



Untersuchungen zum Markow'schen
Mpemba-Effekt und verwandter Phänomene

Bachelorarbeit

vorgelegt im Rahmen der Prüfung für den Bachelor-Studiengang Physik

Bachelorand: Pablo Maier
Matrikel-Nr.: 976421
Fachbereich: Physik
Erstprüfer: Prof. Dr. P. Maaß
Zweitprüfer: D. Lips, M. Sc.
Datum: 5. November 2020

Abstract

Roughly speaking the Mpemba effect is the observation, that under certain conditions hot water can cool faster than cold water. This effect was also observed in other systems, like carbon nanotube resonators, gas hydrates, or magnetoresistive alloys. The underlying mechanism is still to be fully understood and even the mere existence of the Mpemba effect is unsettled. The goal of this Bachelor Thesis is to study the Mpemba effect from the point of view of non-equilibrium thermodynamics, via Markov processes. For this, we will look at systems with detailed balanced transition rates which are in contact with a thermal bath. The probability distribution of the microstates evolves according to a master equation. In particular, some results found in the current literature are being reproduced. Besides the detection of the Mpemba effect, this comprises the verification of the claim, that a precooling stage can yield exponentially faster heating. Furthermore, it will be shown, that a preheating stage can yield exponentially faster cooling. It is suggested, that there are probability distributions for microstates, which cannot be reached by such a dynamic. Essentially macroscopic systems can be described by the Boltzmann distribution. For a quasistatic process, the probability distribution for microstates is the Boltzmann distribution. Because of that, the results will be finally discussed with respect to quasistationarity.

Zusammenfassung

Grob gesagt geht es beim Mpemba-Effekt um die Beobachtung, dass heißes Wasser unter gewissen Umständen schneller abkühlen kann als kaltes. Dieser Effekt wird nicht nur in Wasser, sondern auch in anderen Systemen beobachtet, wie z.B. in Kohlenstoff-Nanoröhren-Resonatoren, Gashydraten oder magneto-resistiven Legierungen. Der Mechanismus, der hinter dem Effekt steht, ist nicht vollständig geklärt und selbst dessen Existenz ist noch umstritten. Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, den Mpemba-Effekt aus der Sicht der Nichtgleichgewichtsthermodynamik, über Markow-Prozesse, zu beleuchten. Hierbei werden Markow'sche Systeme mit detailliert balancierten Übergangsraten in Kontakt mit einem Wärmebad gebracht, wobei sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände gemäß einer Mastergleichung entwickelt. Insbesondere wird ein Teil der Ergebnisse von Modellen aus der Literatur reproduziert. Dies beinhaltet neben dem Nachweis des Mpemba-Effekts auch die Überprüfung der Behauptung, dass eine Vorkühlphase zu exponentiell schnellerem Heizen führen kann. Darüber hinaus wird gezeigt, dass eine Vorheizphase auch zu exponentiell schnellerem Abkühlen führen kann. Es kann nahegelegt werden, dass es Wahrscheinlichkeitsverteilungen für Mikrozustände gibt, die mit der resultierenden Dynamik nicht erreicht werden können. Makroskopische Systeme lassen sich im Wesentlichen durch die Boltzmannverteilung beschreiben. Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände bei einer quasistatischen Prozessführung gleich der Boltzmannverteilung ist, werden die Ergebnisse abschließend im Kontext der Quasistationarität beleuchtet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Mastergleichung für stochastische Dynamik von Systemen mit diskretem Zustandsraum	2
2.1	Markow-Prozess	2
2.2	Übergangsraten	3
2.2.1	Detalliertes Gleichgewicht	3
2.2.2	Übergangsraten r_{nm}	4
2.3	Einheiten	5
2.4	Systemdynamik	5
2.5	Abstandsfunktion	6
3	Der Markow'sche Mpemba-Effekt	8
3.1	Theorie	8
3.2	Relaxationszeit	10
3.3	Demonstration anhand eines 3-Zustands-Modells	12
4	Beschleunigtes Heizen durch eine Vorkühlphase	16
4.1	Theorie	16
4.2	Formulierung des Problems optimaler Kontrolle	17
4.3	Demonstration anhand eines 4-Zustands-Modells	18
4.3.1	Vergleich zwischen unterschiedlichen Zeiten τ	22
4.4	Geometrische Interpretation	24
4.5	Schnelleres Kühlen durch Vorheizen?	27
5	Annäherung an die Quasistatische Prozessführung	30
5.1	Eigenwerte der Ratenmatrix als Maß für Quasistationarität	30
5.2	Kullback-Leibler-Divergenz als Maß für Quasistationarität	31
5.3	Quasistationarität und der Mpemba-Effekt	33
6	Zusammenfassung und Fazit	36

1 Einleitung

Nach dem Newtonschen Abkühlgesetz ist die Temperaturänderung pro Zeiteinheit eines Körpers in einem Wärmebad proportional zur Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Körper und dem Bad. Dies entspricht auch der ersten Intuition. Umso unglaublicher wirkt dann die Behauptung, wärmeres Wasser könne schneller gefrieren als kaltes. Doch genau diese Beobachtung machte ein tansanischer Schüler namens E. B. Mpemba im Jahre 1963. Mpemba wurde von seinen Lehrern nicht ernst genommen, als er ihnen von seinen Beobachtungen berichtete. Als Dr. D. G. Osborne die Schule des Jungen besuchte, schilderte ihm Mpemba seine Beobachtungen. Daraufhin reproduzierte Osborne Mpembas Beobachtungen und eine Publikation in der Zeitschrift „Physics Education“ folgte [11]. Bis heute ist die Ursache und selbst die Existenz des Effektes umstritten [2]. In den vergangenen Jahren wurde der Effekt auch in anderen Systemen beobachtet, darunter sind simulierte Systeme [7], aber auch Experimente an echten Materialien [1, 3].

Das Newtonsche Abkühlgesetz gilt nur für eine quasistatische Prozessführung. Somit scheint die Idee, der Mpemba-Effekt könne aus der Nichtgleichgewichtsthermodynamik folgen, vielversprechend.

2 Mastergleichung für stochastische Dynamik von Systemen mit diskretem Zustandsraum

In diesem Kapitel werden grundlegende Konzepte beschrieben, die in den darauf folgenden Kapiteln verwendet werden.

2.1 Markow-Prozess

Wir betrachten im folgenden Systeme, die endlich viele Zustände $n = 1, 2, \dots, N$ annehmen können. Ist das System im Zustand m , dann geht es mit den Raten r_{nm} in die Zustände $n \neq m$ über. Der Vektor $p(t) = (p_1(t), p_2(t), \dots, p_N(t))$ der Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_n(t)$ für die Zustände $n = 1, 2, \dots, N$ zur Zeit t entwickelt sich entsprechend der Mastergleichung

$$\dot{p}_n(t) = \sum_{m=1}^N (r_{nm}p_m - r_{mn}p_n) = \sum_{m=1}^N R_{nm}p_m \quad \Leftrightarrow \quad \dot{p} = Rp. \quad (1)$$

Hierbei stellt $r_{nm}p_m$ den Wahrscheinlichkeitsfluss vom Zustand m in den Zustand n dar. Die zeitliche Änderung von p_n zum Zeitpunkt t ist

$$\dot{p}_n(t) = \sum_{m=1}^N r_{nm}p_m - \sum_{m=1}^N r_{mn}p_n. \quad (2)$$

Der erste Term stellt den gesamten Wahrscheinlichkeitsfluss in den Zustand n dar, der zweite Term den gesamten Wahrscheinlichkeitsfluss aus dem Zustand n heraus. Die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit $p_n(t)$ zum Zeitpunkt t ist also gleich der Differenz des gesamten Wahrscheinlichkeitsflusses in den Zustand n und aus dem Zustand n .

Die Übergangsratenmatrix R bildet sich aus den Übergangsraten:

$$R_{nm} = r_{nm} - \delta_{nm} \sum_{k=1}^N r_{km}. \quad (3)$$

Außerdem gilt

$$\sum_{n=1}^N R_{nm} = 0. \quad (4)$$

Die durch die Mastergleichung (Gl. (1)) gegebene Zeitentwicklung definiert einen Markow-Prozess. Grob gesagt bedeutet das, dass die Zukunft von der Gegenwart, nicht aber der Vergangenheit abhängt.

Eine zeitabhängige zufällige Variable $z(t)$ wird mathematisch durch einen stochastischen Prozess beschrieben. Für die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass der Prozess $z(t)$ den Wert z_n zur Zeit t_n annimmt, wenn er zu den vorigen Zeiten $t_{n-1}, t_{n-2}, \dots, t_1$ die Werte $z_{n-1}, z_{n-2}, \dots, z_1$ hatte, schreiben wir $p(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}; z_{n-2}, t_{n-2}; \dots; z_1, t_1)$. Die Markow-Annahme besagt, dass die Zufallsvariable z_n zum Zeitpunkt t_n unabhängig von allen Zufallsvariablen $z_{n-2}, z_{n-3}, \dots, z_1$ zu den Zeiten $t_{n-2}, t_{n-3}, \dots, t_1$ ist:

$$p(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}; z_{n-2}, t_{n-2}; \dots; z_1, t_1) = p(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}). \quad (5)$$

Ein Prozess, der obige Annahme erfüllt, wird Markow-Prozess genannt. Für eine detaillierte Herleitung der Mastergleichung (Gl. (1)) aus Gl. (5) siehe Ref. [5].

2.2 Übergangsraten

2.2.1 Detailliertes Gleichgewicht

Wir sind an Systemen interessiert, welche eine ausgezeichnete Gleichgewichtsverteilung p^{eq} für $t \rightarrow \infty$ erreichen. Übergangsraten, welche die Gleichung

$$\sum_{m=1}^N r_{nm} p_m^{\text{eq}} = \sum_{m=1}^N r_{mn} p_n^{\text{eq}} \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{m=1}^N R_{nm} p_m^{\text{eq}} = \sum_{m=1}^N R_{mn} p_n^{\text{eq}} \quad (6)$$

erfüllen, garantieren die Existenz einer Gleichgewichtsverteilung p^{eq} . Wird die Gleichgewichtsverteilung erreicht, dann ist der gesamte Wahrscheinlichkeitsfluss aus p_n^{eq} gleich dem in p_n^{eq} und die Wahrscheinlichkeitsverteilung ändert sich nicht.

Um die Existenz von Grenzyklen und somit die Existenz eines dynamischen Gleichgewichts für $t \rightarrow \infty$ zu verhindern, wird die stärkere Bedingung

$$r_{nm} p_m^{\text{eq}} = r_{mn} p_n^{\text{eq}} \quad \Leftrightarrow \quad R_{nm} p_m^{\text{eq}} = R_{mn} p_n^{\text{eq}} \quad (7)$$

gefordert. Sie wird Bedingung des detaillierten Gleichgewichts genannt. Sie besagt, dass im Gleichgewicht der Wahrscheinlichkeitsfluss von Zustand n in Zustand m gleich dem von Zustand m in Zustand n ist.

Die Gleichgewichtsverteilung ist der Eigenvektor mit Eigenwert 0 zur Übergangsratenmatrix:

$$(Rp^{\text{eq}})_n = \sum_{m=1}^N R_{nm} p_m^{\text{eq}} = \sum_{m=1}^N R_{mn} \frac{p_n^{\text{eq}}}{p_m^{\text{eq}}} p_m^{\text{eq}} = p_n^{\text{eq}} \sum_{m=1}^N R_{mn} \stackrel{\text{Gl. (4)}}{=} 0. \quad (8)$$

2.2.2 Übergangsraten r_{nm}

Betrachtet man ein System im kanonischen Ensemble, welches in Kontakt zu einem Wärmebad der Temperatur T_b steht, so entspricht die Gleichgewichtsverteilung der Boltzmannverteilung. Aus Gl. (7) ergibt sich

$$\frac{r_{nm}}{r_{mn}} = \frac{p_n^{\text{eq}}}{p_m^{\text{eq}}} = e^{-\beta(E_n - E_m)}. \quad (9)$$

Diese Gleichung legt die r_{nm} nicht eindeutig fest. Eine häufig verwendete Form, die Gl. (7) erfüllt ist

$$r_{nm} = e^{-\frac{\beta}{2}(E_n - E_m)}. \quad (10)$$

Eine weitere physikalisch motivierte Form ist

$$r_{nm} = e^{-\beta(B_{nm} - E_m)}, \quad (11)$$

wobei $B_{nm} = B_{mn}$ die Höhe einer Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen n und m , mit den Energien E_n und E_m ist, siehe Abb. 1 für ein Beispiel.

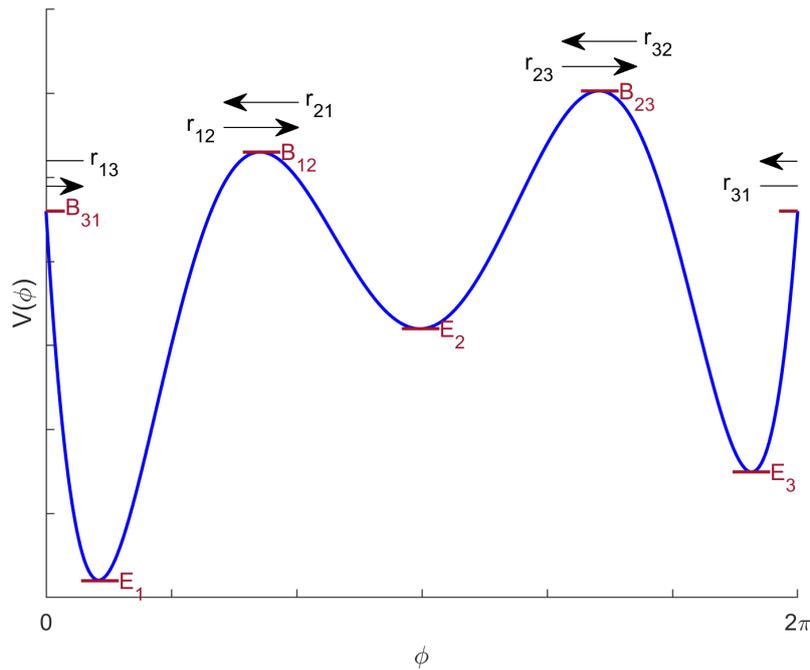


Abbildung 1: Ein System mit einem 2π -periodischen Potential kann vereinfacht durch eine Mastergleichung beschrieben werden (Ref. [10]). Hierbei stellen die Energieminima E_n drei metastabile Zustände $n = 1, 2, 3$ dar, zwischen denen Übergänge mit den Raten r_{nm} aus Gl. (11) stattfinden. Bei den Barrieren $B_{nm} = B_{mn}$ handelt es sich um die Energiemaxima zwischen den Minima E_n .

