es wird der Einheitenlose *lj-style* von Lammps verwendet. Dementsprechend wird die Distanz über Längeneinheiten (LE) und die Zeit über Zeiteinheiten (ZE) definiert. Die Simulationen finden in einer 2-dimensionalen Simulationsbox statt, mit Breite 50 LE und Höhe 20 LE. Der Durchmesser der 10 einzelnen Teilchen wird auf 2 LE festgelegt, womit eine mehrfache Belegung einer Zelle verhindert werden soll. Die Simulation läuft dabei über N Zeitschritte, wobei jeden Zeitschritt die relevanten Koordinaten aller Teilchen gespeichert werden. Diese Koordinaten werden für jeden Zeitschritt in dem Gitter aus 50×20 Einheitszellen eingepflegt, was zu einem Besetzungs-array mit $50 \times 20 \times N$ Einträgen führt. Jede Zelle enthält nun eine lokale Trajektorie χ_i von Länge N , aus welcher die Zeitinvertierte Trajektorie χ_i^R , wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, ermittelt werden kann. Da der Estimator nicht nur die lokale Trajektorie mit ihrer Zeitinvertierten vergleicht, sondern auch mit einer anderen lokalen Trajektorie χ'_i aus der selben Dynamik, wird die Simulation mit anderen Startbedingungen wiederholt. Im Fall der lokalen EP, wird dafür der Random Seed der Startposition variiert. Nun kann der Estimator auf die beiden lokalen Trajektorien und ihre Zeitinversen angewendet werden, was zu einem Ergebnisarray aus $50 \times 20 = 1000$ Zellen, mit jeweils einer lokalen Entropieproduktionsrate führt. Das wird im Folgenden EPR-Karte genannt.

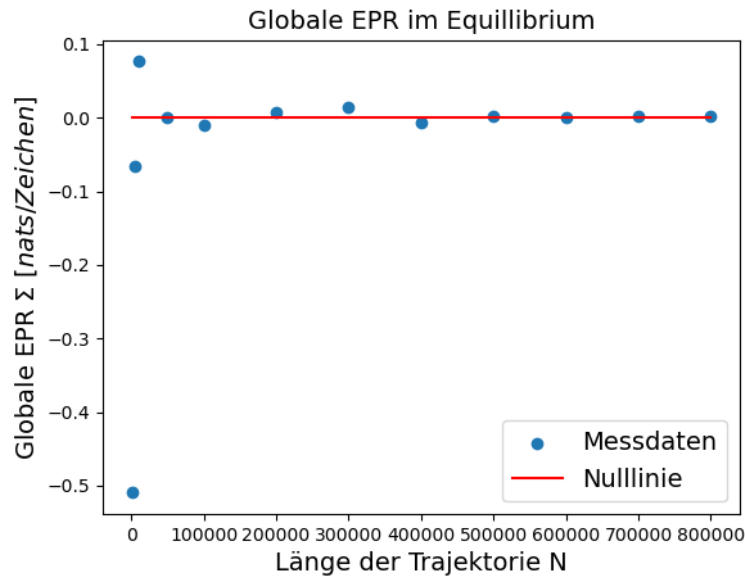


Abbildung 1: Globale Entropieproduktionsrate als Summe der lokalen Entropieproduktionsraten eines Systemes im Gleichgewicht für unterschiedliche Trajektorienlängen N .

5.1. Equilibrium

5.1.1. Konvergenzverhalten für N

Zuerst wird die lokale Entropieproduktionsrate eines Systems im Equilibrium betrachtet. Dafür wird das Volumen, die Temperatur und Teilchenanzahl konstant gehalten. Das Experiment wird für variierende N durchgeführt, um das Konvergenzverhalten für lange Trajektorien zu untersuchen. Abbildung 1 zeigt, wie sich die globale Entropieproduktionsrate für wachsende N an die 0 annähert.

Das ist ein erstes Indiz, dass die Globale EPR Gleichgewichtssysteme klassifizieren kann und sich für längere Trajektorien, dem Theoriewert der Entropieproduktion im Equilibrium, nämlich 0, annähert. Abbildung 5.1.1 vergleicht nun die Lokale EPR für $N = 500$ mit einem Datensatz mit $N = 800 \cdot 10^3$. Dafür wird jeweils ein Histogramm *innerhalb* einer Simulationsbox angelegt. Dies gibt Einblicke in das Spektrum der lokalen EPR, abhängig von der Länge der Trajektorien N . Wie in Abschnitt 3.3.2 besprochen, ist der Estimator diskret, was sich besonders für die sehr kurze Simulation mit $N = 500$ Zeitschritten zeigt. Hier erreicht die lokale EPR nur die Stufenfaktoren $z = \pm 1$ und $z = \pm 2$ und die Null. Das wird in Abbildung 3 deutlicher, wo für beide Simulationen, die lokalen EPRs der beiden Simulationen aufgetragen werden. Für den größeren Datensatz zeigt, sich eine bessere Auflösung, da sich die lokale EPR auf 64 verschiedene Werte verteilt. Hier wird deutlich, dass größere N notwendig sind, um die lokale EPR genauer darzustellen. Leider steigt der Zeitaufwand und die Datenmenge für höhere N stark an. Insgesamt ist die lokale EPR annähernd normalverteilt, weswegen ein DFT

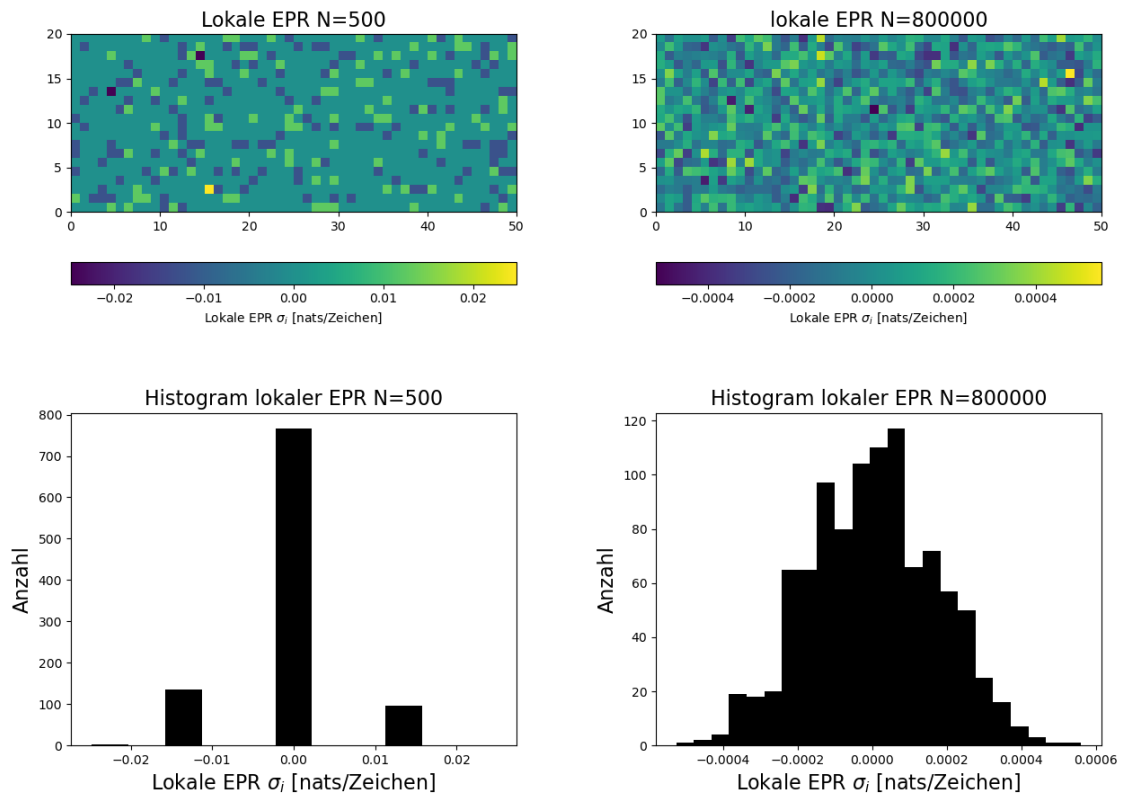


Abbildung 2: Oben: lokale Entropieproduktionsrate für ein System im Equilibrium mit verschiedenen Trajektorienlängen N . Unten: Histogramm für die lokale Entropieproduktionsraten aller Zellen i , für die oben gezeigten Simulationen.

im Folgenden überprüft werden kann.

