English Summary:

2. Classical statistics in nonequilibrium

2.1 Master eq.: discrete state n (particle number)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p_n(t) = \sum_{\substack{m \\ \neq n}} \left[\underbrace{W_{nm} p_m(t)}_{\substack{n \leftarrow m \\ \text{gain}}} - \underbrace{W_{mn} p_n(t)}_{\substack{m \leftarrow n \\ \text{loss}}} \right]}$$

jump processes

Beispiel: Zerfallsprozess (radioaktiver Zerfall von $N(t)$ Atomen)

$$W_{nn'} = \gamma n' \delta_{n,n'-1}$$

γ Zerfallsrate ($n' \to n'-1$) (Wahrscheinl. pro Zeit)

$$\dot{p}_n = \sum_{n'} \left[\gamma n' \delta_{n,n'-1} p_{n'} - \gamma n \delta_{n',n-1} p_n \right]$$

$$= \gamma \left[\underbrace{(n+1) p_{n+1}}_{n \leftarrow n+1} - \underbrace{n p_n}_{n-1 \leftarrow n} \right]$$

Anf. bed. $p_n(0) = \delta_{n,n_0}$

Ableitung einer Ratengl. (Mittelwertgl. für $\langle N(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n(t)$)

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n = \gamma \sum_{n=0}^{\infty} \left[n \underbrace{(n+1)}_{\tilde{n}} p_{\underbrace{n+1}_{\tilde{n}}} - n^2 p_n \right]$$

Umsumm.

$$= \gamma \left[\sum_{\tilde{n}=\cancel{1}\,0}^{\infty} (\tilde{n}-1) \tilde{n} p_{\tilde{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n^2 p_n \right] = -\gamma \sum_{n=0}^{\infty} n p_n$$

weil $\tilde{n}=0$ keinen Beitrag gibt

$$\frac{d}{dt} \langle N(t) \rangle = -\gamma \langle N \rangle \quad \Rightarrow \langle N(t) \rangle = n_0 e^{-\gamma t}$$

(funktioniert nur für lineare Prozesse!)

Ein-Schritt-Prozesse (birth-death processes)

(z.B. Population; chem. Reaktion; Absorption/Emission eines Photons; Anregung/Relaxation eines Atoms; Generation/Rekombination eines Elektrons im Halbleiter)

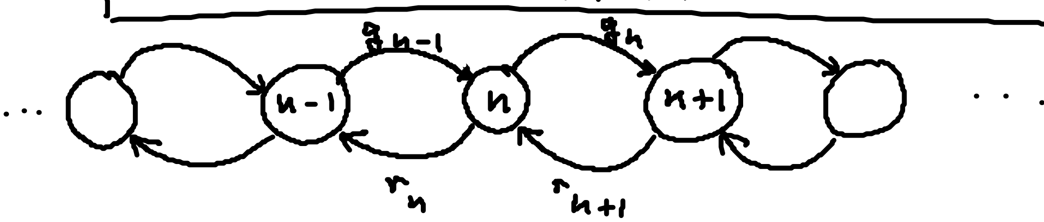
$$W_{nn'} = r_{n'}\,\delta_{n,n'-1} + g_{n'}\,\delta_{n,n'+1}$$

$n' \to n'-1$ (Rekomb.) $r_{n'}$ $\qquad$ $n' \to n'+1$ (Generation) $g_{n'}$

Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit (i.a. von n' abhängig!)

Mastergl.

$$\boxed{\dot{p}_n = r_{n+1} p_{n+1} + g_{n-1} p_{n-1} - (r_n + g_n) p_n}$$



Randeffekte $(n=0)$: $\quad \dot{p}_0 = r_1 p_1 - g_0 p_0$

Klassifikation:

(i) r_n, g_n = const. (unabh. v. n): random walk

(ii) r_n, g_n linear in n (z.B. Zerfallsprozess)

(iii) r_n, g_n nichtlinear in n (z.B. bimolekulare Rekombination, Auger-Prozesse)

Speziell (i) $r_n = 0$, $g_n = q$, $p_n(0) = \delta_{n,0}$ Poisson-Prozess

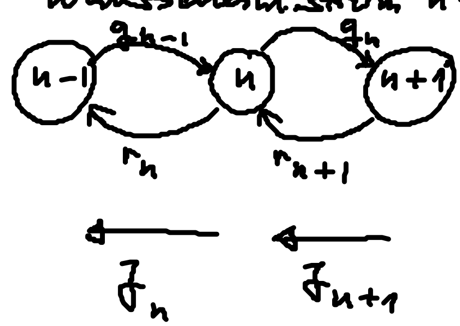
Mastergl. $\dot{p}_n = q(p_{n-1} - p_n)$ $(n \neq 0)$, Lösung $p_n(t) = \frac{(qt)^n}{n!} e^{-qt}$

Stationäre Lösung der Mastergl. p_n^*

(1) $\quad 0 = J_{n+1} - J_n \quad$ mit $J_n = r_n p_n^* - g_{n-1} p_{n-1}^*$

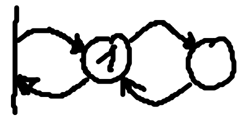
Einström- Ausström-
Wahrscheinl.strom in Zustand n
$n+1 \to n$ $\quad n \to n-1$

Wahrscheinl.strom $n \to n-1$



Randbed. bei $n=0$:

$r_0 = 0, \quad P_{n<0} = 0$



Gl. (1) aufsummiert: $\quad 0 \overset{!}{=} \sum_{n'=0}^{n-1} \left(J_{n'+1} - J_{n'} \right) = J_n - \underbrace{J_0}_{0 \text{ (Rand!)}}$

$$\Rightarrow J_n = 0 \qquad \Rightarrow p_n^* = \frac{g_{n-1}}{r_n} p_{n-1}^*$$

rekursiv:

$$\boxed{p_n^* = p_0^* \prod_{n'=1}^{n} \frac{g_{n'-1}}{r_{n'}}}$$

<u>Detaillierte Bilanz</u> (detailed balance): $\quad J_n = 0$

für jeden einzelnen Schritt

<u>Rategl.</u>

$$\frac{d}{dt}\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n = \sum_{n=0}^{\infty} n \left(r_{\underbrace{n+1}_{\tilde{n}}} p_{\underbrace{n+1}_{\tilde{n}}} - r_n p_n \right) + \sum_{n=0}^{\infty} n \left(g_{\underbrace{n-1}_{\tilde{n}}} p_{\underbrace{n-1}_{\tilde{n}}} - g_n p_n \right)$$

$$= \sum_{\tilde{n}=\cancel{1}}^{\infty} (\tilde{n}-1) r_{\tilde{n}} p_{\tilde{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n r_n p_n + \sum_{\tilde{n}=\cancel{-1}}^{\infty} (\tilde{n}+1) g_{\tilde{n}} p_{\tilde{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n g_n p_n$$

0, da $r_0 = 0$ $\qquad$ 0, da $\tilde{n}+1 = 0$ für $\tilde{n} = -1$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} g_n p_n - \sum_{n=0}^{\infty} r_n p_n$$

$$\boxed{\langle \dot N \rangle = \langle g_n \rangle - \langle r_n \rangle}$$

NB: Für nichtlineare Prozesse liefert dies keine geschlossene Gl. für Mittelwerte, weil $\langle N^2 \rangle \neq \langle N \rangle^2$, sondern Hierarchie für Momente $\frac{d}{dt}\langle N^k \rangle$

<u>Beispiel</u>: Chem. Reaktion $X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A$

$g_n = k_2 a$ X reagierende Spezies (Zufallsvar. $N(t)$)

$r_n = k_1 n$ A fest (Konzentration a)

Mastergl. $\dot p_n = k_2 a\, p_{n-1} + k_1 (n+1) p_{n+1} - (k_1 n + k_2 a) p_n$

Erzeugende Fkt. $G(s,t) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n p_n(t)$

für $p_n(t) = n! \left.\frac{\partial^n}{\partial s^n} G \right|_{s=0}$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} G(s,t) = k_2 a \Big[\sum_n s^n \underbrace{p_{n-1}}_{\tilde n} - \sum_n s^n p_n\Big] + k_1 \Big[\sum_n (n+1) s^n \underbrace{p_{n+1}}_{\tilde n} - \sum_n n s^n p_n\Big]$$

$$= k_2 a (s-1) \sum_n s^n p_n - k_1 (s-1) \underbrace{\sum_n n s^{n-1} p_n}_{\frac{\partial}{\partial s}\sum_n s^n p_n}$$

$$= k_2 a (s-1) G(s,t) - k_1 (s-1) \frac{\partial}{\partial s} G(s,t)$$

Mit $\phi(s,t) := G(s,t)\, e^{-\frac{k_2}{k_1} a s}$

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(s,t) = -k_1 (s-1) \frac{\partial}{\partial s} \phi(s,t)$$

mit $s - 1 = e^z$, $\phi(s,t) = \psi(z,t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(z,t) + k_1 \frac{\partial}{\partial z} \psi(z,t) = 0$$ Lös.: bel. Fkt. $F(k_1 t - z)$

Lösung: $\psi(z,t) = F[\exp(-k_1 t + z)]\, e^{-\frac{k_2}{k_1} a}$

$$= F\left[(s-1)e^{-k_1 t}\right] e^{-\frac{k_2}{k_1}a}$$

$$\Rightarrow G(s,t) = F\left[(s-1)e^{-k_1 t}\right] \exp\left[(s-1)\frac{k_2}{k_1}a\right]$$

Normierung : $G(1,t) = 1 \quad \Rightarrow F(0) = 1$

Anf. bed. $p_n(0) = \delta_{n,n_0} \quad \Rightarrow G(s,0) = s^{n_0} = F(s-1)\, e^{(s-1)\frac{k_2}{k_1}a}$

$$\Rightarrow G(s,t) = \exp\left[\frac{k_2}{k_1}a(s-1)(1-e^{-k_1 t})\right]\left(1+(s-1)e^{-k_1 t}\right)^{n_0}$$

$\Rightarrow p_n(t)$ durch Taylorentwicklung

Daraus

$$\langle N(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial s}G(s=1,t) = \frac{k_2}{k_1}a\left(1-e^{-k_1 t}\right) + n_0 e^{-k_1 t}$$

$$\langle N(t)^2\rangle \equiv \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial s^2}G(s=1,t)}_{\langle N(N-1)\rangle} + \langle N\rangle = \left(n_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_2}{k_1}a\right)\left(1-e^{-k_1 t}\right)$$

Hierarchie der Momentenglн.:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle N^k\rangle_f = k\left[k_2 a \langle N^{k-1}\rangle_f - k_1\langle N^k\rangle_f\right]} \qquad k=1,2,3,\dots$$

folgt aus $\left.\frac{\partial^k}{\partial s^k}G(s,t)\right|_{s=1} = \langle N^k\rangle_f \equiv \langle N(N-1)\dots(N-k+1)\rangle$ (factorial moment)