2.3 Einheiten

Von nun an wird die Boltzmannkonstante k_B auf 1 gesetzt, was bedeutet, dass Temperatur und Energie in der gleichen Einheit gemessen werden. Außerdem werden die Energien E_n und Barrieren B_{nm} ohne Einheiten angegeben, was äquivalent zur Messung der Energie bezüglich einer bestimmten Energieskala dE ist. Da Temperaturen, wegen $k_B = 1$, die gleiche Einheit wie Energien haben, können sie auch einheitenlos geschrieben werden. Wird zusätzlich eine Skala dt gewählt, bezüglich der man die Zeit misst, kann die Zeit auch ohne Einheiten geschrieben werden.

2.4 Systemdynamik

Mit den in Kapitel 2.2 diskutierten Annahmen erhält man folgende Form für die Dynamik der Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_n(t)$:

$$\dot{p}_n(t) = \sum_{m=1}^N R_{nm}(T_b) p_m(t) \quad (12a)$$

$$R_{nm}(T_b) = \begin{cases} e^{-\frac{B_{nm}-E_m}{T_b}} & n \neq m \\ -\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq m}}^N R_{km} & n = m \end{cases} \quad (12b)$$

$$\pi_n(T_b) = \frac{e^{-E_n/T_b}}{\sum_{n=1}^N e^{-E_n/T_b}} \quad (12c)$$

Wird ein System mit den diskreten Energiezuständen E_n und den Barrieren B_{nm} zwischen den Zuständen an ein Wärmebad gekoppelt, dann ist Gl. (12a) die Mastergleichung, welche die Systemdynamik bestimmt. Die Ratenmatrix $R(T_b)$ beschreibt die Zeitevolution der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$. Die Gleichgewichtsverteilung $\pi_n(T_b)$ ist die Boltzmannverteilung bei der Temperatur T_b .

Um Gl. (12a) zu lösen, ist es hilfreich die Wahrscheinlichkeiten zu skalieren

$$q_n(t) := \frac{p_n(t)}{\sqrt{\pi_n(T_{\text{ref}})}}. \quad (13)$$

Dies führt zu einer transformierten Ratenmatrix

$$\tilde{R}_{nm}(T_b) := \frac{1}{\sqrt{\pi_n(T_{\text{ref}})}} R_{nm}(T_b) \sqrt{\pi_m(T_{\text{ref}})}, \quad (14)$$

die für $T_{\text{ref}} = T_{\text{b}}$ symmetrisch ist. Die resultierende Mastergleichung

$$\dot{q}(t) = \sum_{m=1}^N \tilde{R}_{nm}(T_{\text{b}})q_m(t) \quad (15)$$

hat dann die gleiche Form wie zuvor. Es lassen sich folgende Aussagen zeigen [5]:

1. $\tilde{R}(T_{\text{b}})$ ist symmetrisch für $T_{\text{ref}} = T_{\text{b}}$.
2. Die Eigenvektoren u_{α} von $\tilde{R}(T_{\text{ref}})$ bilden eine vollständige Orthonormalbasis.
3. Die Eigenwerte λ_{α} lassen sich so ordnen, dass $0 = \lambda_1 > \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_N$ gilt.
4. Die λ_{α} sind gleichzeitig Eigenwerte von $\tilde{R}(T_{\text{ref}})$ und $R(T_{\text{ref}})$.
5. Die Eigenvektoren v_{α} der unsymmetrisierten Ratenmatrix lassen sich durch

$$v_{\alpha,n} = u_{\alpha,n} \sqrt{\pi_n(T_{\text{ref}})} \quad (16)$$

aus den Eigenvektoren u_{α} der symmetrisierten Ratenmatrix gewinnen.

2.5 Abstandsfunktion

Befindet sich ein System im Gleichgewicht mit einem Wärmebad, so ist die Temperatur des Systems wohl definiert, sie entspricht der des Wärmebads. In dieser Arbeit werden jedoch, Systeme im Nichtgleichgewicht betrachtet. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$ des Systems im Nichtgleichgewicht, welches an ein Wärmebad konstanter Temperatur T_{b} gekoppelt ist, geht für $t \rightarrow \infty$ in die Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_{\text{b}})$ über. Um Systeme mit unterschiedlichen Anfangstemperaturen vergleichen zu können, führen wir ein Maß für den Abstand zwischen der Verteilung $p(t)$ und der Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_{\text{b}})$ ein. Wird ein System in Kontakt mit einem Wärmebad konstanter Temperatur T_{b} gebracht, dann soll das Maß folgende drei Eigenschaften erfüllen [10]:

$$\text{i) } D(p(t), \pi(T_{\text{b}})) \geq D(p(t + \tau), \pi(T_{\text{b}})) \quad (17\text{a})$$

$$\text{ii) } T_{\text{b}} < T_{\text{c}} < T_{\text{h}} \Leftrightarrow D(\pi(T_{\text{c}}), \pi(T_{\text{b}})) < D(\pi(T_{\text{h}}), \pi(T_{\text{b}})) \quad (17\text{b})$$

$$\text{iii) } D(p(t), \pi(T_{\text{b}})) \text{ ist eine stetige, konvexe Funktion von } p(t) \quad (17\text{c})$$

Es gibt mehrere Funktionen, welche diese Bedingungen erfüllen. Eine von ihnen ist die Kullback-Leibler-Divergenz (KL-Divergenz) $D(p, q)$ zwischen zwei Wahrschein-

lichkeitsverteilungen p und q . Es handelt sich dabei um keine Metrik, da im Allgemeinen $D(p, q) \neq D(q, p)$ gilt.

$$D(p(t), \pi(T_b)) := \sum_{n=1}^N p_n(t) \ln \left(\frac{p_n(t)}{\pi_n(T_b)} \right) \quad (18)$$

Der Abstand zu einer Gleichgewichtsverteilung bei einer Temperatur T_b sei also durch die KL-Divergenz (Gl. (18)) definiert.

3 Der Markow'sche Mpemba-Effekt

Z. Lu und O. Raz haben im Jahr 2017 gezeigt, dass sich der Mpemba-Effekt in stochastischen Systemen finden lässt, welche sich entsprechend einer Mastergleichung (Gl. (12a)) entwickeln [10]. In diesem Kapitel werden diese Erkenntnisse dargestellt und einige Ergebnisse reproduziert.

3.1 Theorie

Betrachtet wird ein System mit N Zuständen, für das sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten gemäß Gl. (12a) zeitlich entwickeln. Das System befinde sich anfangs im Gleichgewicht $\pi(T_0)$ bei der Temperatur T_0 . Anschließend wird es in Kontakt mit einem Wärmebad gebracht, das eine konstante Temperatur T_b hat. Transformiert man die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$ und die Ratenmatrix $R(t)$ bezüglich der Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = T_b$ gemäß Gln. (13) und (14), dann ist die transformierte Ratenmatrix $\tilde{R}(T_b)$ symmetrisch (siehe Abschnitt 2.4). Die skalierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $q(t)$ bestimmt sich aus Gl. (15). Hierbei handelt es sich um ein lineares Differentialgleichungssystem erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten, dessen Lösung

$$q(t) = \sum_{\alpha=1}^N \underbrace{\langle u_\alpha | q(0) \rangle}_{a_\alpha^0(T_0)} e^{\lambda_\alpha t} u_\alpha \quad (19a)$$

$$\Leftrightarrow p(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha^0(T_0) e^{\lambda_\alpha t} v_\alpha \quad (19b)$$

ist. Der Koeffizient $a_\alpha^0(T_0)$ wird von dem Anfangszustand $q(t=0)$ des Systems definiert und kann daher als Funktion der Anfangstemperatur T_0 gesehen werden.

Die Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_b)$ ist der Eigenvektor v_1 zum Eigenwert $\lambda_1 = 0$ der Ratenmatrix (Gl. (8)). Der transformierte Eigenvektor u_1 und der transformierte Anfangszustand $q(0)$ werden durch Gln. (16) und (13) bestimmt. Der erste Entwicklungskoeffizient ist dann

$$a_1^0(T_0) = \langle u_1 | q(0) \rangle = \sum_{n=1}^N \frac{v_{1,n}}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} \frac{\pi_n(T_0)}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n(T_b)}{\pi_n(T_b)} \pi_n(T_0) = \sum_{n=1}^N \pi_n(T_0) = 1. \quad (20)$$

Da zusätzlich $0 = \lambda_1 > \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_N$, hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$p(t)$ für $t \rightarrow \infty$ das asymptotische Verhalten

$$p(t) \sim \begin{cases} \pi(T_b) + a_2^0(T_0) v_2 e^{\lambda_2 t} & \text{falls } \lambda_2 > \lambda_3 \\ \pi(T_b) + (a_2^0(T_0) v_2 + a_3^0(T_0) v_3) e^{\lambda_2 t} & \text{falls } \lambda_2 = \lambda_3 \end{cases} \quad (21)$$

Existieren drei Temperaturen $T_b < T_0^c < T_0^h$, für die gilt $|a_2^0(T_0^c)| > |a_2^0(T_0^h)|$, und ist $\lambda_2 > \lambda_3$, dann ist an Gl. (21) zu sehen, dass das heiße System schneller zur Temperatur T_b relaxiert als das kalte. Dieser Effekt wird als Markow'scher Mpemba-Effekt oder inverser Markow'scher Mpemba-Effekt, falls $T_0^c < T_0^h < T_b$ und $|a_2^0(T_0^c)| < |a_2^0(T_0^h)|$, bezeichnet [10].

Multipliziert man $p_n(t)$ aus Gl. (19b) von links mit $u_{2,n}/\sqrt{\pi_n(T_b)}$ und verwendet Gl. (16), dann folgt für den zweiten Entwicklungskoeffizienten [9]:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \frac{u_{2,n}}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} p_n(t) &= \sum_{n=1}^N \frac{u_{2,n}}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha^0(T_0) e^{\lambda_\alpha t} v_{\alpha,n} \\ &\stackrel{\text{Gl. (16)}}{=} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha^0(T_0) e^{\lambda_\alpha t} \sum_{n=1}^N v_{2,n} v_{\alpha,n} = a_2^0(T_0) e^{\lambda_2 t} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\Leftrightarrow a_2^0(T_0) = e^{-\lambda_2 t} \sum_{n=1}^N u_{2,n} \frac{p_n(t)}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} \quad (23)$$

Startet das System zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_0)$ so gilt also:

$$a_2^0(T_0) = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n(T_0)}{\sqrt{\pi_n(T_b)}} u_{2,n} = \sum_{n=1}^N \sqrt{\frac{\pi_n(T_0)}{\pi_n(T_b)}} u_{1,n} u_{2,n} \quad (24)$$

Somit verschwindet a_2^0 für $T_0 = T_b$ notwendigerweise, da $\pi_n(T_0) = u_{1,n} \sqrt{\pi_n(T_b)}$ und $u_1 \perp u_2$. Also ist $0 = |a_2^0(T_b)| < |a_2^0(T_b \pm \epsilon)|$ für ein hinreichend kleines $\epsilon > 0$. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine weitere Temperatur T_s existiert für die $a_2^0(T_s) = 0$. I. Klich et al. bezeichnen dies als „strong Mpemba effect“, da somit die Relaxation von der Temperatur T_s exponentiell schneller ist, als von benachbarten Temperaturen [9].

Entfernt man sich also von T_b , nimmt der Betrag von a_2^0 erst einmal zu. Damit ein Mpemba-Effekt bzw. inverser Mpemba-Effekt beobachtet werden kann, müssen drei Temperaturen $T_b < T_0^c < T_0^h$ bzw. $T_0^c < T_0^h < T_b$ existieren, sodass $|a_2^0(T_0^c)| > |a_2^0(T_0^h)|$ bzw. $|a_2^0(T_0^c)| < |a_2^0(T_0^h)|$ gilt. Also muss $|a_2^0(T_0)|$, wenn man das Temperaturverhalten ausgehend von $T_0 = T_b$ betrachtet, ab einer gewissen Temperatur $T_0 = T_m \gtrsim T_b$ wieder kleiner werden. Dies ist genau dann der Fall,

wenn a_2^0 nicht monoton ist. Eine Funktion, die nicht monoton ist, besitzt ein lokales Extremum. Somit ist eine hinreichende Bedingung für das Vorkommen des Mpemba-Effekts, dass (bei gegebener Badtemperatur T_b - man beachte, dass $a_2^0(T_0)$ von T_b abhängt) eine Temperatur T_m existiert, für die

$$\left. \frac{\partial a_2^0(T_0)}{\partial T_0} \right|_{T_0=T_m} = 0. \quad (25)$$

Gleichung (19b) hat zum Zeitpunkt $t = 0$ die Form

$$\pi(T_0) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha^0(T_0) v_\alpha, \quad (26)$$

was man als Entwicklung von $\pi(T_0)$ nach der nicht orthonormalen Basis v_α verstehen kann. Die Boltzmannverteilung $\pi(T_0)$ kann als Punkt in einem $(N-1)$ -dimensionalen Raum aufgefasst werden, der von positiven „ p_n -Achsen“ mit $0 \leq p_n \leq 1$ aufgespannt wird, wobei $\sum_n p_n = 1$ ist. Bei gegebener Badtemperatur T_b bildet $\pi(T_0)$ bei Variation von T_0 eine durch T_0 parametrisierte Kurve. Die Kurve entspricht einer quasi-statischen Prozessführung. Die Tangente $T(C)$ zu einer Raumkurve C erhält man durch Ableitung bezüglich der parametrisierenden Variablen. Leitet man Gl. (26) nach T_0 ab, so findet man, dass die Tangente $T(\pi(T_0))$ bei der Temperatur $T_0 = T_m$ keine v_2 -Komponente hat.

3.2 Relaxationszeit

In Abschnitt 2.5 wurde erläutert, dass die KL-Divergenz als (unsymmetrisches) Maß für den Abstand einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$ zu einer Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_b)$ dienen kann, und somit auch als Maß für die Entfernung des Systems im Nichtgleichgewicht zu der Temperatur T_b .