5.1.2. Realisierungsmittel und das detaillierte Fluktuationstheorem

Nun wird das Experiment für verschiedene Startbedingungen der Teilchen in der Simulationsbox durchgeführt. Jede Realisierung liefert damit eine Karte mit 1000 lokalen EPR, aus denen eine globale Entropieproduktionsrate Σ berechnet wird. Jede Realisierung kann damit als lokale EPR entlang einer Trajektorie betrachtet werden. Dementsprechend kann überprüft werden, ob die Verteilung einem detaillierten Fluktuationstheorem genügt. Abbildung 4 zeigt, dass die globalen EPR annähernd gaußförmig um den Nullpunkt verteilt sind. Die Theoriekurve zeigt durchaus Ähnlichkeit mit der gemessenen Verteilung. Das mag auf den ersten Blick kontraintuitiv erscheinen, da die Wahrscheinlichkeit negative Werte zu messen, laut Gleichung 10 exponentiell abnehmen sollte. Dies ist auch der Fall, aber die globalen EPR sind betragsmäßig sehr klein. Dadurch ist beispielsweise die Wahrscheinlichkeit, eine globale EPR $\Sigma = -0.02$

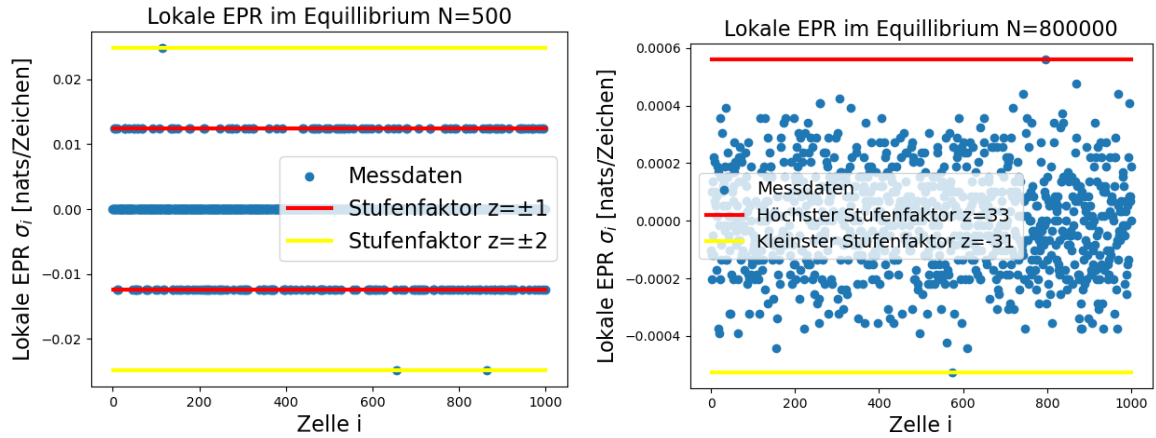


Abbildung 3: Darstellung der lokalen EPR der Zellen einer Simulation. Links ($N=500$) Die gemessene lokale EPR zeigt stark diskretes Verhalten; es wurden die auftretenden Stufenfaktoren markiert. Rechts ($N=80000$): Die lokale EPR hat eine deutlich bessere Auflösung; es wurden der höchste/niedrigste auftretende Stufenfaktor markiert.

nats/Zeichen zu messen:

$$P(-0.02) = \exp(-0.02)P(0.02) \approx 0.98P(0.02). \quad (101)$$

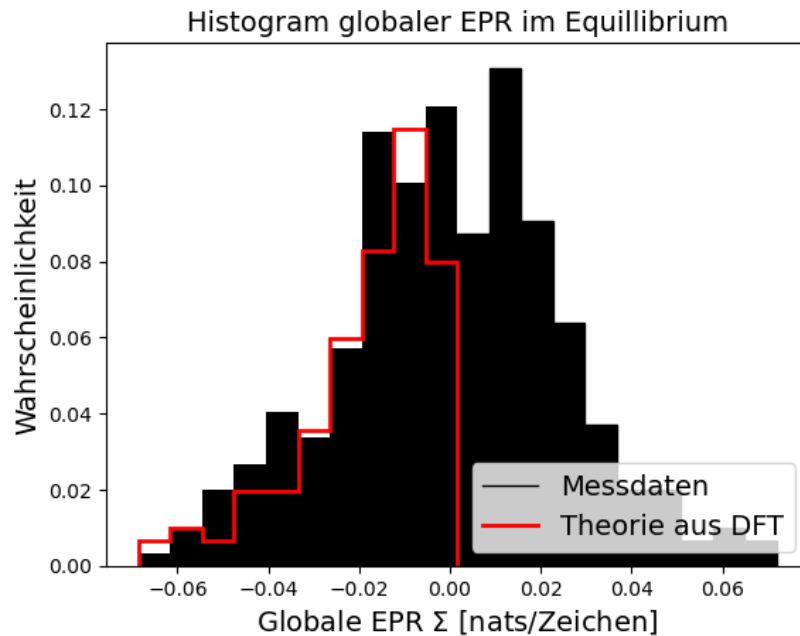


Abbildung 4: Relatives Histogramm der Globalen Entropieproduktionsrate im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die 300 Globalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem.

Als Nächstes kann untersucht werden, ob die lokale EPR einem detaillierten FT ge-

nügt. Dafür werden erst alle lokalen EPR der verschiedenen Realisierungen und Zellen in einem Histogramm und danach die lokale EPR in einer Zelle untersucht. Wie Abbildung 5 zeigt, ist die diskrete Verteilung aller lokalen EPR stark symmetrisch um die Null zentriert. Tatsächlich ist eine deutliche Ähnlichkeit zwischen Messdaten und Theoriekurve zu erkennen. Lediglich nahe der Null ist die vorgeseigte Wahrscheinlichkeit relevant niedriger als die gemessene. Abbildung 5 ist deswegen interessant, da hier

