

English Summary:

2. Classical statistics in nonequilibrium

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_{m \neq n} [W_{nm} P_m(t) - W_{mn} P_n(t)]$$

$n \leftarrow m$
gain

$n \leftarrow n$
loss

jump processes

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

$$W_{n n'} = \gamma n' \delta_{n, n'-1} \quad \gamma \text{ Zerfallrate } (n' \rightarrow n'-1) \\ (\text{Wahrscheinl. pro Zeit})$$

$$\dot{P}_n = \sum_{n'} [\gamma n' \delta_{n, n'-1} P_{n'} - \gamma n \delta_{n', n-1} P_n]$$

$$= \gamma [(n+1) P_{n+1} - n P_n] \quad \text{Auf. bed. } P_n(0) = \delta_{n, n_0}$$

$n \leftarrow n+1$

$n-1 \leftarrow n$

Ableitung einer Rategl. (Mittelwertf. für $\langle N(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(t)$)

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \dot{P}_n = \gamma \sum_{n=0}^{\infty} [\underbrace{n(n+1)}_{\tilde{n}} P_{n+1} - \underbrace{n^2}_{\tilde{n}} P_n]$$

$$\stackrel{\text{Umsumm.}}{=} \gamma \left[\sum_{\tilde{n}=1}^{\infty} (\tilde{n}-1) \tilde{n} P_{\tilde{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n \right] = -\gamma \sum_{n=0}^{\infty} n P_n$$

• 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)

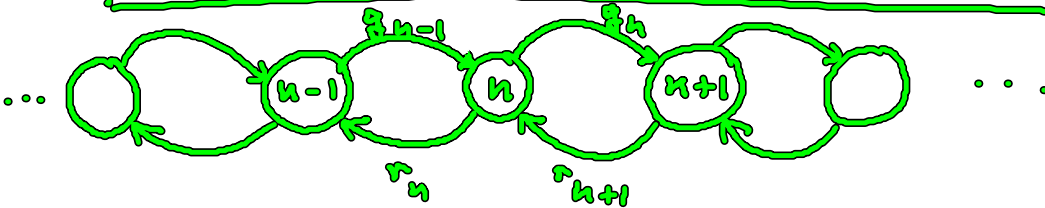
$$W_{nn'} = r_{n'} \delta_{n,n'-1} + g_{n'} \delta_{n,n'+1}$$

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

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

Mastergl.

$$\dot{P}_n = r_{n+1} P_{n+1} + g_{n-1} P_{n-1} - (r_n + g_n) P_n$$



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

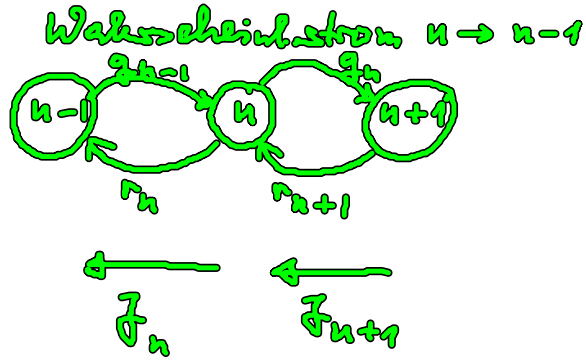
Speziell (i) $r_n=0, g_n=g, P_n(0) = \delta_{n,0}$ Poisson-Prozess

Mastergl. $\dot{P}_n = g(P_{n-1} - P_n)$, Lösung $P_n(t) = \frac{(gn)^n}{n!} e^{-gt}$
($n \neq 0$)

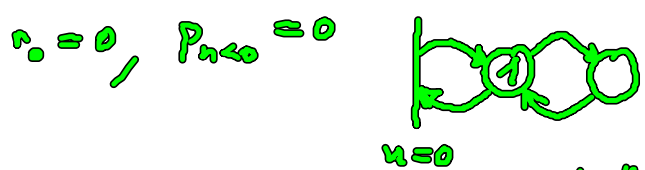
Stationäre Lösung der Mastergl P_n^*

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

Einsetzen - Ausströmen -
Wahrscheinlichkeitstrom in
Zustand n
 $n+1 \rightarrow n$ $n \rightarrow n-1$



Randbed. bei $n=0$:



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

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

rekursiv :

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

Detaillierte Bilanz
(detailed balance)



Rategl.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle N \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n = \sum_{n=0}^{\infty} n (r_{n+1} p_{n+1} - r_n p_n) + \sum_{n=0}^{\infty} n (g_{n-1} p_{n-1} - g_n p_n) \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) r_k p_k - \sum_{n=0}^{\infty} n r_n p_n + \sum_{k=1}^{\infty} (k+1) g_k p_k - \sum_{n=0}^{\infty} n g_n p_n \\ &\quad \begin{matrix} 0, \text{ da } r_0 = 0 \\ 0, \text{ da } k+1 = 0 \text{ für } k = -1 \end{matrix} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} g_n p_n - \sum_{n=0}^{\infty} r_n p_n \end{aligned}$$

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

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

Beispiel: Chem. Reaktion $X \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A$

$g_n = k_2 a$ 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. $G(s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n p_n(t)$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} G(s, t) &= k_2 a \left[\sum_n s^n p_{n-1} - \sum_n s^n p_n \right] + k_1 \left[\sum_n (n+1) s^n p_{n+1} - \sum_n n s^n p_n \right] \\ &= k_2 a (s-1) \sum_n s^n p_n - k_1 (s-1) \underbrace{\sum_n n s^{n-1} p_n}_{\frac{\partial}{\partial s} \sum_n s^n p_n} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\Rightarrow p_n(t)$ durch Taylorentwicklung

Daraus

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

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

Hierarchie der Momentengl.:

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

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)