Ein System werde in Kontakt mit einem Wärmebad konstanter Temperatur T_b gebracht. Die KL-Divergenz zwischen der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$ und einer Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_b)$ wird durch Gl. (18) gegeben. Für $\lambda_2 > \lambda_3$ lässt sich das asymptotische Verhalten der KL-Divergenz für $t \rightarrow \infty$ mit Gl. (21) aus Gl.

(18) gewinnen:

$$\begin{aligned}
D(p(t), \pi(T_b)) &\sim \sum_{n=1}^N (\pi_n(T_b) + a_2^0 v_{2,n} e^{\lambda_2 t}) \ln \left(\frac{\pi_n(T_b) + a_2^0 v_{2,n} e^{\lambda_2 t}}{\pi_n(T_b)} \right) \\
&\sim \sum_{n=1}^N (\pi_n(T_b) + a_2^0 v_{2,n} e^{\lambda_2 t}) \frac{a_2^0 v_{2,n} e^{\lambda_2 t}}{\pi_n(T_b)} \\
&\sim \sum_{n=1}^N a_2^0 v_{2,n} e^{\lambda_2 t}.
\end{aligned} \tag{27}$$

Analoge Überlegungen gelten für $\lambda_2 = \lambda_3$. Asymptotisch ist die KL-Divergenz $D(p(t), \pi(T_b))$ exponentiell abfallend und

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(p(t), \pi(T_b)) = 0, \tag{28}$$

was bedeutet, dass theoretisch unendlich viel Zeit vergehen müsste, bis das System vollständig relaxiert ist. Obwohl die KL-Divergenz dazu dienen kann, zwei Abstände $D(p^A(t), \pi(T_b))$ und $D(p^B(t), \pi(T_b))$ miteinander zu vergleichen, ist es mit ihr ohne weiteres nicht möglich, eine Zeit zu definieren, die benötigt wird, um das Gleichgewicht zu erreichen. Es lassen sich nur Aussagen über die Relaxationsgeschwindigkeit treffen.

In der realen Welt beobachtet man jedoch, dass Temperaturen, zumindest im Rahmen der Messgenauigkeit, nach endlicher Zeit erreicht werden. Es muss also eine KL-Divergenz ΔD gefunden werden, welche als so klein erachtet werden kann, dass alle Abstände, die kleiner als ΔD sind, als Null gewertet werden können.

Angenommen, ein System ist im Gleichgewicht mit der Temperatur $T_0 \geq T_f$ und soll auf die Temperatur T_f gebracht werden (Indizierung mit „f“ für engl. „final state“). Ich schlage nun vor, dass man abhängig von der gewünschten Genauigkeit ein $\delta T > 0$ wählt, welches man als minimalen Temperaturunterschied ansieht. Gilt für zwei Temperaturen $|T_1 - T_2| < \delta T$, dann soll T_1 praktisch gleich T_2 sein. Die KL-Divergenz $\Delta D := D(\pi(T_f \pm \delta T), \pi(T_f))$ stellt dann eine untere Schranke dar. Unterschreitet die KL-Divergenz $D(p(t), \pi(T_f))$ die Schranke ΔD , so wird die Temperatur T_f als erreicht angesehen. Die genaue Wahl von $\delta T > 0$ hängt vom betrachteten Sachverhalt ab, da in unterschiedlichen Situationen unterschiedliche Genauigkeiten gewünscht sind. Somit lässt sich nicht nur eine Aussage über die Relaxationsgeschwindigkeit, sondern auch eine quantitative Aussage über die Relaxationszeit treffen.

Definition: Die Relaxationszeit t_r , die ein System benötigt, um von einer Temperatur $T_0 \gtrsim T_f$ eine Temperatur T_f zu erreichen, ist die Zeit, die vergeht, bis die KL-Divergenz zwischen der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(t)$ des Systems und der Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_f)$, den Wert $D(\pi(T_f \pm \delta T), \pi(T_f))$ bei gegebenem $\delta T > 0$ unterschreitet.

Beginnt die Relaxation zur Zeit $t = t_0$, so gilt:

$$D(p(t_r + t_0), \pi(T_f)) = D(\pi(T_f \pm \delta T), \pi(T_f)) \quad (29)$$

3.3 Demonstration anhand eines 3-Zustands-Modells

Ziel dieses Kapitels ist es, eine Intuition für den Markow'schen Mpemba-Effekt, anhand von Darstellungen des Wahrscheinlichkeitsraumes zu entwickeln. Als Wahrscheinlichkeitsraum wird in dieser Arbeit die Menge aller Wahrscheinlichkeitsverteilungen p bezeichnet. Ein System mit drei Zuständen bietet sich hierfür an, da man dann die Wahrscheinlichkeitsverteilungen in einem 3-dimensionalen Koordinatensystem darstellen kann. Das System folgt der Dynamik, wie sie in Kapitel 2.4 beschrieben ist, mit den Raten aus Gl. (11). Es handelt sich um dasselbe System, welches Z. Lu und O. Raz in [10] verwenden. Die Energien der Zustände sind $E_n = (0, 0.1, 0.7)$ und den Barrieren $B_{12} = 1.5$, $B_{13} = 0.8$ und $B_{23} = 1.2$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in einem der drei Energiezustände befindet, wird durch den Vektor $p_n(t)$, $n = 1, 2, 3$ bestimmt. In Abb. 2 ist der Raum dargestellt, der durch die Basisvektoren aufgespannt wird, welche die hundertprozentige Wahrscheinlichkeit darstellen, dass sich das System im jeweiligen Zustand befindet. Da sich die Summe aller Besetzungswahrscheinlichkeiten zu eins addieren muss, ist die Dynamik auf das blaue, zweidimensionale Simplex (Dreiecksfläche) beschränkt. In wechselnder Farbe ist die Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_b)$ dargestellt, wobei die Farbe die Temperatur darstellt. Bei einer quasistatischen Prozessführung ist die Dynamik auf diese Kurve beschränkt. Bei der Temperatur $T_b = 0$ (dunkelblau) befindet sich das System im Gleichgewicht mit hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit im Zustand niedrigster Energie. Wird die Temperatur erhöht (gelb \rightarrow rot), so erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit, das System in den höheren Energiezuständen zu finden. Für $T \rightarrow \infty$ werden alle Zustände gleich wahrscheinlich.

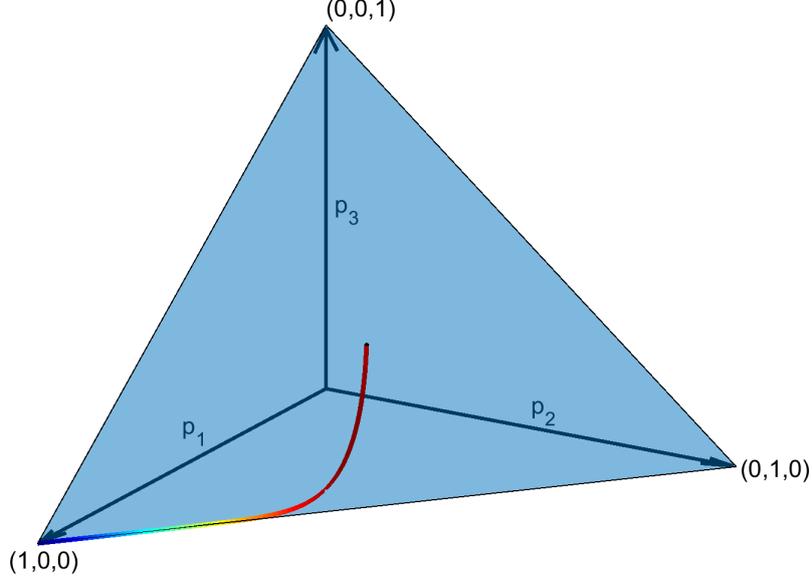


Abbildung 2: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines 3-Zustands-Systems kann durch einen Vektor $p = (p_1, p_2, p_3)$ dargestellt werden (Ref. [10]). In blau ist der vollständige Wahrscheinlichkeitsraum dargestellt. In wechselnder Farbe (blau $\hat{=}$ kalt, Rot $\hat{=}$ heiß) ist die Boltzmannverteilung als Funktion der Temperatur T_b eingezeichnet.

Wie in Abschnitt 3.1 erklärt, ist an Gl. (26) zu sehen, dass die Tangente an die Gleichgewichtsverteilung an dem Punkt, wo $a_2^0(T_0)$ ein Extremum besitzt, keine v_2 -Komponente hat. Bestimmt man die Tangente $T(\pi(T_0))$ durch Ableiten von Gl. (26) nach T_0 und verwendet, dass $a_1^0(T_0) = 1$ unabhängig von T_0 ist, folgt:

$$\begin{aligned} T(\pi(T_0)) &= \frac{\partial}{\partial T_0} \sum_{\alpha=1}^N a_{\alpha}^0(T_0) v_{\alpha} \\ &= \frac{\partial a_2^0(T_0)}{\partial T_0} v_2 + \frac{\partial a_3^0(T_0)}{\partial T_0} v_3 = \frac{\partial a_3^0(T_0)}{\partial T_0} v_3 \quad \text{für} \quad \frac{\partial a_2^0(T_0)}{\partial T_0} = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

Für ein 3-Zustands-Modell bedeutet das, dass der Mpemba-Effekt auftritt, falls die Tangente $T(\pi(T_0))$ an mindestens einem Punkt $T_0 \neq 0$ parallel zum Vektor v_3 ist.

Das System werde nun in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur $T_b = 0.1$ gebracht. Hierbei wird die Evolution bei zwei unterschiedlichen Anfangsbedingungen verglichen. Ein Mal wird das System im Gleichgewicht mit der Temperatur $T_c = 0.42$ und ein anderes Mal im Gleichgewicht mit der Temperatur $T_h = 1.3$ initiiert.

Abbildung 3 zeigt den Wahrscheinlichkeitsraum aus einem anderen Winkel. Zu sehen ist, dass die Tangente an die Gleichgewichtsverteilung kurz vor $\pi(T_c)$ parallel zu v_3 ist. Somit nimmt der Koeffizient $a_2(T_0)$ zwischen $\pi(T_c)$ und $\pi(T_h)$ mit steigender Temperatur T_0 ab, und der Mpemba-Effekt sollte sich beobachten lassen. Die zeit-

liche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_h(t)$ (lila) und $p_c(t)$ (gelb) sind gepunktet in equidistanten Zeitschritten eingezeichnet. Je weiter die Punkte voneinander entfernt sind, desto schneller ist die Relaxation. Da $\lambda_3 < \lambda_2$, relaxieren die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_h(t)$ und $p_c(t)$ schneller entlang des Vektors v_3 als entlang des Vektors v_2 .

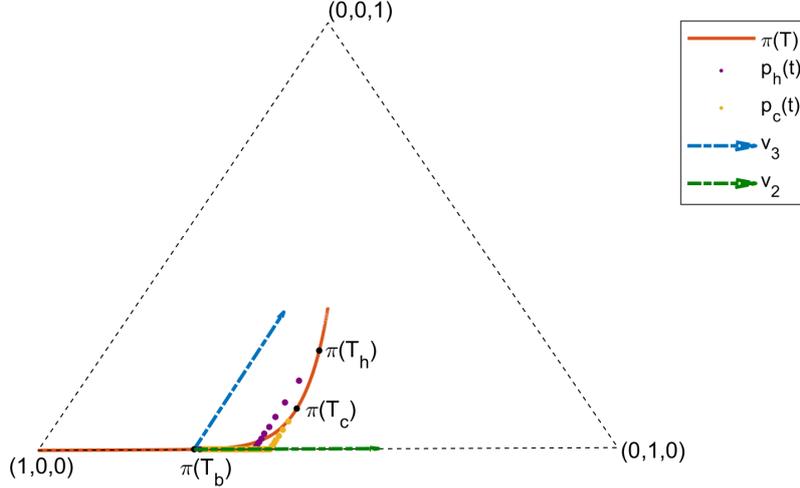


Abbildung 3: Das Bild zeigt den Wahrscheinlichkeitsraum aus einem anderen Winkel (Ref. [10]). In orange ist die Boltzmannverteilung als Funktion der Temperatur eingezeichnet. Die Vektoren v_2 und v_3 sind Eigenvektoren der Übergangsratenmatrix $R(T_b)$. In lila und gelb ist die Relaxation $p_h(t)$ und $p_c(t)$ von den Anfangsverteilungen $\pi(T_h)$ und $\pi(T_c)$ zu $\pi(T_b)$, in equidistanten Zeitschritten, dargestellt.

In Abb. 4 ist die zeitliche Entwicklung des Abstandsmaßes $D(p(t), \pi(T_b))$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung von zwei Systemen mit unterschiedlichen Anfangstemperaturen dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass das anfangs heißere System das kältere nach einer gewissen Zeit überholt. Also relaxiert das System mit der Anfangsbedingung $p(0) = \pi(T_0^h)$ schneller zur Gleichgewichtsverteilung.

Nach der Argumentation aus Kapitel 3.2 stellt sich die Frage, ob die KL-Divergenz zu diesem Zeitpunkt überhaupt noch einen relevanten Wert hat. Würde $p_c(t)$ von $p_h(t)$, bei einer KL-Divergenz die keinen beträchtlichen Unterschied zur Gleichgewichtsverteilung mehr aufweist, überholt werden, so wäre es fragwürdig zu behaupten, dass der Mpemba-Effekt auftritt. Die graue, horizontale Linie stellt die KL-Divergenz $\Delta D(\delta T) = D(\pi(T_b + 0.044), \pi(T_b))$ für $\delta T = 0.044$ dar, wobei $\delta T = 0.044$ fünf Prozent der Temperaturdifferenz zwischen T_h und T_c darstellt. Das System, welches bei einer heißeren Temperatur initiiert wurde, überholt das andere, bevor $\Delta D(\delta T)$ unterschritten wird und hat somit eine kürzere Relaxationszeit. Also kann man sagen, dass der Mpemba-Effekt, in diesem System, bei der Wahl von $\delta T = 0.044$, auftritt.