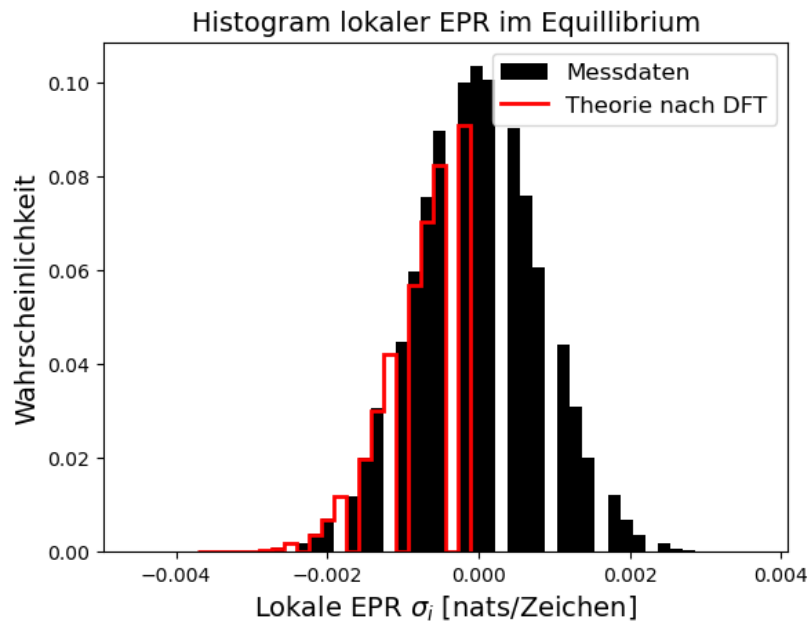


Abbildung 5: Relatives Histogramm lokaler Entropieproduktionsraten im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die relative Häufigkeit der $300 \cdot 1000$ lokalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem.

lokale Entropieproduktionsraten an verschiedenen Orten und verschiedenen Realisierungen betrachtet werden. Während argumentiert werden könnte, dass das Experiment im Equilibrium stattfindet und deswegen die lokalen EPR homogen im Raum verteilt sind, zeigt sich für die isotherme Kompression in Abschnitt 5.2, dass es eine allgemeinere Eigenschaft der lokalen EPR zu sein scheint. Betrachtet man die Zellen als eigenständige Subsysteme und die lokale EPR als vollwertige Entropieproduktionsrate, ergibt es Sinn ein Fluktuationstheorem *innerhalb* einer solchen Zelle zu untersuchen. Abbildung 5.1.2 zeigt, dass das DFT die Messwerte zwar ungefähr voraussagt, aber zwei Peaks deutlich ausbrechen. Dabei muss angemerkt werden, dass die Datenmenge mit 300 verschiedenen lokalen EPR deutlich kleiner ist, als für die zuvor betrachteten Systeme. Eine größere Probe zu nehmen, ist dabei sehr aufwendig, da die gesamte Simulation dementsprechend oft durchgeführt und ausgewertet werden muss.

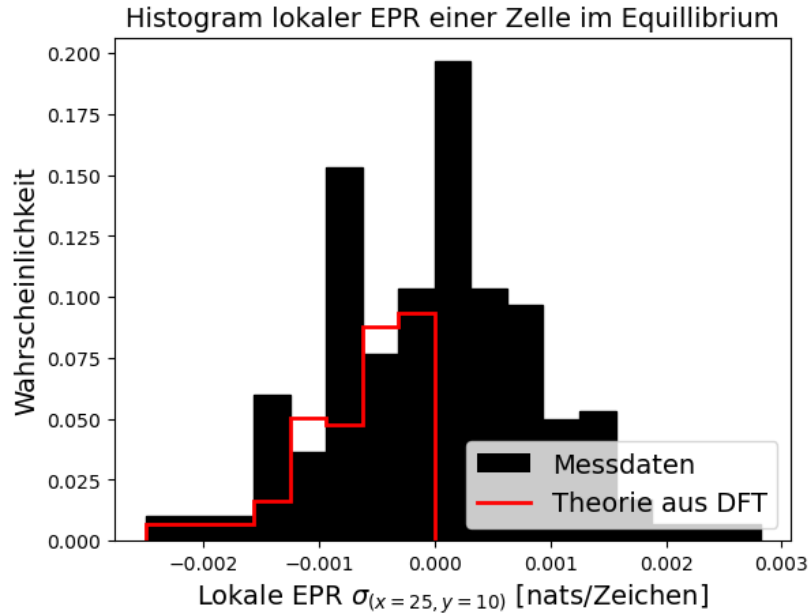


Abbildung 6: Relatives Histogramm lokaler Entropieproduktionsraten der Zelle $i = (x = 25, y = 10)$ im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die relative Häufigkeit der 300 lokalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem.

5.2. Isotherme Kompression

Nun wird mit der isothermen Kompression, ein klassisch thermodynamisches System betrachtet. Das System ist dabei aus vor allem zwei Gründen interessant. Erstens findet eine räumliche Zeitsymmetriebrechung statt. Die Teilchen werden durch den Kolben in die rechte Hälfte der Simulationsbox gedrückt. Dadurch können sich die Teilchen nur anfangs in der linken Seiten der Box aufhalten. Zweitens kann dieses System in Zukunft verwendet werden, um den Bezug zu einer thermodynamischen Entropieproduktion zu suchen. Das Experiment läuft dabei identisch ab, wie im Equilibrium. Der einzige Unterschied ist, dass ein Impuls-reflektierender Kolben von links nach rechts in die Simulationsbox geschoben wird, der über den Ablauf des Experimentes, das Volumen halbiert. Hier liegt jedoch ein systematisches Problem; die Wahrscheinlichkeitsverteilung kann nicht als steady state interpretiert werden. Das bedeutet, dass $P^R(\chi_i^R) = P(\chi^R)$ hier nicht gilt. Dementsprechend darf die zeitumgekehrte Trajektorie in der Rückwärtsdynamik, nicht durch $\chi_i^R(q_1, \dots, q_N) = \chi_i(q_n, \dots, q_1)$ hergeleitet werden. Stattdessen müsste der inverse Prozess, also eine isotherme Expansion, durchgeführt werden, wobei dessen Startbedingungen die Endbedingungen der Kompression sein müssen. Tatsächlich zeigt sich, dass vor allem die globale EPR hier keinem DFT gehorcht, während die lokale EPR sich einem annähert. In Abschnitt 10 wird das Experiment für einen periodisch arbeitenden Kolben durchgeführt, wobei das DFT annähernd wiederhergestellt werden

kann.

5.2.1. Irreversibilität

Die lokale EPR wird für 300 verschiedene Realisierungen gemessen und gemittelt, so dass am Ende eine gemittelte lokale EPR-Karte entsteht, wie Abbildung 7 zeigt. Es kann eine deutliche Zeitsymmetriebrechung in der linken Seite der Simulationsbox festgestellt werden. Die rechte Seite hat dabei vermehrt negative Werte, wobei diese betragsmäßig kleiner sind als in der linken Seite. Das kann so interpretiert werden, dass der Kolben gleichmäßig Irreversibilität im Raum erzeugt. Damit konnte gezeigt werden, dass die lokale EPR auch in Systemen abseits von NESS, Zeitsymmetriebrechung qualitativ darstellen kann.

