2. Klassische Statistik im Nichtgleichgewicht

2.1 Mastergleichung

Für Markov-Prozesse gilt die Chapman-Kolmogorov-Gl.

$$p(x,t''|x',t') = \int dz\, p(x,t''|z,t)\, p(z,t|x',t') \qquad (1)$$

$$t'' \geq t \geq t'$$

für Sprung-Prozesse:

$$W(x|z,t) := \lim_{\Delta t \to 0} \frac{p(x,t+\Delta t|z,t)}{\Delta t}$$

Übergangswahrscheinl. pro Zeiteinheit

- mache plausible Annahme für kleine Δt

$$p(x,t+\Delta t|z,t) = \underbrace{\delta(x-z)\Big[1 - \underbrace{\int dx_2\, W(x_2|z,t)}_{\substack{\text{Übergangsw.}\\ \text{pro Zeit von } z\\ \text{in irgendeinen Zust.}}}\Delta t\Big]}_{\substack{\text{Wahrsch., dass kein}\\ \text{Übergang stattfindet}\\ \text{im Intervall } [t,t+\Delta t]}} + \underbrace{W(x|z,t)}_{\substack{\text{Übergangsw.}\\ \text{pro Zeit}\\ z \to x}}\Delta t$$

Damit lässt sich aus (1) für differenzielle Zeitänderungen direkt die Mastergl. ableiten $t'' = t + \Delta t$:

$$p(x,t+\Delta t|x',t') = \int dz\, \delta(x-z)\Big[1 - \int dx_2\, W(x_2|z,t)\,\Delta t\Big]\, p(z,t|x',t')$$

$$+ \int dz\, W(x|z,t)\,\Delta t\, p(z,t|x',t')$$

$$= \Big[1 - \Delta t \int dx_2\, W(x_2|x,t)\Big]\, p(x,t|x',t') + \Delta t \int dz\, W(x|z,t)\, p(z,t|x',t')$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(x,t|x',t') &\equiv \lim_{\Delta t \to 0} \frac{p(x,t+\Delta t|x',t') - p(x,t|x',t')}{\Delta t} \\ &= \underbrace{\int dz\, W(x|z,t)\, p(z,t|x',t')}_{x \leftarrow z} - \underbrace{\int dz\, W(z|x,t)\, p(x,t|x',t')}_{z \leftarrow x} \end{aligned}}$$

Mastergleichung

Für diskrete Zustandsvariable $N(t)$ mit Realisierung $n \in \mathbb{N}$ (oder $n \in \mathbb{Z}$)

(z.B. Teilchenzahl bei chem. Reaktionen, Elektronenzahl beim Tunneln oder bei Rekombinations-Generations-Prozesse in Halbleitern)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(n,t|n',t') = \sum_m \left[W(n|m,t)\, p(m,t|n',t') - W(m|n,t)\, p(n,t|n',t') \right]}$$

Oder kurz: $p_n(t) := p(n,t|n',t')$ mit Anf. bed. $p_{n'}(t)$

$W_{nm} := W(n|m,t)$

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

NB: 1) oBdA $m \neq n$ in der Summe, da sich der Diagonalterm weghebt

2) $W_{nm} \geq 0$

$\sum_n W_{nm} = 1$, da entweder Übergang in anderen Zustand ($\neq m$) oder kein Übergang

$\Longrightarrow W_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} W_{nm}$ (Spaltensumme $=1$)

Def. stochast. Matrix

3) z.B. Berechnung von $W_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|H_1|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m)$ aus Fermi's golden Rule mit Störoperator H_1

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

$W_{nn'} = \gamma n' \delta_{n,n'-1}$ $\qquad \gamma$ Zerfallsrate ($n' \to n'-1$) (Wahrsch. pro Zeit)

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

$$= \gamma \left[\underbrace{(n+1) p_{n+1}}_{n \leftarrow n+1} - \underbrace{n p_n}_{n-1 \leftarrow n} \right] \qquad \text{Anf. bed. } p_n(0) = \delta_{n,n_0}$$

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

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

Umsumm.

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

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

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

(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)

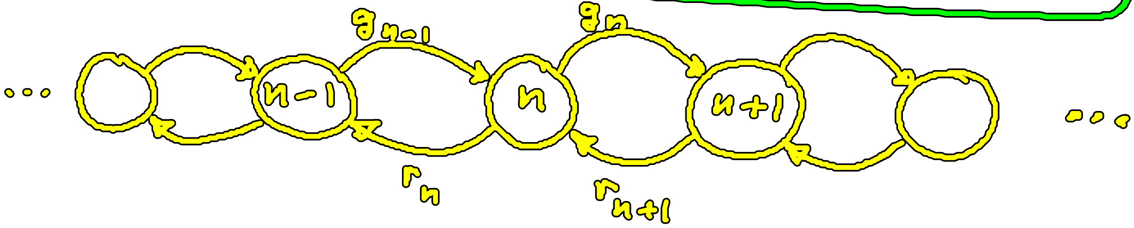
$$W_{nn'} = r_{n'}\,\delta_{n,n'-1} + g_{n'}\,\delta_{n,n'+1}$$

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

Übergangswahrscheinl. 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 ($n=0$): $\dot p_0 = r_1 p_1 - g_0 p_0$

Klassifikation:

(i) $r_n, g_n = \text{const.}$ (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**

Ü

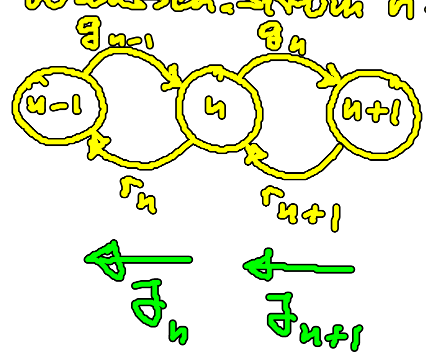
Mastergl. $\dot{p}_n = q(p_{n-1} - p_n)$ $(n \neq 0)$, Lösung $p_n(t) = \frac{(qn)^n}{n!} e^{-qt}$

Stationäre Lösung der Mastergl. p_n^*

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

Einstrom- Ausstrom-
Wahrscheinl. in Zustand n

Wahrsch.strom $n \to n-1$



Randbed. bei $n=0$:

$r_0 = 0$, $p_{n<0} = 0$

$\Rightarrow J_0 = 0$

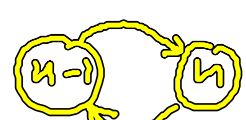
Gl.(1) aufsummiert: $0 \overset{!}{=} \sum_{n'=0}^{n-1} (J_{n'+1} - J_{n'}) = J_n - \underbrace{J_0}_{0}$ (Rand!)

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

rekursiv:

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

Detaillierte Bilanz : $J_n = 0$
(detailed balance) für jeden einzelnen Schritt



Ratengl.:

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

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

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

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

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

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 $\frac{d}{dt}\langle N^k\rangle$