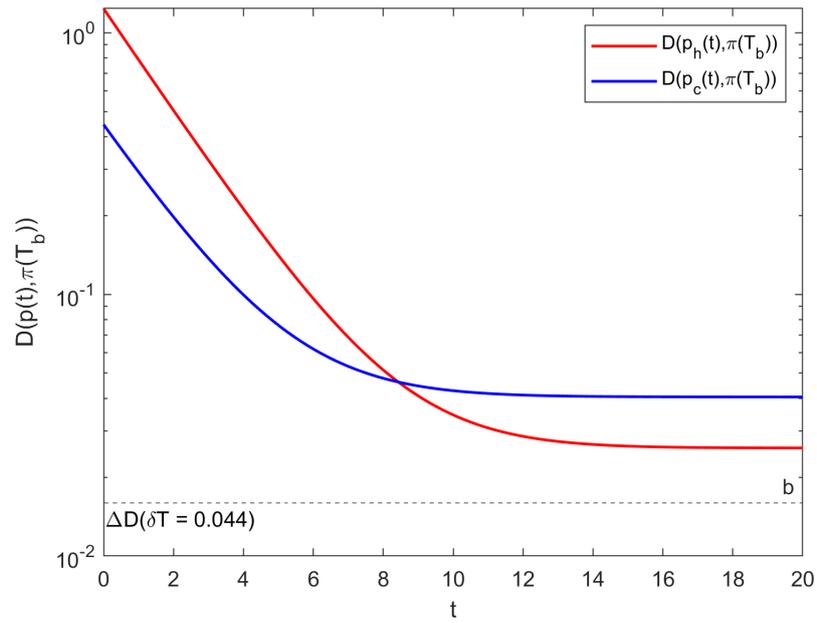


Abbildung 4: Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der KL-Divergenz der Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_h(t)$ und $p_c(t)$ zur Gleichgewichtsverteilung bei der Badtemperatur (Ref. [10]). Obwohl $p_h(t)$ bei einer höheren Temperatur initiiert wurde, wird die KL-Divergenz von $p_c(t)$ nach einiger Zeit unterschritten. In grau ist die untere Schranke ΔD der KL-Divergenz dargestellt. KL-Divergenzen, die kleiner als diese untere Schranke sind, werden als verschwindend klein angesehen.

4 Beschleunigtes Heizen durch eine Vorkühlphase

Im Folgenden wird gezeigt, dass es durch eine Vorkühlphase möglich ist, eine exponentiell schnellere Relaxation von einer Gleichgewichtsverteilung $\pi^i = \pi(T_0)$ bei der Temperatur $T_0 < T_{\max}$, zur Gleichgewichtsverteilung $\pi^f = \pi(T_{\max})$ zu erzielen. In den Kapiteln 4.1 - 4.3 werden Ergebnisse aus Ref. [6] reproduziert. Darüber hinaus wird nach einer geometrischen Interpretation für dieses besondere Verhalten von Systemen gesucht. Zusätzlich wird gezeigt, dass eine Vorheizphase zu exponentiell schnellerem Abkühlen führen kann.

Betrachtet wird erneut ein N -Zustands-System mit der diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_n(t)$. Die Dynamik wird durch Gl. (12a) bestimmt, nur ist die Badtemperatur jetzt zeitabhängig.

4.1 Theorie

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung und die Übergangsmatrix bezüglich einer Referenztemperatur transformiert werden. An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Zieltemperatur T_{\max} als Referenz zu wählen. Somit ist $\tilde{R}(T_b(t))$ symmetrisch für $T_b = T_{\max}$. Da die Eigenvektoren u_α von $\tilde{R}(T_{\max})$ eine vollständige Orthonormalbasis bilden (siehe Kapitel 2.4), kann die skalierte Verteilung $q(t)$ nach ihnen entwickelt werden.

$$q(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) u_\alpha \Leftrightarrow q_n(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) u_{\alpha,n} \quad (31)$$

Wenn man $p(t)$ nach den Eigenvektoren v_α der unskalierten Ratenmatrix entwickelt, so erhält man die gleichen Entwicklungskoeffizienten:

$$p_n(t) = \sqrt{\pi_n^f} q_n(t) = \sqrt{\pi_n^f} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) \frac{v_{\alpha,n}}{\sqrt{\pi_n^f}} = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) v_{\alpha,n} \Leftrightarrow p(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) v_\alpha. \quad (32)$$

Die Zeitentwicklung der skalierten Verteilung $q(t)$ wird durch Gl. (15) gegeben, nur ist die Badtemperatur jetzt auch Zeitabhängig. Setzt man Gl. (31) in Gl. (15) ein, so erhält man eine Differentialgleichung für die $a_\alpha(t)$:

$$\sum_{\alpha=1}^N \dot{a}_\alpha(t) u_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) \tilde{R}(t) u_\alpha. \quad (33)$$

Unter Verwendung der Orthonormalität der u_α , können die Bestimmungsgleichungen

der a_α herausprojiziert werden:

$$\dot{a}_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^N \langle u_\alpha | \tilde{R}(t) u_\beta \rangle a_\beta(t) = \sum_{\beta=1}^N \Gamma_{\alpha\beta}(t) a_\beta(t), \quad (34a)$$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(t) := \langle u_\alpha | \tilde{R}(t) u_\beta \rangle = \sum_{m,n=1}^N \tilde{R}_{nm}(t) u_{\alpha,n} u_{\beta,m}. \quad (34b)$$

Dieses Differentialgleichungssystem erster Ordnung muss bezüglich der Anfangsbedingung $p(0) = \pi^i$, bzw. $q_n(0) = \pi_n^i / \sqrt{\pi_n^f}$ gelöst werden, woraus die Anfangsbedingungen der Entwicklungskoeffizienten folgen,

$$a_\alpha(0) = \langle u_\alpha | q(0) \rangle = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n^i}{\sqrt{\pi_n^f}} u_{\alpha,n}. \quad (35)$$

Es gilt

$$a_1(0) = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n^i}{\sqrt{\pi_n^f}} u_{1,n} = \sum_{n=1}^N \pi_n^i = 1, \quad (36a)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{1\beta}(t) &= \sum_{m,n=1}^N \tilde{R}_{nm}(t) u_{1,n} u_{\beta,m} = \sum_{m,n=1}^N \tilde{R}_{nm}(t) \sqrt{\pi_n^f} u_{\beta,m} = \sum_{m,n=1}^N R_{nm}(t) \sqrt{\pi_m^f} u_{\beta,m} \\ &= \sum_{m=1}^N \sqrt{\pi_m^f} u_{\beta,m} \sum_{n=1}^N R_{nm}(t) = 0. \end{aligned} \quad (36b)$$

Außerdem ist $\dot{a}_1(t) = 0$ [Gln. (34a), (34b)] und $a_1(0) = 1$, woraus folgt dass $a_1(t) = 1$ für alle Zeiten gilt.

4.2 Formulierung des Problems optimaler Kontrolle

Ziel ist es die Frage zu klären, ob es möglich ist, ein System, durch eine Vorkühlphase schneller zu heizen als mit dem naiven Ofenprotokoll $T_b^B(t) = T_{\max}$. Es soll also ein Temperaturprotokoll $T_b(t)$ gefunden werden, welches ein $p^A(t)$ erzeugt, dessen KL-Divergenz die des Ofenprotokolls ab einer bestimmten Zeit unterschreitet.

Hierfür wird die Zeit in zwei Intervalle eingeteilt. Im Intervall $t \in (0, \tau]$ kann die Badtemperatur beliebige Werte annehmen, solange $0 < T_b(t) \leq T_{\max}$ erfüllt ist. Für $t > \tau$ soll $T_b(t) = T_{\max}$ sein. Für $t \leq \tau$ muss Gl. (34a) mit numerischen Mitteln aus Gl. (34b) integriert werden, womit man die Koeffizienten $a_\alpha(\tau)$ bestimmt.

Wenn $t > \tau$, ist $\tilde{R}(T_b(t)) = \tilde{R}(T_{\max})$ konstant und symmetrisch, da $T_b(t > \tau) =$

T_{\max} . Gleichung (34a) lässt sich dann folgendermaßen vereinfachen:

$$\dot{a}_\alpha(t) = \sum_{\beta} \langle u_\alpha | \tilde{R}(t) u_\beta \rangle a_\beta(t) = \sum_{\beta} \lambda_\beta \langle u_\alpha | u_\beta \rangle a_\beta(t) = \lambda_\alpha a_\alpha(t). \quad (37)$$

Dieses Differentialgleichungssystem hat die einfache Lösung

$$a_\alpha(t) = a_\alpha(\tau) e^{\lambda_\alpha(t-\tau)} \quad (38)$$

$$\Rightarrow q(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(\tau) u_\alpha e^{\lambda_\alpha(t-\tau)}, \quad (39)$$

wobei die $a_\alpha(\tau)$ aus der numerischen Integration der Gleichung für die Zeit $0 < t \leq \tau$ gewonnen werden. Da die Eigenwerte geordnet sind, werden die Terme bei steigenden Indizes α , für große Zeiten immer weniger relevant. Um schnelleres Abkühlen zu erreichen, müssen die Koeffizienten $a_\alpha(\tau)$ für $\alpha \geq 2$ der Reihe nach minimiert werden. Somit lässt sich ein Problem der optimalen Steuerung formulieren.

$$\arg \min_{T_b(t), 0 < t \leq \tau} [a_N(\tau)]^2 \quad (40a)$$

$$\text{unter } \dot{a}(t) = \Gamma_{\alpha\beta}(T_b(t)) a_\beta(t) \quad (40b)$$

$$a_\alpha(0) = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n^i}{\sqrt{\pi_n^f}} u_{\alpha,n} \quad (40c)$$

$$0 = a_2(\tau) = a_3(\tau) = \dots = a_{N-1}(\tau) \quad (40d)$$

$$T_b(t) \leq T_{\max} \quad (40e)$$

Diese Formulierung bedeutet, dass man ein Protokoll $T_b(t)$ finden möchte, welches $[a_N(\tau)]^2$ minimiert (Gl. (40)), wobei die Nebenbedingungen [Gln. (40b)-(40e)] erfüllt werden. Es wird gefordert, dass die $a_\alpha(\tau)$ gemäß Gl. (40b) aus dem Temperaturprotokoll $T_b(t)$ gewonnen werden. Gleichung (40c) liefert die Anfangsbedingung. Weiterhin sollen alle Koeffizienten $a_\alpha = 0$ sein, für $\alpha < N$ (Gl. (40d)). Gleichung (40e) legt eine obere Schranke für das Temperaturprotokoll fest.

4.3 Demonstration anhand eines 4-Zustands-Modells

Das in Abschnitt 4.2 formulierte Problem soll an einem einfachen System vorgeführt werden. Das System folgt der Dynamik in Gl. (34). Die Energieniveaus sind $E = (0, 0.4, 1, 0.2)$ und die Barrieren sind $B_{12} = 1.5$, $B_{13} = 1.1$, $B_{23} = 10$,

$B_{24} = 0.01$, $B_{34} = 1$ und $B_{14} = \infty$. Das System befindet sich anfangs bei der Temperatur $T_0 = 1$ und soll auf die Temperatur $T_{\max} = 2$ gebracht werden. Es handelt sich hierbei um das System, welches A. Gal und O. Raz in Ref. [6] verwenden.

Das Problem der optimalen Steuerung [Gln. (40a)-(40e)] wird mit der Methode „Direct Single Shooting“ gelöst [8]. Hierbei wird die Zeit t in M Zeitintervalle $\mathcal{T}_i = (t_{i-1}, t_i]$, $i = 1, 2, \dots, M + 1$, unterteilt. Die Badtemperatur $T_i = T_b(t \in \mathcal{T}_i)$ ist stückweise konstant auf diesen Intervallen. Da für die Badtemperatur Sprünge von beliebiger Größe erlaubt sind, ist es notwendig die Zeitpunkte t_i variabel zu lassen. Das Problem wird somit zu einem Problem der Optimierung einer skalaren Funktion unter Nebenbedingungen und kann mit der gradientenbasierten Matlab-Funktion *fmincon* gelöst werden. Ausformuliert lautet das Problem

$$\arg \min_{\mathcal{T}_i, T_i, i=1,2,\dots,M+1} [a_4(\tau)]^2 \quad (41a)$$

$$\text{unter} \quad \dot{a}(t) = \Gamma_{\alpha\beta}(T_b(t))a_\beta(t) \quad (41b)$$

$$a_\alpha(0) = \sum_{n=1}^N \frac{\pi_n^i}{\sqrt{\pi_n^f}} u_{\alpha,n} \quad (41c)$$

$$0 = a_2(\tau) = a_3(\tau) \quad (41d)$$

$$0 = t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_{n-1} \leq t_n = \tau \quad (41e)$$

$$T_i \leq T_{\max} \quad (41f)$$

$$T_0 = 1 \quad (41g)$$

$$T_{\max} = 2 \quad (41h)$$

$$\tau = 1. \quad (41i)$$

Hierbei können die Koeffizienten $a_\alpha(\tau)$ für $\alpha \geq 2$ als skalare Funktionen der Variablen T_i , $i = 1, 2, \dots, M + 1$, und t_i , $i = 0, 1, \dots, M + 1$, gesehen werden. Der funktionale Zusammenhang wird hier indirekt, über die numerische Integration von Gl. (41b) vermittelt, weshalb die $a_\alpha(\tau)$ nicht als analytische Funktionen, sondern als Funktion im Sinne der funktionalen Programmierung zu verstehen sind. Mit *fmincon* werden Variablen T_i , $i = 1, 2, \dots, M + 1$ und t_i , $i = 0, 1, \dots, M + 1$ gesucht, die Gl. (41a) unter den Nebenbedingungen [Gln. (41b)-(41i)] minimieren.

Die Funktion *fmincon* arbeitet iterativ. Insbesondere muss ein Anfangsprotokoll vorgegeben werden, von dem aus die Optimierung gestartet wird. Damit die Optimierung mit *fmincon* zuverlässig funktioniert, ist es wichtig, dass man ein Anfangsprotokoll findet, welches die Nebenbedingungen erfüllt. Es ist möglich alle Neben-

bedingungen mit einem Zweitemperaturprotokoll zu erfüllen, d.h. $M = 2$. Dieses Protokoll kann als Anfangsprotokoll für die weitere Optimierung mit einem größeren M verwendet werden.

Zuerst wird nach einem Zweitemperaturprotokoll gesucht, welches die Nebenbedingungen erfüllt. Aus dem Intervall $(0, T_{\max}]$ werden zwanzig equidistante Temperaturen gewählt. In einem ersten Schritt werden aus den 400 Paarkombinationen Zweitemperaturprotokolle mit einem Sprung bei $t = 0.5$ gemacht. Abbildung 5(a) zeigt exemplarisch drei dieser Protokolle.