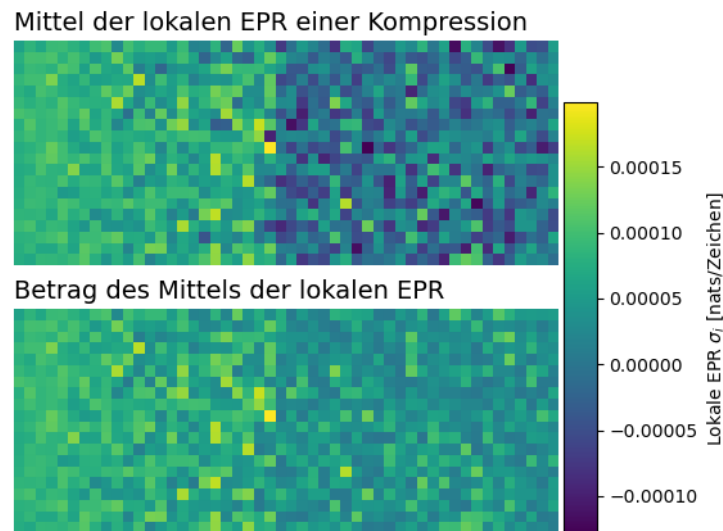


Abbildung 7: Lokale EPR einer isothermen Kompression, bei der das Volumen über den Ablauf des Experimentes, von links nach rechts, halbiert wird. Die beiden Bilder sind der Mittelwert von 300 Realisierungen mit $N = 50000$. Oben: Die berechnete lokale EPR. Unten: Der Betrag der lokalen EPR. Es ist eine Zeitsymmetriebrechung in der linken Seite der Simulationsbox erkennbar.

5.2.2. Fluktuationstheoreme

Nun kann die globale EPR der 300 verschiedenen Realisierungen betrachtet werden. Ihre Verteilung ist für die isotherme Kompression ebenso gaußförmig, wobei der Mittelwert positiv ist und bei $\Sigma_E = 0.036 \pm 0.027$ nats/Zeichen liegt. Durch diese Verschiebung ins Positive ist die Symmetrie zu den negativen Werten gebrochen, was sich in einem nicht erfüllten DFT widerspiegelt, wie Abbildung 8 zeigt. Dies ist zu erwarten, da das Experiment nicht den Voraussetzungen eines detaillierten Fluktuationstheorem genügt.

Trotzdem kann argumentiert werden, dass die globale EPR, die Zeitsymmetriebrechung

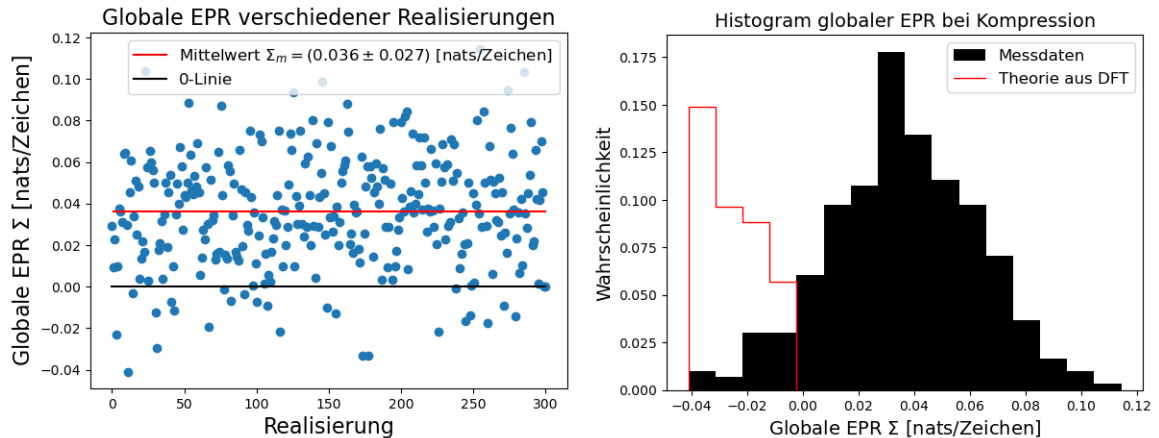


Abbildung 8: Globale EPR einer isothermen Kompression. Links: globale EPR der verschiedenen Realisierungen, der Mittelwert $\Sigma_m = (0.036 \pm 0.027)$ nats/Zeichen ist rot und die Nulllinie schwarz markiert. Rechts: Histogramm der 300 Realisierungen mit verschiedenen Anfangsbedingungen. Die Verteilung nach dem DFT ist rot markiert, stimmt aber fundamental nicht mit den Messdaten überein.

richtig quantifiziert hat. Tatsächlich zeigt die lokale EPR eine größere Übereinstimmung mit einem DFT. Abbildung 9 zeigt links die Verteilung aller lokaler $50 \times 20 \times 300$ EPR und rechts die Verteilung aller lokaler EPR in der Zelle $i = (x = 25, y = 10)$. Beide Verteilungen sind gaußförmig und weisen eine gewisse Symmetrie um die Null auf. Die Daten zeigen jedoch nicht den Rückgang in der lokalen EPR für negative Werte, den das DFT vorhersagt. Hier gilt es, größere Datenmengen aufzunehmen und zu untersuchen, ob sich die gemessene Verteilung dem DFT annähert. Trotzdem kann erneut gezeigt werden, dass die lokale EPR aller Zellen und Realisierungen einem DFT ähnelt. Das ist in diesem Kontext besonders interessant, da die lokale EPR *nicht* homogen über die Simulationsbox verteilt ist.

5.3. Periodische Kompression/Expansion

Als nächstes wird ein periodisch arbeitender Kolben betrachtet. Dieser führt erst eine isotherme Kompression, wie in Abschnitt 5.2 besprochen und danach eine isotherme Expansion aus. Dadurch kann der Kontrollparameter $\lambda(t)$ als periodisch arbeitend angesehen werden, was in Kombination mit einem Thermostat zu NESS führen sollte [18]. Das Experiment wird 300 Mal für $N = 50000$ durchgeführt, wobei circa alle 5000 Schritte ein Zyklus abgeschlossen ist und in Abbildung 10 ausgewertet wird. Tatsächlich lässt sich wenig Zeitsymmetriebrechung beobachten, die lokale EPR ist recht homogen und der Mittelwert der globalen EPR liegt mit $\Sigma_m = 0.0056 \pm 0.00541$ nats/Zeichen nur leicht über Null. Dafür kann ein DFT für die globale EPR angewendet werden, dass

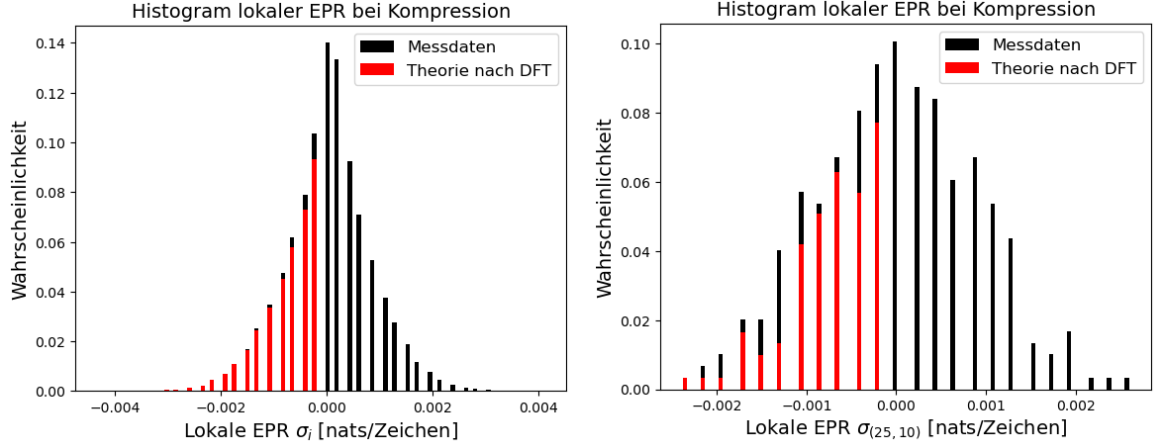


Abbildung 9: Histogramme lokaler EPR einer isothermen Kompression für 300 Realisierungen. Links: Alle lokalen EPR aller Realisierungen. Der Verlauf nach einem DFT ist rot markiert. Rechts: Die lokale EPR in der Zelle $i = (25, 10)$ für alle Realisierungen.

die Form der negativen Wahrscheinlichkeiten deutlich besser vorhersagt als noch bei der isothermen Kompression. Insgesamt ähneln die Ergebnisse eher dem Experiment im Equilibrium, als der isothermen Kompression. Das kann dadurch erklärt werden, dass der Kolben in einer Geschwindigkeit operiert, die es den Teilchen erlaubt, in die linke Hälfte der Simulationsbox zu wandern. Zukünftig könnte untersucht werden, wie sich die Verteilung der EPR verhält, wenn man die Frequenz des Kolbens erhöht.

5.4. Lokale Entropieproduktionsrate im Impulsraum

Als Nächstes wird die Vermutung getestet, ob der Estimator von Ro et al. verwendet werden kann, um Zeitsymmetriebrechung im Impulsraum zu testen. Hierfür wird die dynamische EPR (:=lokale EPR im Impulsraum) $\sigma_{Dyn,i}$ eingeführt. Der Impulsraum wird genauso wie der Ortsraum für die lokale EPR, in einzelne Zellen $i = (v_x, v_y)$ diskretisiert. Nun kann für jeden Zeitschritt die x- und y-Komponente der Geschwindigkeit aller Teilchen mit Einheitsmasse $m = 1$ gemessen und den Zellen zugeordnet werden. Das erste Problem liegt in der Tatsache, dass sich mehrere Teilchen in einer Impuls-Zelle befinden können, was in der lokalen EPR dadurch verhindert wird, dass der Teilchenradius gleich der Breite eines Kästchens ist. Hierdurch ist die Summe aller Besetzungszahlen für einen Zeitschritt ungleich der Teilchenanzahl. Dies könnte zu Problemen bei der Normierung der Wahrscheinlichkeitsfunktion führen. Trotzdem wird die dynamische EPR als

$$\sigma_{Dyn,i} = \left\langle \ln \frac{P[\chi_i]}{P[\chi_i^R]} \right\rangle \quad (102)$$

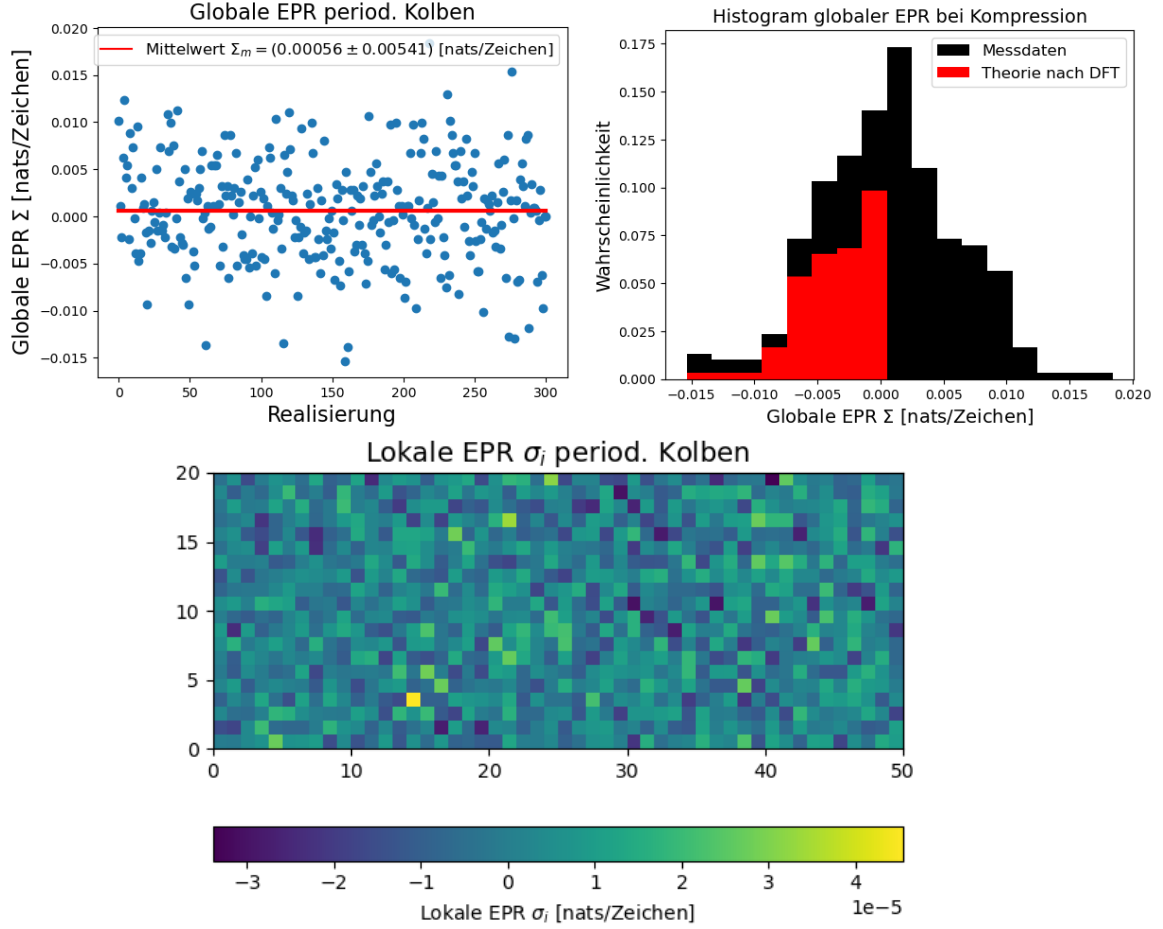


Abbildung 10: Lokale und globale EPR für einen periodisch arbeitenden Kolben, $N = 50000$ und 300 Realisierungen. Oben links: Datenwolke der 300 Globalen EPR mit Mittelwert $\Sigma_m = 0.0056 \pm 0.00541$. Oben rechts: Histogramm der globalen EPR mit eingezeichnetem DFT, es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit. Unten: Karte der in jeder Zelle über alle Realisierungen gemittelte lokale EPR. Es zeigt sich keine deutliche Zeitsymmetriebrechung.

definiert. Hierfür kann der Estimator von Ro et al. angewendet werden:

$$\sigma_{Dyn,i} = \frac{\log N}{N} (C(\chi_i || \chi_i^R) - C(\chi_i | \chi_i^R)) \quad (103)$$