In einem zweiten Schritt werden die Protokolle aus Abb. 5(a) als Anfangsprotokolle für eine Optimierung mit einem Zweitemperaturprotokoll verwendet. Hierbei werden vorerst nur die Nebenbedingungen [Gln. (41b)-(41i)] erfüllt. Durch die Optimierung gelingt es, aus manchen Anfangsprotokollen Protokolle zu gewinnen, die die Nebenbedingungen erfüllen. Abbildung 5(b) zeigt exemplarisch zwei solcher Protokolle. Mit dem weinroten Protokoll aus Abb. 5(a) als Anfangsprotokoll gelingt es nicht, die Nebenbedingungen zu erfüllen.

Die gefundenen Zweitemperaturprotokolle aus Abb. 5(b) werden als Anfangsprotokolle für eine Optimierung mit 30 Temperaturen verwendet, bei der auch die Zielfunktion $[a_4(\tau)]^2$ miteinbezogen wird. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Abb. 5(c) dargestellt. Von diesen letzten Optimierungen wird die ausgewählt, die zur kleinsten Zielfunktion führt. Das Zweitemperaturprotokoll, welches als Anfangsprotokoll für diese Optimierung gedient hat (das schwarze in Abb. 5(b)), wird noch einmal als Anfangsprotokoll für eine Optimierung mit 100 Temperaturen verwendet.

In Abb. 6 ist das Ergebnis einer Optimierung mit $M = 100$ zu sehen. Abbildung 6(a) zeigt das Temperaturprotokoll, welches aus der Optimierung gewonnen wurde. Es hat einen Sprung bei $t \approx 0.2$. Die Form des optimierten Protokolls hängt von der Vorgehensweise ab. Dadurch, dass als Anfangsprotokoll ein Protokoll mit zwei konstanten Temperaturen gewählt wird, wird bereits ein Sprung vorgegeben. Falls das Problem viele lokale Minima besitzt, ist die Funktion *fmincon* dazu geneigt, Ergebnisse in der Nähe des Anfangsprotokolls zu liefern. Dies liegt daran, dass die Optimierung mit *fmincon* gradientenbasiert ist. In diesem Fall bedeutet das, dass die endgültige Form des optimierten Protokolls (der Sprung nach einer gewissen Zeit) durch die Wahl der Anfangsbedingung begünstigt wird. Mit anderem Vorgehen lassen sich andere optimierte Protokolle finden und es ist nicht ausgeschlossen, dass darunter bessere als das hier dargestellte sind. Wir konnten jedoch kein besseres Protokoll finden.

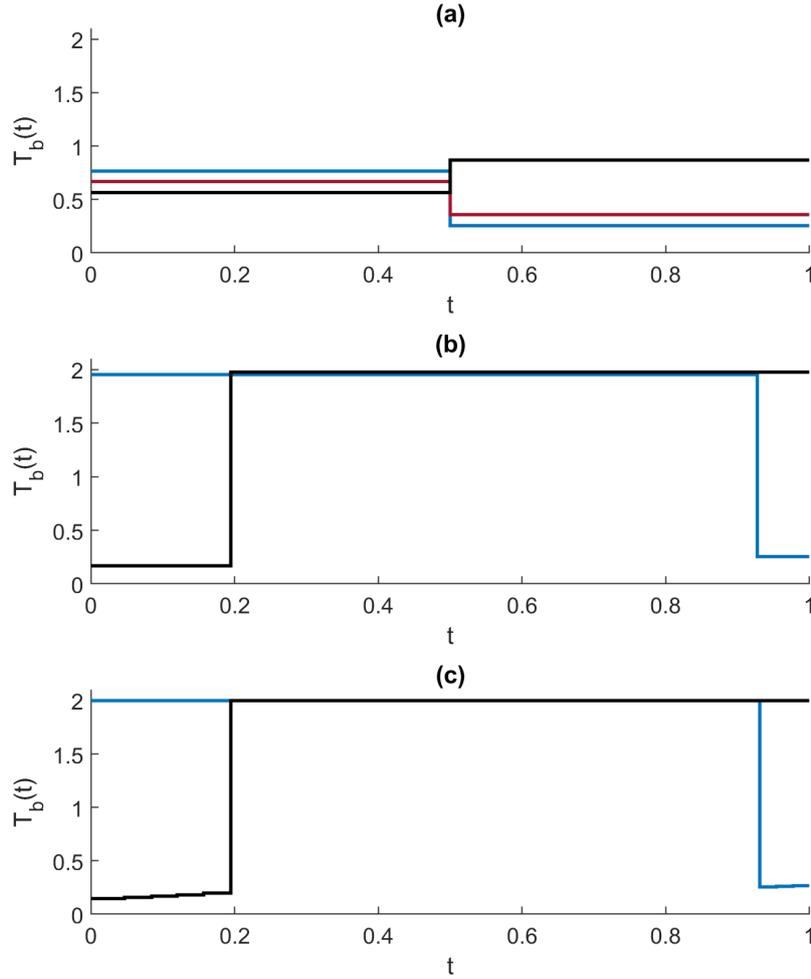


Abbildung 5: Zwischenschritte bei der Suche nach einem optimalen Temperaturprotokoll $T_b(t)$. Die Temperaturprotokolle aus (a) werden mit `fmincon` so verändert, dass sie die Nebenbedingungen [Gln. (41b)-(41i)] erfüllen. Dies führt zu den Protokollen in (b). Unter Einbezug der Zielfunktion werden die Protokolle in (c) durch eine Optimierung mit 30 Temperaturen aus den Protokollen in (b) gewonnen.

Man könnte meinen, der Mpemba-Effekt sei eine notwendige Bedingung für die Möglichkeit durch Vorkühlen exponentiell schneller zu heizen. Abbildung 6(b) zeigt aber, dass der Koeffizient $a_2^0(T_0)$ monoton ist. Somit tritt kein Mpemba-Effekt auf (siehe Abschnitt 3.1). Das bedeutet, dass die Möglichkeit durch Vorkühlen exponentiell schneller zu heizen und der Mpemba-Effekt unabhängig voneinander beobachtet werden können.

Abbildung 6(c) zeigt die KL-Divergenz der Wahrscheinlichkeitsverteilungen, welche durch das optimierte Protokoll (grün) und das Ofenprotokoll (orange) erzeugt werden. Die durch das optimierte Protokoll erzeugte Verteilung $p^A(t)$ entfernt sich in der Zeit $t \lesssim 0.2$ von der Gleichgewichtsverteilung, relaxiert dann jedoch schneller und überholt die vom Ofenprotokoll erzeugte Verteilung $p^B(t)$. Der Schnittpunkt zwischen dem Ofenprotokoll und dem optimierten Protokoll liegt über der gestri-

chelten, grauen Linie, welche $\Delta D(\delta T)$ darstellt. Hierbei wurde $\delta T = 0.05$ gewählt, da es sich dabei um 5% des Abstandes zwischen T_{\max} und T_0 handelt. Somit wird das Ofenprotokoll noch in dem als relevant angesehenen ΔD -Bereich überholt.

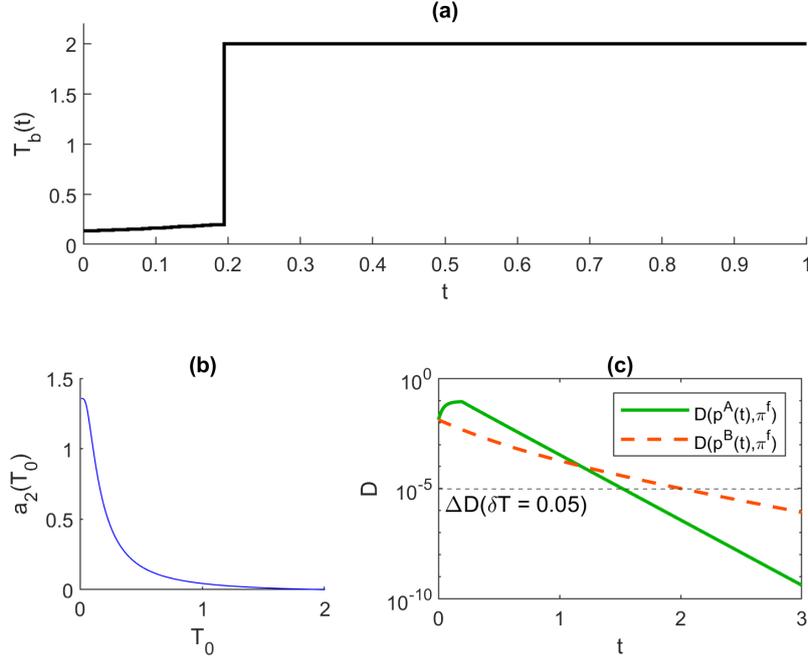


Abbildung 6: Ergebnisse des Optimierungsverfahrens an einem 4-Zustands-System (Ref. [6]). (a) Optimiertes Temperaturprotokoll $T_b(t)$. (b) Entwicklungskoeffizient als Funktion der Anfangstemperatur T_0 . (c) KL-Divergenz zwischen den generierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(t)$ und der angestrebten Gleichgewichtsverteilung π^f . In grau ist die untere Schranke ΔD der KL-Divergenz dargestellt. KL-Divergenzen die kleiner als diese untere Schranke sind, werden als verschwindend klein angesehen.

4.3.1 Vergleich zwischen unterschiedlichen Zeiten τ

Die Wahl von $\tau = 1$ scheint ein wenig willkürlich zu sein, daher wird nun das Verhalten der Optimierung bei unterschiedlichen τ untersucht.

Bei den Zeiten $\tau = 3$ und $\tau = 5$ liefert die Optimierung das gleiche Protokoll wie zuvor ($\tau = 1$). Die Optimierung mit $\tau = 10$ liefert erst einmal kein sinnvolles Ergebnis. Die Zielfunktion ist $a_4(\tau)^2$. Für das Ofenprotokoll gilt

$$a_4(10)^2 = a_0^2 e^{20 \cdot \lambda_4} \approx 3.6 \cdot 10^{-32}. \quad (42)$$

Die Matlab-Funktion $\text{eps}(x)$ kann als Maß für die Maschinengenauigkeit verwendet werden. Sie gibt den positiven Abstand von $|x|$ zur nächst größeren Gleitkommazahl an. Matlab rechnet standardmäßig mit *double-precision* Gleitkommazahlen. Eine kurze Analyse mit $\text{eps}(x)$ zeigt, dass $\text{eps}(a_4(10)^2) \approx 5.5 \cdot 10^{-48}$. Somit müsste die

Maschinengenauigkeit prinzipiell ausreichend sein. Ausschlaggebend sind daher die Einstellungen bei *fmincon*, mit denen sich die Präzision der Optimierung einstellen lässt. In der Dokumentation von *fmincon* wird von Genauigkeiten unter 10^{-14} abgeraten. Auch die Option *ScaleProblem* führt zu keinem sinnvollen Ergebnis. Nichtsdestotrotz lässt sich das vorige Ergebnis konstruieren, indem man die Zielfunktion und Nebenbedingungen angemessen skaliert und als Anfangsprotokoll das Zweitemperaturprotokoll verwendet, welches auch zur erfolgreichen Optimierung bei $\tau = 5$ geführt hat. Aussagekräftig ist dieses Ergebnis jedoch nicht, da es nur mit dem Wissen aus den vorigen Optimierungen erlangt werden kann.

Aus diesen Betrachtungen wird klar, dass die Wahl von τ nicht willkürlich getroffen werden sollte. Je größer τ wird, umso kleiner werden Zielfunktion und Nebenbedingungen vieler Protokolle. Daher sollte τ so gewählt werden, dass das Ofenprotokoll zu einem $a_\alpha(\tau) \gg \epsilon$ für $\alpha = 2, 3, 4$ führt, wobei ϵ die gewählte Genauigkeit der Optimierung ist. Dies verhindert, dass die Zielfunktion und Nebenbedingungen bereits am Anfang der Optimierung im Rahmen der möglichen Genauigkeit erfüllt werden, was zu einem frühzeitigen Abbruch der Optimierung führen würde. Ist τ hingegen zu klein, dann kann es passieren, dass das System nicht genügend Zeit hat zu relaxieren und daher die Nebenbedingungen $a_2(\tau) = a_3(\tau) = 0$ nicht erfüllt werden können. Somit sollte τ ungefähr so gewählt werden, dass das Ofenprotokoll zu $a_\alpha(\tau) \approx \epsilon \cdot 10^4$ für $\alpha = 2, 3, 4$ führt.

Um dieses Kapitel abzuschließen, soll die Zeitskala dt besprochen werden. Ein Ergebnis der Theorie des Übergangszustandes bei chemischen Reaktionen ist, dass $k_B T/h$ eine typische Frequenzskala gibt [4]. Das heißt, würde man die besprochene Theorie auf chemische Reaktionen anwenden wollen, dann wäre es physikalisch sinnvoll als Zeitskala $dt = h/(k_B T)$ zu wählen. Wie groß wäre dann dt ? Um diese Frage zu beantworten, muss eine Energieskala festgelegt werden. Typische elektronische Zustandsenergien in Atomen sind von der Größenordnung 1 eV. Das heißt, im Kontext chemischer Reaktionen wäre es sinnvoll eine Energieskala $dE = 1$ eV zu wählen. Die betrachteten Temperaturen sind von der Größenordnung dE in Einheiten wo $k_B = 1$ ist. Somit lässt sich die Zeitskala berechnen:

$$dt = \frac{h}{k_B T} \approx \frac{h}{dE} \approx 4.1 \cdot 10^{-15} \text{ s}. \quad (43)$$

Die berechnete Zeitskala befindet sich am Rande des Messbaren, daher kann man anzweifeln, ob die Zahl $\tau = 1$ (in ein Einheiten von dt) im Experiment überhaupt umsetzbar ist.

4.4 Geometrische Interpretation

In ihrem 2020 veröffentlichten Artikel haben A. Gal und O. Raz gezeigt, wie sich ein Protokoll finden lässt, welches durch Vorkühlen zu exponentiell schnellerem Heizen führt [6]. Sie haben aber nicht diskutiert, inwiefern dies mit der Energielandschaft des betrachteten Systems zusammenhängt. Weiterhin haben sie nicht gesagt, ob ihr System eher ein Ausnahmefall ist oder ob dieser Effekt in vielen Systemen zu erwarten ist.

Ziel dieses Kapitels ist es, eine geometrische Intuition dafür zu entwickeln, was es bedeutet, dass eine Vorkühlphase zu exponentiell schnellerem Heizen führen kann und inwiefern dies mit dem Mpemba-Effekt zusammenhängt. Hierbei soll der Wahrscheinlichkeitsraum, ähnlich wie in Kapitel 3, betrachtet werden. Um diesen Wahrscheinlichkeitsraum in einem dreidimensionalen Koordinatensystem darstellen zu können, wird zur Erläuterung das 3-Zustands-Modell aus Kapitel 3 zur Hilfe gezogen.

Das System soll zur Gleichgewichtsverteilung $\pi^f = \pi(T_{\max})$ gebracht werden. Damit bei einem System mit drei Zuständen exponentiell schnelleres Heizen möglich ist, muss zu irgendeiner Zeit τ ein $p(\tau)$ erreicht werden können, sodass $a_2(\tau) = 0$ ist. Notwendig hierfür ist, dass überhaupt ein p^k existiert, für welches $a_2 = 0$ ist.

$$a_2 = \langle u_2 | q^k \rangle = \sum_{n=1}^N \frac{u_{2,n}}{\sqrt{\pi_n^f}} p_n^k = 0 \quad (44)$$

Hierbei stellen die u_α die Eigenvektoren der Matrix $\tilde{R}(T_{\max})$ dar. Die Vektoren v_α liegen für $\alpha \geq 2$ in der Normierungsebene $p_1 + p_2 + p_3 = 1$:

Der Vektor $d = (1, 1, 1)$ steht senkrecht auf der Normierungsebene. Es gilt

$$\lambda_\alpha \langle d | v_\alpha \rangle = \langle d | R v_\alpha \rangle = \sum_{n,m} d_n R_{nm} v_{\alpha,m} = \sum_m v_{\alpha,m} \underbrace{\sum_n R_{nm}}_{\substack{\text{Gl. (4)} \\ =0}} = 0. \quad (45)$$

Für $\alpha \geq 2$ folgt wegen $\lambda_\alpha < 0$, dass $\langle d | v_\alpha \rangle = 0$.

Da die Vektoren v_α für $\alpha \geq 2$ in der Normierungsebene liegen, folgt aus Gl. (44):

$$p^k = \pi^f + c v_3, \quad c \in \mathbb{R}. \quad (46)$$

Alle p^k , für die Gl. (46) gilt, erfüllen auch Gl. (44). Es handelt sich hierbei um eine Teilmenge des Kerns der linearen Abbildung $\sum_{n=1}^N \frac{u_{2,n}}{\sqrt{\pi_n^f}}$. Mit den Bedingungen $\sum_{n=1}^N p_n = 1$ und $0 \leq p_n \leq 1$ kann das Intervall für c bestimmt werden. In Abb. 7 ist p^k , bei gegebener Zieltemperatur T_{\max} , im Wahrscheinlichkeitsraum dargestellt.

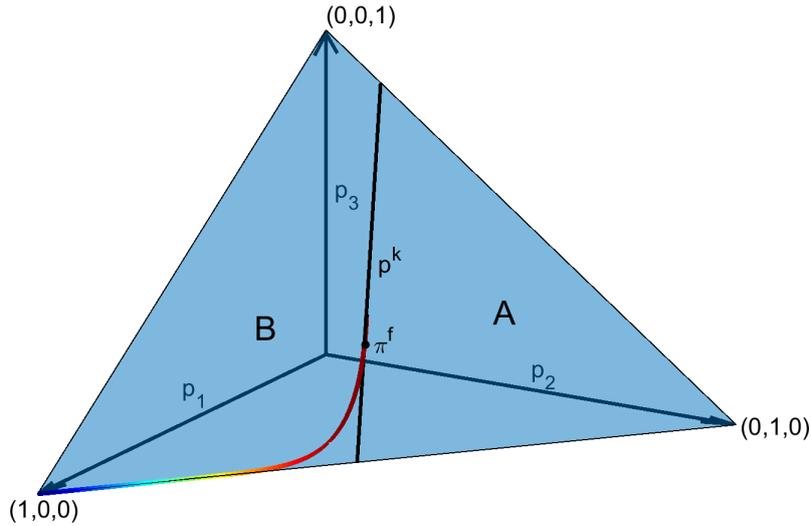


Abbildung 7: Wie zuvor lässt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines 3-Zustands-Systems in einem kartesischen Koordinatensystem darstellen. In wechselnder Farbe ist die Boltzmannverteilung dargestellt. Für jeden Punkt auf der Geraden p^k ist der Koeffizient $a_2^0 = \langle u_2 | q^k \rangle$ gleich Null. Die Gerade p^k teilt den Wahrscheinlichkeitsraum in zwei disjunkte Teile A und B auf [9]. Die Boltzmannverteilung aller Temperaturen $T_b < T_{max}$ befindet sich in der Teilmenge B.

Die Gerade p^k bringt die drei Effekte „strong inverse Mpemba effect“ (Ref. [9]), inverser Mpemba-Effekt (Ref. [10]) und schnelleres Heizen durch Vorkühlen (Ref. [6]) in Zusammenhang. Der Vektor v_3 ist parallel zur Geraden p^k . Aus Kapitel 3 wissen wir, dass der inverse Mpemba Effekt auftritt, falls v_3 bzw. p^k parallel zur Tangente $T(\pi(T_0))$ für ein $T_0 < T_{max}$ ist. Damit der „strong inverse Mpemba effect“ stattfindet, muss $a_2(T_0) = 0$ für ein $T_0 < T_{max}$, was bedeutet, dass die Gerade p^k die Boltzmannverteilung berührt oder schneidet (Ref. [9]). Damit exponentiell schnelleres Heizen durch eine Vorkühlphase möglich ist, muss p^k durch ein Kühlprotokoll erreichbar sein.

Letzteres wirft die interessante Frage auf, ob überhaupt jeder Punkt im Wahrscheinlichkeitsraum durch ein Temperaturprotokoll erreicht werden kann, wenn die Dynamik bei der Boltzmannverteilung $p(0) = \pi(T_0)$ beginnt. Wäre dies der Fall, dann müsste es möglich sein, jedes System durch Vorkühlen exponentiell schneller zu heizen.

Es scheint intuitiv richtig zu sein, dass beispielsweise die Verteilung $p^{imp} = (0, 0, 1)$ in dem betrachteten 3-Zustands-System nicht erreichbar ist. Wie sollte ein Temperaturprotokoll dazu führen können, dass sich das System mit hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit im Zustand maximaler Energie befindet?

Zuerst werden konstante Temperaturprotokolle betrachtet. Das System befindet sich anfangs in der Gleichgewichtsverteilung π^i . Wird es nun in Kontakt mit einem Bad von konstanter Temperatur T_b gebracht, dann lässt sich $p(t)$ als Linearkombination der Eigenvektoren v_α der Ratenmatrix $R(T_b)$ schreiben.

$$p(t) = \sum_{\alpha=1}^N e^{\lambda_\alpha t} \langle u_\alpha | q(0) \rangle v_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha(t) v_\alpha \quad (47)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $q_n(0) = q_n^i := \pi_n^i / \sqrt{\pi_n(T_b)}$. Der Vektor der Besetzungswahrscheinlichkeiten $p(t)$ hat zum Zeitpunkt $t = 0$ Komponenten $\langle u_\alpha | q(0) \rangle$ in der nicht orthogonalen Basis v_α . Mit der Zeit relaxiert $p(t)$ entlang der Vektoren v_α , abhängig von der Größe der Eigenwerte λ_α .

Die Vektoren $a_\alpha(t_0)v_\alpha$, $\alpha = 2, \dots, N$ spannen ein $(N - 1)$ -Parallelotop, mit Ursprung bei $\pi(T_b)$, auf. Für ein Eintemperaturprotokoll gilt stets $a_\alpha(t + \epsilon) \leq a_\alpha(t)$, falls $a_\alpha(t)$ positiv ist, und umgekehrt, falls es negativ ist. Dies bedeutet, dass sich die gesamte Trajektorie, die bei t_0 beginnt, im Inneren des Parallelotops befindet. Somit ist eine notwendige Bedingung für die Erreichbarkeit eines Punktes oder einer Menge durch ein Protokoll der Temperatur T_b , dass die Schnittmenge zwischen dem Parallelotop und der zu erreichenden Menge nicht leer ist.

Der Punkt, dessen Erreichbarkeit untersucht werden soll sei p . Er lässt sich nach den Eigenvektoren v_α der Ratenmatrix bei einer beliebigen Temperatur T_b entwickeln.

$$p = \sum_{\alpha=1}^N \langle u_\alpha | q \rangle v_\alpha \quad (48)$$

Gilt für ein α

$$|\langle u_\alpha | q \rangle| > |\langle u_\alpha | q^i \rangle| \quad \text{oder} \quad (49a)$$

$$\langle u_\alpha | q \rangle \cdot \langle u_\alpha | q^i \rangle < 0 \quad (49b)$$

dann liegt p nicht im Inneren des Parallelotops und kann von der Gleichgewichtsverteilung π^i mit der Temperatur T_b nicht erreicht werden.

Falls eine Menge das Parallelotop so schneidet, dass es in zwei disjunkte Mengen aufgeteilt wird, wobei $a_\alpha(t_0)v_\alpha$, $\alpha = 2, \dots, N$ auf der einen Seite und der Punkt $\pi(T_b)$ auf der anderen Seite liegt, dann ist dies sogar eine hinreichende Bedingung dafür, dass ein Punkt in der Menge angenommen wird.

Lässt sich dies nun auch auf ein zeitabhängiges Protokoll erweitern? Hierbei hilft eine ausführliche Definition dessen, was Erreichbarkeit in diesem Kontext bedeutet: Ein Punkt p^e im Wahrscheinlichkeitsraum ist erreichbar, falls mindestens ein Temperaturprotokoll $T_b(t)$ und eine Gleichgewichtsverteilung π^i existieren, sodass

$$p^e = \mathcal{T} \left[e^{\int_0^{t_e} R(T_b(t')) dt'} \right] \pi^i, \quad (50)$$

für ein beliebig großes t_e erfüllt ist, wobei \mathcal{T} der Zeitordnungsoperator ist.

Der Ausdruck in Gl. (50) ist analytisch schwer zu fassen, weshalb es nicht gelungen ist, eine nützliche notwendige Bedingung für die Erreichbarkeit von Wahrscheinlichkeitsverteilungen bei zeitabhängigen Temperaturprotokollen herzuleiten. Trotzdem wird die Vermutung aufgestellt, dass es Gebiete im Wahrscheinlichkeitsraum gibt, die nicht erreichbar sind, weshalb zu erwarten ist, dass exponentiell schnelleres Heizen durch Vorkühlen nicht immer möglich ist.

Die totale Entropieproduktion \dot{S}_{tot} ist immer positiv

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -k_B \sum_n \dot{p}_n(t) \ln \left(\frac{p_n(t)}{\pi_n(T_b(t))} \right) \geq 0. \quad (51)$$

Sie stellt eine einschränkende Bedingung von $p(t)$ dar und könnte vielleicht in einer zukünftigen Ausarbeitung als Ansatzpunkt für die Herleitung einer notwendigen Bedingung für die Erreichbarkeit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung p dienen.

4.5 Schnelleres Kühlen durch Vorheizen?

Die Erkenntnis, dass eine Vorkühlphase zu schnellerem Heizen führen kann, wirft die Frage auf, ob Vorheizen im Umkehrschluss auch zu schnellerem Abkühlen führen kann. In Kapitel 4.4 konnten zwar einige grundlegende Erkenntnisse über die Geometrie im Wahrscheinlichkeitsraum erlangt werden. Dieses Wissen reicht jedoch nicht aus, um gezielt Systeme mit gewissen Heiz- bzw. Kühleigenschaften zu generieren.

Daher werden 4000 4-Zustands-Systeme zufällig generiert. Die Energien E_n werden aus einer Gleichverteilung im Intervall $[0, 1]$ gezogen. Die Barrieren $B_{nm} = B_{mn}$ werden aus einer Normalverteilung mit Mittelwert $\mu = 0$ und Standardabweichung $\sigma = 2$ gezogen und anschließend zum Betrag genommen. So besteht die Möglichkeit Barrieren zu ziehen, die größer oder kleiner als E_n sind. Die Systeme werden im Gleichgewicht mit der Temperatur $T_0 = 2$ initialisiert und sollen dann auf die Tempe-

ratur $T_f = 1$ gebracht werden. Analog zu Kapitel 4.2 soll ein optimales Protokoll die Koeffizienten $a_2(\tau)$ und $a_3(\tau)$ minimieren, wobei $\tau = 1$. Der Einfachheit halber wird nach Systemen gesucht, bei denen es möglich ist, die Bedingung $a_2(\tau) = a_3(\tau) = 0$ mit einem Zweitemperaturprotokoll ($M = 2$) zu erfüllen. Unter den 4000 generierten Systemen wurden genau zwei solche Systeme gefunden. Bei ihnen wird eine Minimierung von $a_4(\tau)$ mit $M = 200$ und der Randbedingung $a_2(\tau) = a_3(\tau) = 0$ durchgeführt. In Abb. 8 ist das Ergebnis der Optimierung eines Systems zu sehen. Das System hat die Energien $E = (0.522, 0.9631, 0.9543, 0.1467)$ und die Barrieren $B_{12} = 1.3862$ $B_{13} = 1.6982$ $B_{14} = 1.4831$ $B_{23} = 1.5420$ $B_{24} = 0.2228$ $B_{34} = 0.1659$. Das optimierte Temperaturprotokoll beginnt bei einer Temperatur $T_b \approx 5$ und springt nach kurzer Zeit auf eine Temperatur $T_b \approx 1$ herab (Abb. 8(a)). Wird die Optimierung ohne Beschränkung der Badtemperatur durchgeführt, dann wird die Badtemperatur im Intervall $t \in [0, 0.1]$ unvernünftig groß. Daher wurden Temperaturen $T_b(t) > 5$ nicht erlaubt. Qualitativ bleibt das Ergebnis dadurch unverändert. Abbildung 8(b) zeigt den Koeffizient $a_2(T_0)$. Im Intervall $T_0 = [1, 2]$ befindet sich ein Maximum. Daher sollte das System nach Kapitel 3 einen Mpemba-Effekt aufweisen. In Abb. 8(c) ist die zeitliche Entwicklung der KL-Divergenz der Dynamik zweier Protokolle dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p^A(t)$ wird durch das optimierte Protokoll aus Abb. 8(a) generiert, $p^B(t)$ wird durch das naive Kühlprotokoll $T_b^B(t) = 1$ erzeugt. Die optimierte Dynamik überholt die naive erst bei einer KL-Divergenz, die geringer ist als ΔD . Nach der Argumentation aus Kapitel 4.3 ist der Schnittpunkt also so spät, dass beide Systeme praktisch equilibriert sind, weshalb dieses Ergebnis an sich keine praktische Relevanz haben sollte. Dennoch zeigt es, dass durch Vorheizen prinzipiell exponentiell schnelleres Abkühlen möglich ist. Es ist wahrscheinlich, dass sich bei ausgiebigerer Suche ein System und ein Temperatortupel (T_0, T_f) finden lässt, bei dem der Schnittpunkt über der unteren Schranke ΔD liegt.