Schwieriger wird es bei der Definition der Zeitinvertierten lokalen Trajektorie χ_i^R . Da der Impuls ungerade unter Zeitumkehr ist, gilt für eine globale Trajektorie χ :

$$\chi^R((p_1, \dots, p_n)) = \chi(-p_n, \dots, -p_1). \quad (104)$$

Es ist hier nicht eindeutig, wie das für eine lokale Trajektorie χ_i funktioniert. Es wird vorgeschlagen, die lokale Trajektorie als $\chi_{i=(v_x, v_y)}$ und die invertierte Trajektorie als $\chi_i^R = \chi_{-i=(-v_x, -v_y)}$ zu definieren. Das bedeutet, dass die zeitinvertierte Trajektorie nicht in der selben Zelle stattfindet, wie die Ursprungstrajektorie, sondern in der ins Negati-

ve gespiegelten Zelle. Das hat aber auch zwangsläufig eine Anti-Spiegel-Symmetrie in der dynamischen EPR zur Folge, was sich in den EPR-Karten bestätigt. Anti-Spiegel-Symmetrie bedeutet hier, dass die Werte gespiegelt sind, aber das Vorzeichen getauscht wird. Ziel dieses Versuches wird es sein, ein System im Gleichgewicht, von einer isochoren Erwärmung zu unterscheiden. Hier werden nun 20 Teilchen verwendet, um die kinetische Energie gleichmäßiger auf die Teilchen zu verteilen. Beide Systeme starten bei einer Einheitstemperatur [ET] von 0.01 ET. Für den Equillibriumversuch wird die Temperatur mit einem Thermostat konstant gehalten, während sie für die isochore Erwärmung gleichmäßig auf 1 ET erhöht wird. Das Experiment wird mit 20 Teilchen und für $N = 5000$ durchgeführt. Hierbei stellt sich heraus, dass die dynamische EPR für die isochore Erwärmung weiter ausgebreitet ist, als im Equillibrium. Das deckt sich damit, dass durch die Erhöhung der Temperatur auch höhere Geschwindigkeiten zu erwarten sind. Die Globale Entropieproduktion der Erwärmung ist mit $\Sigma_{dyn} = 1.94$ nats/Zeichen kleiner als die des Equillibriumssystems mit $\Sigma_{dyn} = 3.63$ nats/Zeichen. Das zeigt, dass die dynamische globale EPR nicht geeignet ist, um Symmetriebrechungen im Impulsraum zu klassifizieren. Hier gilt es zu untersuchen, ob das an der konstruktionsimmanenten Anti-Spiegel-Symmetrie der dynamischen EPR liegt oder an der recht kurzen Trajektorie mit $N=5000$. Außerdem wäre es interessant Mittelwerte zu bilden und zu betrachten, wie sich die Größe verteilt.

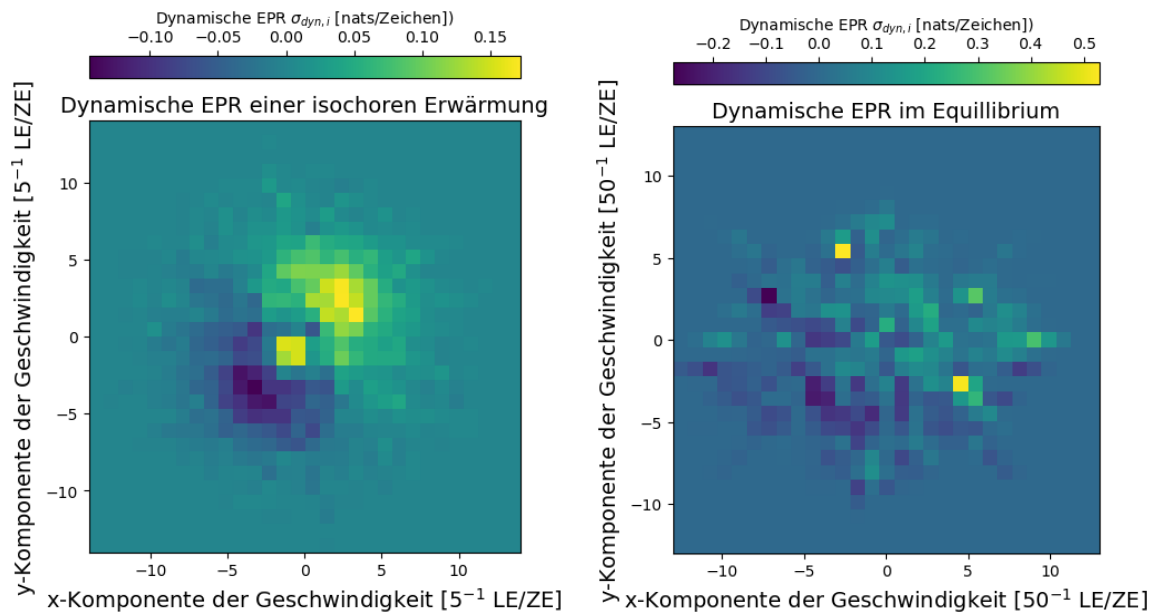


Abbildung 11: Dynamische EPR einer isochoren Erwärmung (links) und eines Systems im Gleichgewicht (rechts) mit $N=$ Die Achsen wurden so normalisiert, dass beide Karten ähnliche Breiten haben. Dafür wurden die Geschwindigkeiten links mit 50 und rechts mit 5 multipliziert. Es ist eine eindeutige Anti-Symmetrie zu erkennen.

5.5. Lokale Entropieproduktionsrate im Phasenraum

Als Nächstes wird eine lokale Phasenraum EPR nach dem selben Schema wie in Abschnitt 5.4 konstruiert. Diese ist von besonderem Interesse, da sie die volle Dynamik des Systems kodiert. Aufgrund der hohen Dimension des Phasenraumes ist jedoch nur möglich, sie in einer Dimension darzustellen. Dafür wird die lokale EPR in der Phasenraumzelle $i = (x, v_x)$ definiert. Um dies zu testen, werden zwei Teilchen simuliert, die in einem engen Tunnel, der die Breite ihres Durchmessers hat, über den Ablauf eines Experimentes beschleunigt werden. Die beiden Teilchen stoßen dabei regelmäßig gegeneinander. Hierbei zeigt sich für alle Positionen x eine recht homogene EPR mit Ausnahme der Mitte. Die EPR für die x-Komponente der Geschwindigkeit v_x ist um die Null am stärksten und verblasst in Richtung betragsmäßig hoher Geschwindigkeiten. Ähnlich wie bei der dynamischen EPR, lässt sich eine Symmetrie erkennen, wobei im Phasenraum die Werte entlang der x-Achse gespiegelt werden und das Vorzeichen geändert wird. Das liegt daran, dass nur der Impuls bzw. die Geschwindigkeit ungerade unter Zeitumkehr ist. Dieses Experiment wird für ein Gleichgewichtssystem wiederholt, in dem die Geschwindigkeit konstant gehalten wird. Es zeigt sich eine ähnliche Form, wie bei der Erwärmung, wobei sich die EPR über einen geringeren Intervall an Geschwindigkeiten erstreckt. Das wird an dem Normalisierungsfaktor der Achsen deutlich. Hier beträgt die globale Entropieproduktionsrate der Erwärmung $\Sigma_{Erw} = 2.01$ nats/Zeichen und die globale EPR des Gleichgewichtssystems $\Sigma_{Erw} = 0.30$ nats/Zeichen. Hier kann die Globale EPR also zeigen, dass die Brechung von Zeitumkehrsymmetrie im Phasenraum für eine isochore Erwärmung stärker ist, als für ein System im Gleichgewicht. Sie kann aber nicht nachweisen, dass das Gleichgewichtssystem im Gleichgewicht ist, da sie hier hätte verschwinden sollen. Hier kann die Vermutung aufgestellt werden, dass der Ort als gerade Größe unter Zeitumkehrung, die Eigenschaft der globalen EPR, Symmetriebrechungen zu quantifizieren, teilweise wieder herstellt. Trotzdem ist es hier notwendig, das Experiment für mehrere Realisierungen durchzuführen, so dass der Mittelwert der Globalen EPR betrachtet werden kann.