Bemerkung: Der Wahl der Verteilungen, aus denen die Energien und Barrieren gezogen wurden, sollte wenig Bedeutung zugesprochen werden. Sie dienen lediglich als Mittel, Energie- und Barrierenkombinationen zu finden, bei denen Vorheizen zu schnellerem Abkühlen führen kann. Es wäre physikalischer gewesen $E_1 = 0$ und $E_2 = 1$ zu setzen und anschließend die Energien E_3 und E_4 aus einer Gleichverteilung im Intervall $[0, 1]$ zu ziehen. Dies entspräche der Messung der Energie in Einheiten der größten Energiedifferenz $\Delta E_{\max} = \max(E_n) - \min(E_n)$ zwischen den Zuständen $n = 1, \dots, 4$. Man hätte die im vorigen Absatz genannten Energien und Barrieren natürlich auch im Nachhinein verschieben und skalieren können, sodass $E_4 = 0$ und $E_2 = 1$. Dann hätte man aber auch die Temperatur skalieren müssen, d.h. die Temperaturen T_0 und T_f wären keine ganzen Zahlen mehr, weshalb davon abgesehen

wurde. Die Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung, aus der die Barrieren gezogen werden, hätte auch vorsichtiger getroffen werden können. Da Barrieren in der Natur meist viel größer als $k_B T$ sind, wäre es physikalischer gewesen, die Barrieren aus einer Verteilung zu ziehen, bei der größere Zahlen wahrscheinlicher sind.

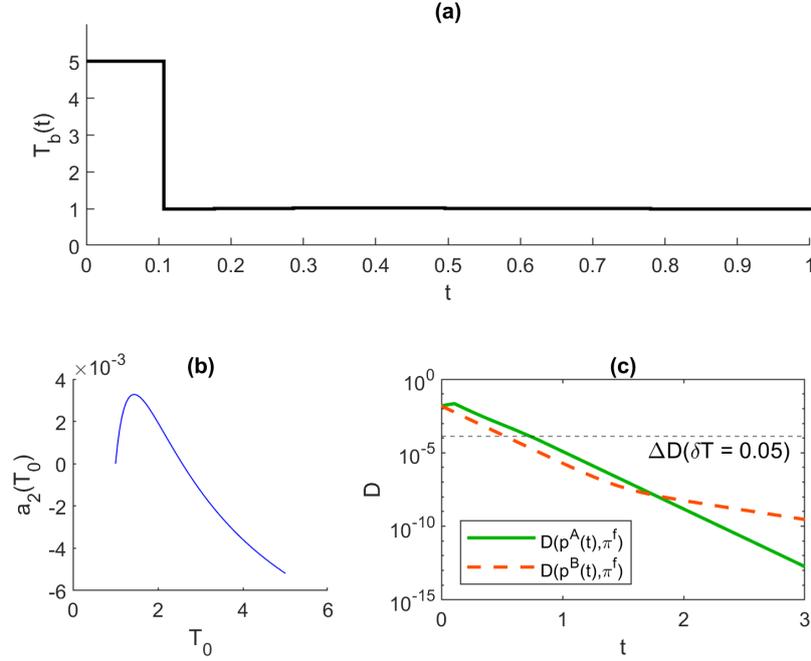


Abbildung 8: Optimierung an einem System, bei dem Vorheizen zu schnellerem Abkühlen führt. (a) optimiertes Temperaturprotokoll $T_b(t)$. (b) Entwicklungskoeffizient als Funktion der Anfangstemperatur T_0 . (c) KL-Divergenz zwischen den generierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(t)$ und der angestrebten Gleichgewichtsverteilung π^f . In grau ist die untere Schranke ΔD der KL-Divergenz dargestellt. KL-Divergenzen, die kleiner als diese untere Schranke sind, werden als verschwindend klein angesehen.

5 Annäherung an die Quasistatische Prozessführung

In den bisherigen Teilen wurden Systeme im Nichtgleichgewicht betrachtet. Da sich makroskopische Systeme aber meist durch quasistatische Prozesse beschreiben lassen, lohnt es sich zu betrachten, was Quasistationarität in diesem Kontext bedeutet und wie dies mit den vorigen Erkenntnissen zusammenhängt. Lässt sich vielleicht zeigen, dass die beschriebenen Nichtgleichgewichtseffekte bei größeren Systemen immer mehr zu vernachlässigen sind?

Wie zuvor, startet das System im Gleichgewicht $\pi^i = \pi(T_0)$ und soll zur Gleichgewichtsverteilung $\pi^f = \pi(T_{\max})$ relaxieren. Dabei befindet sich das System in einem Wärmebad der Temperatur $T_b(t)$. Es soll $T_b(t) \leq T_{\max}$ für alle Zeiten t gelten.

5.1 Eigenwerte der Ratenmatrix als Maß für Quasistationarität

Zu jedem Zeitpunkt t_m lassen sich die Eigenwerte $\lambda_\alpha(t_m) = \lambda_\alpha(T_b(t_m))$ der Ratenmatrix $\tilde{R}(t_m) = \tilde{R}(T_b(t_m))$ bestimmen. Die skalierte Ratenmatrix sei nun

$$\tilde{R}_{nm}(T_b(t)) := \frac{1}{\sqrt{\pi_n(T_b(t))}} R_{nm}(T_b(t)) \sqrt{\pi_m(T_b(t))}, \quad (52)$$

sodass die Matrix immer symmetrisch ist.

Würde die Temperatur für alle Zeiten $t \geq t_m$ konstant bleiben, dann würde der Eigenwert $\lambda_2(t_m)$ die Dynamik für große t bestimmen:

$$p(t) \sim \pi(T_b(t_m)) + e^{\lambda_2(t_m)(t-t_m)} a_2(t_m) u_2(t_m) \quad \text{für} \quad t \rightarrow \infty. \quad (53)$$

Somit stellt $\lambda_2(t)$ eine charakteristische Größe, bezüglich der Relaxationsgeschwindigkeit des Systems zur Zeit t dar. Erlaubt man nur Temperaturänderungen, welche

$$\frac{\dot{T}_b(t)}{A} \ll \lambda_2(t) \quad (54)$$

erfüllen, dann sollte die Temperaturänderung ausreichend langsam sein, sodass sich das System während der gesamten Prozessführung nahe bei der Gleichgewichtsverteilung $\pi(T_b(t))$ befindet. Deshalb kann der Prozess als näherungsweise quasistatisch angesehen werden. Es soll auch untersucht werden, ob der Parameter $A = T(t)$ oder $A = \Delta T = T_f - T_0$ sein soll.

Führt man einen Parameter $f \gg 1$ ein, so lässt sich die Ungleichung als Gleichung

schreiben:

$$f \frac{\dot{T}_b(t)}{A} = \lambda_2(t). \quad (55)$$

Die Funktion $fmincon$ wird verwendet, um ein Temperaturprotokoll zu finden, welches Gl. (55) erfüllt. Hierbei wird $f = 100$ gewählt. Abb. 9(a) zeigt zwei Temperaturprotokolle mit unterschiedlichen Werten für A . Abb. 9(b) zeigt die Entwicklung des Ensemblemittelwerts der Energie des Systems in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Hierbei wird nach der Boltzmannverteilung gemittelt und nach den Wahrscheinlichkeitsverteilungen, welche durch beide Protokolle erzeugt wurden. Während die Mittelwerte beider Protokolle anfangs stark abweichen, stimmen sie später gut überein. Für $f \rightarrow \infty$ würden beide Mittelwerte in die der Boltzmannverteilung übergehen.

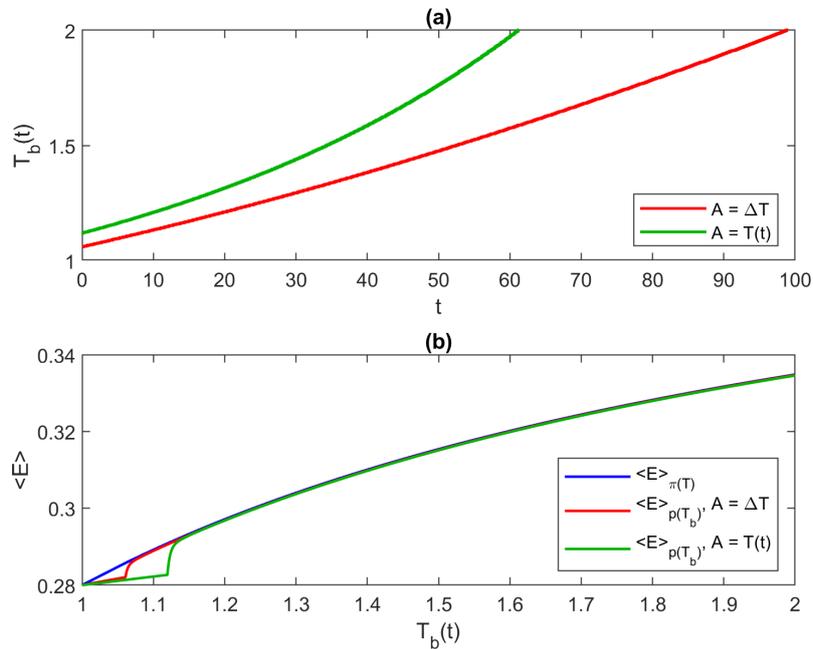


Abbildung 9: (a) zeigt zwei Temperaturprotokolle, welche die Bedingung (55) erfüllen. (b) zeigt den Ensemblemittelwert der Energie in Abhängigkeit von der Badtemperatur. In blau ist die mittlere Energie bei einer quasistatischen Prozessführung gezeigt. Die Dynamik, welche durch die beiden Temperaturprotokolle aus (a) generiert wird, führt zu einem leicht veränderten Verlauf der mittleren Energie.

5.2 Kullback-Leibler-Divergenz als Maß für Quasistationarität

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, kann bei der Wahl einer minimalen Temperaturdifferenz δT , eine untere Grenze $\Delta D(\delta T)$ bestimmt werden. KL-Divergenzen, welche kleiner als diese untere Grenze sind, werden als null angesehen.

Dies bietet eine Möglichkeit, um einen näherungsweise quasistatischen Prozess zu definieren. Hierbei ist ein näherungsweise quasistatischer Prozess ein Prozess, bei dem

$$D(p(t), \pi(T_b(t))) \leq \Delta D(\delta T) \quad \forall t. \quad (56)$$

Mit *fmincon* kann ein Temperaturprotokoll gefunden werden, für das

$$D(p(t), \pi(T_b(t))) = \Delta D(\delta T) \quad \forall t \quad (57)$$

gilt, wodurch gleichzeitig die Ungleichung (56) erfüllt wird. In Abb. 10 ist das resultierende Temperaturprotokoll und der daraus folgende Ensemblemittelwert der Systemenergie dargestellt. Der Abstand zwischen $\langle E \rangle_{\pi(T)}$ und dem generierten Mittelwert ist in Abb. 10(b) augenscheinlich konstant. In Abb. 9(b) 5.1 ist dies nicht der Fall.

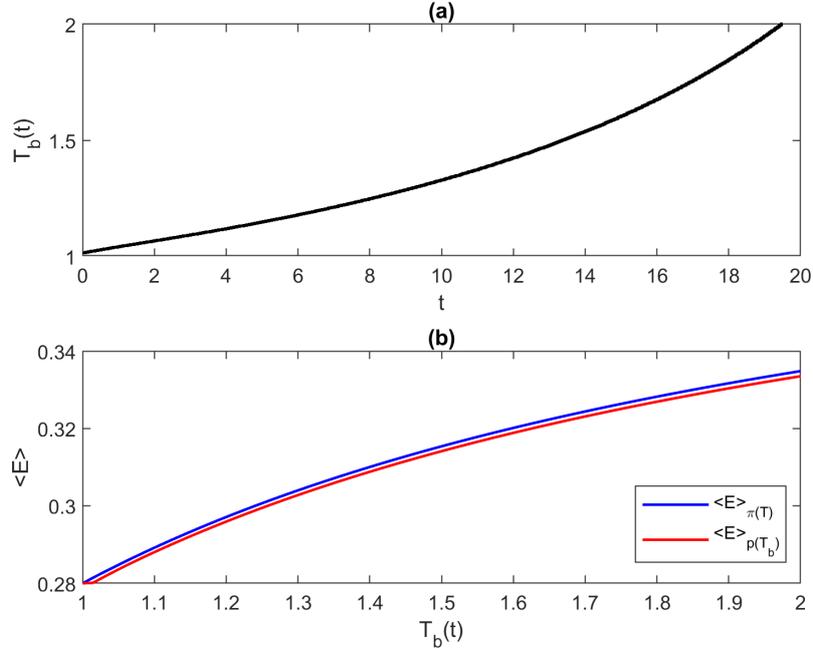


Abbildung 10: In (a) is das Temperaturprotokoll dargestellt, welches die Bedingung (56) mit $\delta T = 0,05$ erfüllt. (b) zeigt den Ensemblemittelwert der Energie in Abhängigkeit von der Badtemperatur. In blau ist die mittlere Energie bei einer quasistatischen Prozessführung gezeigt. Die Dynamik, welche durch das Temperaturprotokoll aus (a) generiert wird, führt zu einer gleichmäßigen Abweichung.

In Abb. 11 werden die genannten Möglichkeiten zur Erzeugung näherungsweise quasistatischer Prozesse miteinander verglichen. Hierfür wird die Abweichung $\Delta E = |\langle E \rangle_{p(T_b)} - \langle E \rangle_{\pi(T_b)}|$ betrachtet, denn der Ensemblemittelwert der Energie $\langle E \rangle_{p(T_b)}$ ist die einzige makroskopische Messgröße des Systems. Ein Prozess kann nur dann als näherungsweise quasistatisch angesehen werden, wenn er auch zu einem Ensemblemittelwert führt, der näherungsweise $\langle E \rangle_{\pi(T_b)}$ ist. Die Abweichung ΔE bei dem nach

Gl. (57) erzeugten Protokoll (grün) ist im Vergleich zu den nach Gl. (55) erzeugten Protokollen (rot und blau) eher konstant. Daher scheint Gl. (56) eine bessere Bedingung zur Erzeugung quasistatischer Prozesse zu sein. Zu beachten ist, dass die absolute Größe von ΔE irrelevant ist, da diese durch Variation von f bzw. δT geändert werden kann.

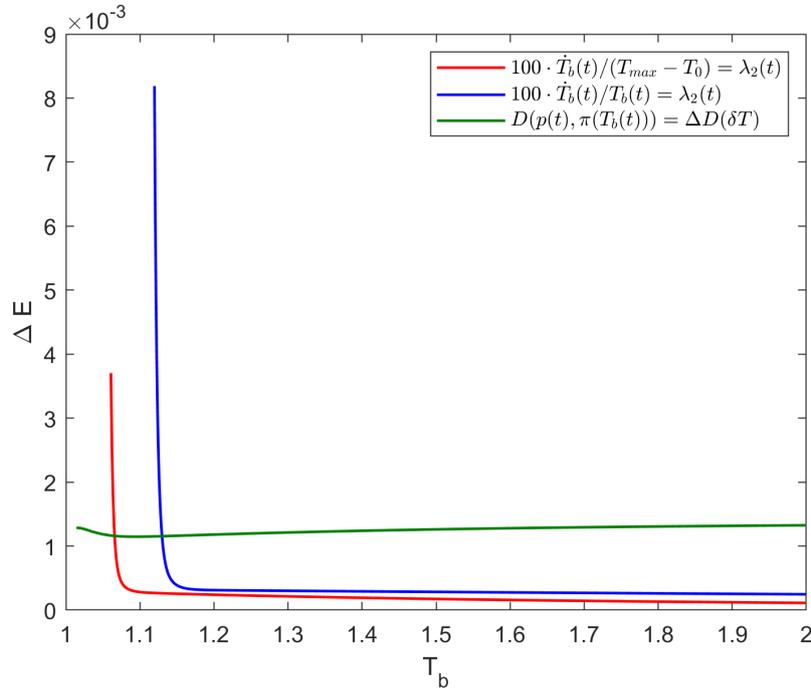


Abbildung 11: Abweichung ΔE zwischen dem Ensemblemittelwert der Boltzmannverteilung und der in Kapitel 5.1 und 5.2 generierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen.

5.3 Quasistationarität und der Mpemba-Effekt

Der Mpemba-Effekt und auch der Effekt, dass eine Vorkühlphase zu schnellerem Heizen führen kann, sind bei einer quasistatischen Prozessführung nicht möglich. Sie sind nur möglich, falls die Verteilung $p(t)$ die Boltzmannverteilung zur instantanen Badtemperatur verlassen kann.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen auf, wie anomales Heizen bzw. Kühlen in kleinen Systemen möglich ist. Da sich große Systeme der Beobachtung nach überwiegend quasistatisch verhalten, könnte man erwarten, dass diese Effekte für größere Systeme verschwinden. Daher ist die Frage interessant, welche Vorhersage das hier behandelte Modell bezüglich größerer Systeme macht. Sollte sich herausstellen, dass die Effekte des anomalen Heizens auch in größeren Systemen vorhergesagt werden, könnte man meinen, das Modell widerspräche der Realität. Sollten diese Effekte hingegen auch im Modell bei größeren Systemen verschwinden, dann spräche dies prinzipiell für

das Modell. Das würde aber auch heißen, dass diese Effekte nur in Systemen mit wenigen Zuständen zu erwarten sind und nicht als Erklärung des Mpemba-Effekts in Wasser dienen können.

Eine Möglichkeit zu zeigen, dass sich große Systeme quasistatisch verhalten, wäre es, Temperaturprotokolle $T_b^D(t)$ zu generieren, welche eine gewisse KL-Divergenz ΔD nicht unterschreiten und anschließend zu untersuchen, ob es zu jedem ΔD ein f_{\min} gibt, sodass gilt:

$$f_{\min} \frac{\dot{T}_b^D(t)}{A} \leq \lambda_2(t) \quad (58)$$

Anschließend könnte man untersuchen, wie sich f_{\min} für größer werdende Systeme verhält. Würde f_{\min} mit der Systemgröße N fallen, dann könnte man schließen, dass sich makroskopische Systeme quasistatisch verhalten. Die Schwierigkeit hierbei ist die Erzeugung der Systeme. Es könnten zufällig Energien und Barrieren gezogen werden, aus denen dann große Systeme gemacht werden. Jedoch hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung aus der die Energien und Barrieren gezogen werden Auswirkung auf das Ergebnis. Des weiteren bliebe die Frage der physikalischen Interpretation dieser Systeme offen.

Angenommen ein System ist in Kontakt mit der Badtemperatur $T_b(t)$. Würde die Temperatur wie in Kapitel 5.1 für alle Zeiten $t \geq t_m$ konstant bleiben, dann würde sich $p(t)$ für große Zeiten $t \rightarrow \infty$ asymptotisch entsprechend Gl. (53) entwickeln. Zu Gl. (27) analoge Überlegungen führen zu dem asymptotischen Verhalten der KL-Divergenz:

$$D(p(t), \pi(T_b)) \sim \begin{cases} \sum_{n=1}^N a_2(t_m) v_{2,n}(t_m) e^{\lambda_2(t_m)(t-t_m)} & \text{falls } \lambda_2(t_m) > \lambda_3(t_m) \\ \sum_{n=1}^N (a_2(t_m) v_{2,n}(t_m) + a_3(t_m) v_{3,n}(t_m)) e^{\lambda_2(t_m)(t-t_m)} & \text{falls } \lambda_2(t_m) = \lambda_3(t_m) \end{cases}, \quad (59)$$

Der Eigenwert $\lambda_2(t)$ stellt also auch für die KL-Divergenz eine charakteristische Größe dar. Asymptotisch gilt für $D(p(t), \pi(T_b))$ die gleiche Proportionalität in $\lambda_2(t_m)$ wie für $p(t)$ in Gl. (53). Es ist deshalb zu erwarten, dass sich der Zusammenhang zwischen ΔD und f , bei der Wahl eines hinreichend kleinen $\delta T > 0$, mit der Systemgröße N nicht ändert.

Es scheint erst einmal so, als würde das Modell der Erfahrung widersprechen. Im letzten Absatz von Kapitel 4.3.1 wurde die Zeitskala dt bei chemischen Reaktionen in Zusammenhang mit der Temperatur und der Energieskala gebracht (Gl. (43)).

Damit die Effekte des schnelleren Heizens durch Vorkühlen oder umgekehrt, im Kontext chemischer Reaktionen auf der Zeitskala der Alltagserfahrung (z.B. $dt = 0.1$ s) beobachtbar sind, müssten die Temperaturen von der Größenordnung

$$T = \frac{h}{k_B dt} \approx \frac{10^{-34}}{10^{-23} \cdot 10^{-1}} = 10^{-10} \text{ K} \quad (60)$$

sein. Wenn sich ein Modell nur bei extremen Temperaturen oder kurzen Zeiten abspielt, dann ist es nicht unerwartet, dass die Ergebnisse nicht den Alltagserfahrungen entsprechen. Es zeigt jedoch auch auf, dass die Ergebnisse bezüglich exponentiell schnellerem Heizen oder Kühlen für die Chemie eher von geringer Bedeutung sein sollten. Es bleibt noch offen Systeme zu finden, bei denen schnelleres Kühlen durch Vorheizen in vernünftigen Zeit- bzw. Temperaturskalen stattfinden. Abbildung 4 zeigt die zeitliche Entwicklung der KL-Divergenz zweier Systeme, die an ein Wärmebad konstanter Temperatur gekoppelt sind. Die Relaxation flacht noch im signifikanten ΔD -Bereich stark ab. Dies legt nahe, dass sich der Mpemba-Effekt noch eher auf größeren Zeitskalen realisieren lässt. Führt man die Berechnung der KL-Divergenz aus Abb. 4 für größere Zeiten fort, dann findet man, dass die Relaxationszeit der roten Kurve bei der Wahl von $\delta T = 0.044$ ungefähr $t_r \approx 10^4$ ist, was bei der betrachteten Zeitskala immer noch eine sehr kurze Zeit darstellt.

6 Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit wurden zunächst Ergebnisse aus [10] und [6] reproduziert. Zu diesen Ergebnissen gehört der Nachweis des Mpemba-Effektes in einem 3-Zustands-System (Kapitel 3) und der Nachweis, dass eine Vorkühlphase zu schnellerem Heizen führen kann (Kapitel 4).

Darüber hinaus wurde die Erreichbarkeit von Punkten im Wahrscheinlichkeitsraum diskutiert (Kapitel 4.4). In Kapitel 4.5 konnte im Umkehrschluss gezeigt werden, dass durch Vorheizen exponentiell schnelleres Kühlen erreicht werden kann. Da unter 4000 zufällig generierten Systemen lediglich zwei gefunden wurden, bei denen dies gelungen ist, ist zu erwarten, dass es sich hierbei eher um eine Rarität handelt. Kapitel 5 hat gezeigt, dass das betrachtete Modell Grenzen besitzt. Obwohl sich reale makroskopische Systeme im wesentlichen durch die Boltzmannverteilung beschreiben lassen, geben die Überlegungen aus Kapitel 5 keinen Grund zur Annahme, dass dies auch im betrachteten Modell so ist. Die Quasistationarität, und somit eine Entwicklung entlang der Boltzmannverteilung, lässt sich in diesem Modell zwar durch ein langsames Ändern der Temperatur $T_b(t)$ konstruieren, jedoch ist $T_b(t)$ dann nicht mehr als Badtemperatur, sondern als momentane Systemtemperatur zu interpretieren. Das plötzliche Eintauchen eines makroskopischen Systems in ein Wärmebad fester Temperatur lässt sich dann nicht mehr gut beschreiben. Die Betrachtung der Einheiten in Kapitel 5.3 hat gezeigt, dass nicht zu erwarten ist, die erwähnten Nichtgleichgewichtseffekte im Rahmen einer chemischen Anwendung zu beobachten. Es ist wahrscheinlich, dass der Mpemba-Effekt in Wasser auf andere Effekte, wie z.B. Konvektion, Gasgehalt oder Verdunstung zurückzuführen ist, hierbei fehlt es jedoch noch an einer Dichte von ausgefeilten Experimenten. Es bleibt also noch offen, Systeme zu finden, auf die sich das Gelernte anwenden lässt. Sollte so ein System gefunden werden, dann könnte dies zu einer Reihe von praktischen Anwendungen führen.

Die Analyse der Erreichbarkeit von Punkten im Wahrscheinlichkeitsraum (Kapitel 4.4) ließe sich vielleicht durch eingehendere Untersuchung ausarbeiten, sodass tiefere Einsichten über die Beschränkungen der Dynamik auf eine Untermenge des Wahrscheinlichkeitsraums errungen werden können. Perspektivisch könnte es interessant sein, die Betrachtungen aus Kapitel 5 bezüglich der Quasistationarität makroskopischer Systeme auszuweiten. Möglicherweise lässt sich doch ein Ausdruck finden, der zeigt, dass sich makroskopische Systeme meist entlang der Boltzmannverteilung zur instantanen Badtemperatur entwickeln.

Literatur

- [1] Yun-Ho Ahn, Hyery Kang, Dong-Yeun Koh, and Huen Lee. Experimental verifications of mpemba-like behaviors of clathrate hydrates. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(6):1903–1907, 2016.
- [2] Henry C. Burridge and Paul F. Linden. Questioning the mpemba effect: Hot water does not cool more quickly than cold. *Scientific reports*, 6:37665, 2016.
- [3] P. Chaddah, S. Dash, Kranti Kumar, and A. Banerjee. Overtaking while approaching equilibrium. *arXiv preprint arXiv:1011.3598*, 2010.
- [4] Henry Eyring. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2):107–115, 1935.
- [5] T. Filk and J. Honerkamp. *Statistical Physics: An Advanced Approach with Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [6] A. Gal and O. Raz. Precooling strategy allows exponentially faster heating. *Physical Review Letters*, 124(6):060602, 2020.
- [7] P. Alex Greaney, Giovanna Lani, Giancarlo Cicero, and Jeffrey C. Grossman. Mpemba-like behavior in carbon nanotube resonators. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(13):3907–3912, 2011.
- [8] Christian Kirches. *Fast numerical methods for mixed-integer nonlinear model-predictive control*. Springer, 2011.
- [9] Israel Klich, Oren Raz, Ori Hirschberg, and Marija Vucelja. Mpemba index and anomalous relaxation. *Physical Review X*, 9(2):021060, 2019.
- [10] Zhiyue Lu and Oren Raz. Nonequilibrium thermodynamics of the markovian mpemba effect and its inverse. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(20):5083–5088, 2017.
- [11] Erasto B. Mpemba and Denis G. Osborne. Cool? *Physics Education*, 4(3):172–175, 1969.

Danksagung:

Hiermit möchte ich allen Leuten danken, die mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglicht haben. Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Maaß, welcher mir mit seiner persönliche Betreuung und ausführlichen Beantwortung meiner Fragen einen tieferen Einblick in die Thematik ermöglicht hat. Auch bedanke ich mich bei Herrn Lips und der gesamten Arbeitsgruppe der Statistischen Physik, für die freundliche Aufnahme und ihre Bereitschaft sich meiner Fragen und Probleme anzunehmen. Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern und meiner Freundin Wero für ihre Unterstützung.

Anlage:

Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Bachelorarbeit

Name: Pablo Maier

Geburtsdatum: 06.02.1997

Matrikelnummer: 976421

Titel der Bachelorarbeit: Untersuchungen zum Markow'schen Mpemba-Effekt und verwandter Phänomene

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit¹ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Berlin, 17.10.2020
Ort, Datum

P. Maier
Unterschrift

¹Bei einer Gruppenarbeit gilt o. für den entsprechend gekennzeichneten Anteil der Arbeit.

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass diese Bachelorarbeit auf der Internetseite der Universität Osnabrück veröffentlicht wird.

Berlin, den 05.11.2020

Ort, Datum



Unterzeichner