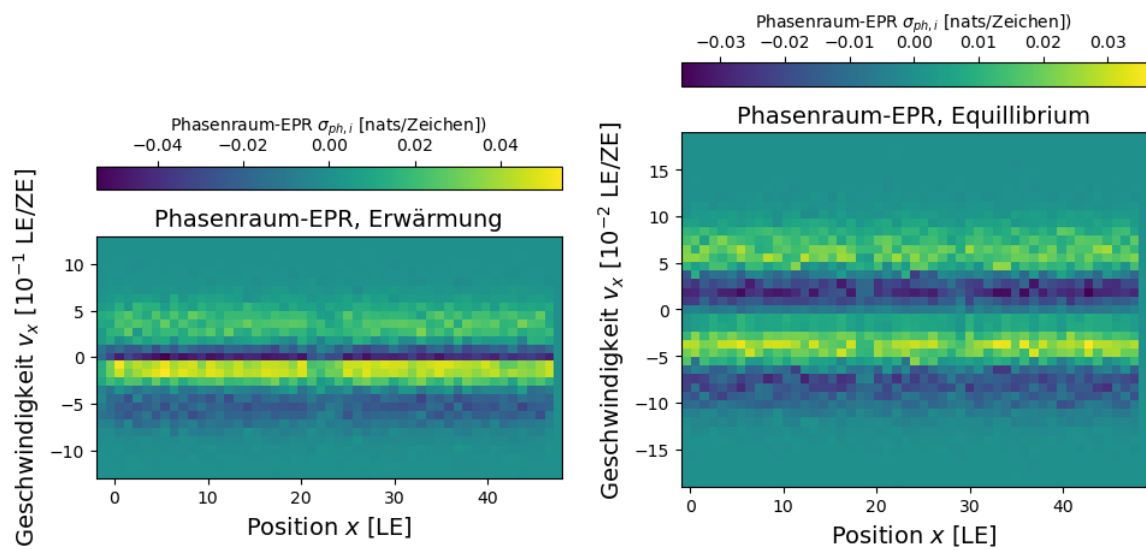


Abbildung 12: Phasenraum-EPR einer Erwärmung (links) und eines Systems im Gleichgewicht (rechts) mit $N=50000$. Es handelt sich um zwei Teilchen, die auf der x -Achse ineinander stoßen. Die Achsen wurden so normiert, dass beide Karten ähnliche Breiten haben. Dafür wurden die Geschwindigkeiten links mit 10 und rechts mit 100 multipliziert.

6. Fazit und Ausblick

Das Konzept einer lokalen Entropieproduktion ist eine reizvolle Idee, um Systeme zu beschreiben, die nicht im Gleichgewicht sind. Während es sich im Moment noch um eine eher qualitative Beschreibung der Brechung von Zeitumkehrsymmetrie handelt, hat sie das Potential, einen direkten Bezug zu der Entropieproduktion des Systems zu bilden. Um dies zu erreichen, muss jedoch noch viel theoretische Arbeit geschehen. Insbesondere stellt sich die Frage, ob thermodynamische Größen, für mikroskopische Subsysteme wirklich Sinn ergeben und wie Randterme berücksichtigt werden müssten, damit sich diese lokale EPR zu einer globalen Entropieproduktionsrate aufaddieren lässt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Estimator von Ro et al. auf den Phasenraum angewendet werden kann. Er weist zwar nicht die typischen Eigenschaften einer gemittelten Entropieproduktionsrate auf, kann aber als Entropieproduktion entlang einer lokalen Trajektorie verstanden werden. Dies zeigt sich vor allem dadurch, dass die lokale EPR negative Werte annehmen kann und annähernd gemäß eines DFT verteilt ist. Außerdem wurde das Konzept der lokalen Zeitumkehrsymmetriebrechung mithilfe der Kettenregel der Kullback-Leibler Divergenz auf Symmetriebrechung im Impuls- und Phasenraum erweitert. Dies wäre auch ohne direkten Bezug zu der physikalischen Entropieproduktion, ein spannendes Konzept, um Systeme zu klassifizieren. So wurde mit der isochoren Erwärmung ein System betrachtet, dass zwar Zeitsymmetriebrechung im Impuls- aber nicht im Ortsraum aufweist und mit isothermen Kompression ein System, dass eine Zeitsymmetriebrechung im Ortsraum, aber nicht im Impulsraum zeigt. Hier gilt es, einen theoretischen Hintergrund für Größen mit ungerader Parität zu finden und zu beantworten, ob sich eine dynamische Entropieproduktionsrate für diese überhaupt formulieren lässt. Außerdem stellt sich die Frage, ob sich jede Form der Entropieproduktion durch die Zeitsymmetriebrechung dynamischer Variablen beschreiben lässt, wie funktioniert dies beispielsweise für eine Mischungsentropie oder in der Quantenmechanik? Würde es gelingen, eine lokale Entropieproduktion zu definieren, die einen Bezug zu der globalen Entropieproduktion des Systems zeigt, wäre dies ohne Zweifel ein riesiger Schritt in Richtung einer vollständigen Beschreibung von Nichtgleichgewichtssystemen und damit der komplexen Welt, in der wir leben.

A. Appendix

N	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
Σ [nats/Zeichen]	-0.5096	-0.06643	0.07644	-0.0002	-0.0109	0.0066
N	$3 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5$
Σ [nats/Zeichen]]	0.0151	-0.0064	0.0014	0.0006	0.0014	0.0014

Tabelle 1: Globale Entropieproduktionsrate für variierende N im Equilibrium. Auswertung in Abbildung 5.1.1

Abbildungsverzeichnis

1. Globale Entropieproduktionsrate als Summe der lokalen Entropieproduktionsraten eines Systemes im Gleichgewicht für unterschiedliche Trajektorienlängen N. 23
2. Oben: lokale Entropieproduktionsrate für ein System im Equilibrium mit verschiedenen Trajektorienlängen N. Unten: Histogramm für die lokale Entropieproduktionsraten aller Zellen i , für die oben gezeigten Simulationen. 24
3. Darstellung der lokalen EPR der Zellen einer Simulation. Links ($N=500$) Die gemessene lokale EPR zeigt stark diskretes Verhalten; es wurden die auftretenden Stufenfaktoren markiert. Rechts ($N=800000$): Die lokale EPR hat eine deutlich bessere Auflösung; es wurden der höchste/niedrigste auftretende Stufenfaktor markiert. 25
4. Relatives Histogramm der Globalen Entropieproduktionsrate im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die 300 Globalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem. 25
5. Relatives Histogramm lokaler Entropieproduktionsraten im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die relative Häufigkeit der $300 \cdot 1000$ lokalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem. 26
6. Relatives Histogramm lokaler Entropieproduktionsraten der Zelle $i = (x = 25, y = 10)$ im Equilibrium für $N = 50000$. Das Experiment wurde 300 Mal durchgeführt und die relative Häufigkeit der 300 lokalen Entropieproduktionsraten aufgetragen. Die Theorie-Kurve stammt aus einem detaillierten Fluktuationstheorem. 27

7. Lokale EPR einer isothermen Kompression, bei der das Volumen über den Ablauf des Experimentes, von links nach rechts, halbiert wird. Die beiden Bilder sind der Mittelwert von 300 Realisierungen mit $N = 50000$. Oben: Die berechnete lokale EPR. Unten: Der Betrag der lokalen EPR. Es ist eine Zeitsymmetriebrechung in der linken Seite der Simulationsbox erkennbar. 28
8. Globale EPR einer isothermen Kompression. Links: globale EPR der verschiedenen Realisierungen, der Mittelwert $\Sigma_m = (0.036 \pm 0.027)$ nats/Zeichen ist rot und die Nulllinie schwarz markiert. Rechts: Histogramm der 300 Realisierungen mit verschiedenen Anfangsbedingungen. Die Verteilung nach dem DFT ist rot markiert, stimmt aber fundamental nicht mit den Messdaten überein. 29
9. Histogramme lokaler EPR einer isothermen Kompression für 300 Realisierungen. Links: Alle lokalen EPR aller Realisierungen. Der Verlauf nach einem DFT ist rot markiert. Rechts: Die lokale EPR in der Zelle $i = (25, 10)$ für alle Realisierungen. 30
10. Lokale und globale EPR für einen periodisch arbeitenden Kolben, $N = 50000$ und 300 Realisierungen. Oben links: Datenwolke der 300 Globalen EPR mit Mittelwert $\Sigma_m = 0.0056 \pm 0.00541$. Oben rechts: Histogramm der globalen EPR mit eingezeichnetem DFT, es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit. Unten: Karte der in jeder Zelle über alle Realisierungen gemittelte lokale EPR. Es zeigt sich keine deutliche Zeitsymmetriebrechung. 31
11. Dynamische EPR einer isochoren Erwärmung (links) und eines Systems im Gleichgewicht (rechts) mit $N=$ Die Achsen wurden so normalisiert, dass beide Karten ähnliche Breiten haben. Dafür wurden die Geschwindigkeiten links mit 50 und rechts mit 5 multipliziert. Es ist eine eindeutige Anti-Symmetrie zu erkennen. 32
12. Phasenraum-EPR einer Erwärmung (links) und eines Systems im Gleichgewicht (rechts) mit $N=50000$. Es handelt sich um zwei Teilchen, die auf der x-Achse ineinander stoßen. Die Achsen wurden so normalisiert, dass beide Karten ähnliche Breiten haben. Dafür wurden die Geschwindigkeiten links mit 10 und rechts mit 100 multipliziert. 34

Tabellenverzeichnis

1. Gloable Entropieproduktionsrate für variierende N im Equilibrium. Auswertung in Abbildung 5.1.1 36

Literatur

- [1] D. Collin u. a. “Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies”. In: *Nature* 437.7056 (Sep. 2005), S. 231–234. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature04061. URL: <https://doi.org/10.1038/nature04061>.
- [2] D. Collin u. a. “Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies”. In: *Nature* 437.7056 (Sep. 2005), S. 231–234. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature04061. URL: <https://doi.org/10.1038/nature04061>.
- [3] Gavin E. Crooks. “Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences”. In: *Phys. Rev. E* 60 (3 Sep. 1999), S. 2721–2726. DOI: 10.1103/PhysRevE.60.2721. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2721>.
- [4] “Entropy, Relative Entropy, and Mutual Information”. In: *Elements of Information Theory*. John Wiley Sons, Ltd, 2005. Kap. 2, S. 13–55. ISBN: 9780471748823. DOI: <https://doi.org/10.1002/047174882X.ch2>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/047174882X.ch2>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047174882X.ch2>.
- [5] Massimiliano Esposito und Christian Van den Broeck. “Three Detailed Fluctuation Theorems”. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (9 März 2010), S. 090601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.090601. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.090601>.
- [6] Giovanni Gallavotti. “Fluctuation theorem revisited”. In: (Mai 2004).
- [7] C. Jarzynski. “Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences”. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (14 Apr. 1997), S. 2690–2693. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.2690. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2690>.
- [8] R. Kawai, J. M. R. Parrondo und C. Van den Broeck. “Dissipation: The Phase-Space Perspective”. In: *Physical Review Letters* 98.8 (Feb. 2007). ISSN: 1079-7114. DOI: 10.1103/physrevlett.98.080602. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.080602>.

- [9] Jan Liphardt u. a. “Equilibrium Information from Nonequilibrium Measurements in an Experimental Test of Jarzynski’s Equality”. In: *Science* 296.5574 (2002), S. 1832–1835. DOI: 10.1126/science.1071152. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1071152>. URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1071152>.
- [10] Michael C. Mackey. “The dynamic origin of increasing entropy”. In: *Rev. Mod. Phys.* 61 (4 Okt. 1989), S. 981–1015. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.981. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.981>.
- [11] Cesare Nardini u. a. “Entropy Production in Field Theories without Time-Reversal Symmetry: Quantifying the Non-Equilibrium Character of Active Matter”. In: *Physical Review X* 7.2 (2017). ISSN: 2160-3308. DOI: 10.1103/physrevx.7.021007. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021007>.
- [12] Hans Christian Öttinger. “On small local equilibrium systems”. In: *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 48.2 (2023), S. 149–159. DOI: doi:10.1515/jnet-2022-0074. URL: <https://doi.org/10.1515/jnet-2022-0074>.
- [13] J M R Parrondo, C Van den Broeck und R Kawai. “Entropy production and the arrow of time”. In: *New Journal of Physics* 11.7 (Juli 2009), S. 073008. DOI: 10.1088/1367-2630/11/7/073008. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/073008>.
- [14] Sunghan Ro u. a. “Model-Free Measurement of Local Entropy Production and Extractable Work in Active Matter”. In: *Phys. Rev. Lett.* 129 (22 Nov. 2022), S. 220601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.220601. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.220601>.
- [15] Édgar Roldán und Juan M. R. Parrondo. “Entropy production and Kullback-Leibler divergence between stationary trajectories of discrete systems”. In: *Physical Review E* 85.3 (März 2012). ISSN: 1550-2376. DOI: 10.1103/physreve.85.031129. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.85.031129>.
- [16] Udo Seifert. “Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem”. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (4 Juli 2005), S. 040602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.040602. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.040602>.
- [17] Udo Seifert. “Stochastic thermodynamics”. In: *39th IFF Spring School, Institut of Solid State Research, Research Centre Jülich (2008)* (2008).
- [18] Udo Seifert. “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines”. In: *Reports on Progress in Physics* 75.12 (Nov. 2012), S. 126001. DOI: 10.1088/0034-4885/75/12/126001. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/75/12/126001>.

-
- [19] martiniani.lab Stefano Martiniani. *SweetSourCod*. URL: <https://github.com/martiniani-lab/sweetsourcod>.
- [20] A. P. Thompson u. a. “LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales”. In: *Comp. Phys. Comm.* 271 (2022), S. 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [21] J. Ziv und N. Merhav. “A measure of relative entropy between individual sequences with application to universal classification”. In: *IEEE Transactions on Information Theory* 39.4 (1993), S. 1270–1279. DOI: 10.1109/18.243444.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Sönke Harms, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Texten entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht. Dies gilt für gedruckte Texte wie für Texte aus dem Internet. Alle Stellen und Personen, welche mich bei der Vorbereitung und Anfertigung der Abhandlung unterstützten, habe ich genannt. Die Arbeit wurde in der vorliegenden bzw. modifizierten Form noch keiner anderen Stelle zur Prüfung vorgelegt und dieselbe hat auch nicht anderen Zwecken – auch nicht teilweise – gedient. Mit einer Plagiatsprüfung bin ich einverstanden. Mir ist bewusst, dass jeder Verstoß gegen diese Erklärung eine Bewertung der eingereichten Arbeit mit Note “ungenügend“ zur Folge hat.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift