

## BACHELORARBEIT

# Entropieproduktion und Onsagerkoeffizienten in Nichtgleichgewichtszuständen eines Hopping-Modells

---

Bachelorand: Arne Barth  
Matrikelnr.: 969908  
Fachbereich: Physik  
Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. P. Maaß  
Zweitprüfer: M. Sc. D. Lips  
Abgabedatum: 13.12.2019

---



## Abstract

In this bachelor thesis, entropy production and Onsager coefficients in stationary non-equilibrium states are investigated using a hopping model. For this purpose, a system is introduced which can exchange energy and particles with two reservoirs. The Onsager coefficients, which describe the change of energy and particle currents for small perturbations of thermodynamic forces, satisfy reciprocity relations in equilibrium. Results for the hopping model show that in the control parameter space of the two thermodynamic forces lines exist along which the Onsager reciprocity relations are valid also far away from equilibrium. By applying methods of stochastic thermodynamics, the entropy production is given as a function of the particle and energy fluxes as well as the thermodynamic forces. Possible connections of the violation of the reciprocity relations with the size of the entropy production are examined. In addition to analytical calculations based on the master equation, a Monte Carlo simulation of the system is implemented, which enables future investigation of more complex systems.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Entropieproduktion und Onsager-Koeffizienten in stationären Nichtgleichgewichtszuständen anhand eines Hopping-Modells untersucht. Hierzu wird ein System eingeführt, welches Energie und Teilchen mit zwei Reservoiren austauschen kann. Die Onsager-Koeffizienten, welche die Änderung von Energie- und Teilchenströmen bei kleinen Störungen thermodynamischer Kräfte beschreiben, erfüllen im Gleichgewicht Reziprozitätsrelationen. Ergebnisse für das Hopping-Modell zeigen, dass im Kontrollparameter-Raum der zwei thermodynamischen Kräfte Linien existieren, entlang derer die Onsagerschen Reziprozitätsrelationen auch fernab des Gleichgewichts gültig sind. Mit Methoden der stochastischen Thermodynamik wird die Entropieproduktion als Funktion des Teilchen- und Energieströme sowie der thermodynamischen Kräfte dargestellt. Darauf aufbauend werden mögliche Zusammenhänge der Verletzung der Reziprozitätsrelationen mit der Größe der Entropieproduktion untersucht. Zusätzlich zu analytischen Berechnungen auf Grundlage der Mastergleichung wird eine Monte-Carlo Simulation des Systems implementiert, welche die zukünftige Untersuchung von komplexeren Systemen ermöglicht.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Makroskopische Beschreibung der irreversiblen Thermodynamik</b>	<b>7</b>
2.1	Entropieproduktion . . . . .	7
2.2	Stationäre Zustände . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Stochastische Thermodynamik und mikroskopische Beschreibung</b>	<b>12</b>
3.1	Mastergleichung . . . . .	12
3.2	Forderung der Konsistenz mit Gleichgewichtsstatistik . . . . .	13
3.3	Energie-, Teilchen-, und Wärmeflüsse sowie Entropieproduktion . . . . .	14
3.4	Ströme bei Kopplung an zwei Reservoirire . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Berechnung der Onsager-Koeffizienten in einem Minimalmodell</b>	<b>19</b>
4.1	Minimalmodell . . . . .	19
4.2	Mastergleichungsansatz . . . . .	22
4.3	Berechnung der Onsager-Koeffizienten . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Monte-Carlo-Simulation des Minimalmodells</b>	<b>29</b>
5.1	First-Reaction-Time-Algorithmus . . . . .	29
5.2	Implementation des Algorithmus . . . . .	30
5.3	Simulationsergebnisse im Vergleich mit den analytischen Resultaten . . . . .	31
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>32</b>
	<b>Anhang A</b>	<b>35</b>
	<b>Anhang B</b>	<b>39</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Mit der Beschreibung von Kreisprozessen in Dampfmaschinen durch Sadi Carnot Anfang des 19. Jahrhunderts [1] wurde der Grundstein für die Thermodynamik gelegt. Diese Kreisprozesse wurden durch eine Abfolge mehrerer Gleichgewichtszustände approximiert. Dabei sind immer nur die Unterschiede der thermischen Größen von Anfangs- und Endzustand relevant. Es wird nicht beachtet, dass ein Übergang von einem Gleichgewichtszustand zum nächsten nur stattfinden kann, wenn sich das System vorher im Nichtgleichgewicht befindet. Die thermodynamischen Ströme spielen in vielen Ansätzen, die Nichtgleichgewichtsthermodynamik zu beschreiben eine zentrale Rolle. Sie repräsentieren die zeitliche Entwicklung der makroskopischen Größen wie Temperatur, Energie und Druck in einem System [2]. Lars Onsager benutzte einen allgemeinen, linearen Zusammenhang zwischen thermodynamischen Triebkräften und den resultierenden Strömen als Ansatz, die Thermodynamik nahe des Gleichgewichts zu verallgemeinern. Onsager bezog in seinen Ansatz mit ein, dass scheinbar unkorrelierte thermische Kräfte einen betrachteten Strom beeinflussen können [3]. Onsager konnte zeigen, dass die Matrix der Proportionalitätskonstanten zwischen Strömen und thermodynamischen Kräften nahe des Gleichgewichts symmetrisch und positiv semi-definit ist. Mit weiteren Arbeiten von Ilya Prigogine, Josef Meixner, Sybren Ruurds de Groot und Peter Mazur wurde eine erste Grundlage einer verallgemeinerten Beschreibung der Thermodynamik nahe des Gleichgewichts geschaffen [4, 5, 6, 7].

In der Thermodynamik ist das Gleichgewicht durch das Verschwinden aller Ströme, der Entropieproduktion und der Symmetrie der Onsager-Matrix ausgezeichnet. Ein primäres Ziel dieser Arbeit ist zu untersuchen, ob sich Zustände nahe des Gleichgewichts, in denen die Symmetrie der Onsager-Matrix gegeben ist, finden lassen und ob diese Zustände in einen Zusammenhang mit der Entropieproduktion gestellt werden können. Für die Untersuchung solcher Zustände nahe des Gleichgewichts wird ein Hopping-Modell minimaler Größe eingeführt, welches Energie und Teilchen mit zwei Reservoiren austauschen kann. Die Teilchen- und Energieströme sind dabei nicht stark miteinander gekoppelt (eng. „strong coupling“) [8]. Aufgrund der geringen Größe des Systems lassen sich die stattfindenden Prozesse auf mikroskopischer Ebene nachvollziehen. Das Minimalmodell eignet sich zudem für die Modellierung eines Quantenpunktes (eng. „quantum dot“) oder auch einer mikroskopischen

Carnot-Maschine [9, 10, 11]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, das Minimalmodell auf thermische Transporteigenschaften zu untersuchen. Zunächst wird in Kapitel 2 ein Einblick in die von Onsager und Prigogine geprägte Beschreibung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik gegeben, die Voraussetzung für das folgende Kapitel 3 ist. Dort werden charakteristische Größen wie Ströme und Entropieproduktion mit der Mastergleichung analytisch berechnet und in Kapitel 4 konkret auf das Minimalmodell angewendet. Um einen prinzipiellen Ablauf einer Monte-Carlo-Simulation für ein solches Modell vorzustellen, werden in Kapitel 5 die Ströme im Minimalmodell mit einer Monte-Carlo-Simulation berechnet und mit den zuvor analytisch berechneten Strömen verglichen.

## Kapitel 2

# Makroskopische Beschreibung der irreversiblen Thermodynamik

Im folgenden Kapitel werden grundlegende Aspekte der irreversiblen Thermodynamik dargestellt und die Unterschiede zur klassischen Thermodynamik deutlich gemacht. Ausgehend von der Zeitableitung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung zeigt sich, dass Systeme im Nichtgleichgewicht hauptsächlich dadurch charakterisiert sind, dass stationäre Ströme auftreten können und eine Zunahme der Gesamtentropie der Systeme und der Umgebung stattfindet. Die Beeinflussung mehrerer auftretender Ströme wird durch die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen beschrieben.

### 2.1 Entropieproduktion

In der klassischen Thermodynamik werden allgemeine Beziehungen zwischen makroskopischen Größen, die an einem reversiblen Prozess im Gleichgewicht beteiligt sind, durch die Gibbs'sche Fundamentalgleichung [2]

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.1)$$

hergestellt. Dabei ist  $T$  die Temperatur,  $S$  die Entropie,  $U$  die innere Energie,  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $\mu_i$  das chemische Potential und  $n_i$  die Stoffmenge des Stoffes  $i$ . Um eine zeitliche Dynamik zu erzeugen, wird zuerst die Annahme getätigt, dass die Prozessführung quasistatisch ist, also die makroskopischen Größen unabhängig vom Ort sind:

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} - \sum_i \mu_i \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.2)$$

In der Beschreibung der irreversiblen Thermodynamik wird damit das globale Gleichgewicht der klassischen Thermodynamik durch ein lokales Gleichgewicht ersetzt. Diesem liegt zugrunde, dass nicht die Gesamtheit des Systems Zustände des Gleichgewichts durchläuft,

sondern die Volumenelemente innerhalb des Systems [2]. In der irreversiblen Thermodynamik spielt die Änderung der Gesamtentropie von System und Umgebung  $dS_{\text{tot}}$  eine zentrale Rolle. Die Änderung der Gesamtentropie lässt sich in zwei Teile aufspalten [4]:

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{u}}. \quad (2.3)$$

Hierbei beschreibt  $dS$  die Änderung der Entropie innerhalb des Systems und  $d_{\text{u}}S$  den Entropieaustausch mit der Umgebung. Die zeitliche Änderung der Entropie wird als Entropieproduktion  $\dot{S}_{\text{tot}}$  bezeichnet. In einem abgeschlossenen Gesamtsystem gilt insbesondere nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, dass die Änderung der Gesamtentropie  $dS_{\text{tot}} = 0$  bei reversiblen Prozessen und  $dS_{\text{tot}} > 0$  für irreversible Prozesse im Nichtgleichgewicht. Die Entropieproduktion kann als Produkt von „thermodynamischen Kräften“  $X$  und „Strömen“  $J$ , also die zeitliche Ableitung makroskopischer Größen  $\alpha$  (z.B.  $U, V, n \dots$ ), dargestellt werden:

$$\dot{S}_{\text{tot}} = \frac{dS_{\text{tot}}}{dt} = \frac{dS_{\text{tot}}}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = JX \geq 0 \quad \text{mit } J = \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{und } X = \frac{dS_{\text{tot}}}{d\alpha}. \quad (2.4)$$

Phänomenologisch sind die Kräfte  $X$  die Ursache der Wirkung  $J$ , der Ströme. Da die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, kann die Entropieproduktion als Summe von Produkten der Ströme und Kräfte der  $m$  stattfindenden Einzelprozesse dargestellt werden:

$$\dot{S} = \sum_i \dot{S}_i = \sum_i J_i X_i \quad \text{mit } i = 1, \dots, m. \quad (2.5)$$

Bei Prozessen nahe des Gleichgewichts, also im linearen Bereich der irreversiblen Thermodynamik, kann eine einfache Proportionalität zwischen Strömen und Kräften angenommen [2]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{X}. \quad (2.6)$$

Die Proportionalitätskonstanten  $\mathbf{L}$  werden auch als phänomenologische, Transport- oder als Onsager-Koeffizienten bezeichnet. Sind die thermodynamischen Kräfte Null, ist nach den Gln. (2.5) und (2.6) auch die Entropieproduktion Null. Wirken also keine thermodynamischen Kräfte, so sind die resultierenden Ströme Null und das System ist somit im Gleichgewicht. Phänomenologisch zeigt sich, dass sich zu jedem auftretenden Strom nicht nur eine korrespondierende Kraft zuordnen lässt, sondern die Ströme von allen auftretenden Kräften beeinflusst werden. Gleichung (2.6) wird somit nach Onsager [3] zu:

$$J_i = \sum_{k=1}^m L_{ik} X_k \quad \text{mit } i = 1, \dots, m \quad (2.7)$$

umformuliert. Für thermodynamische Systeme, in denen mehrere Transportprozesse gleichzeitig stattfinden, konnte Onsager [3] allgemein beweisen, dass die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{L}$  nicht nur positiv semi-definit ist, sondern auch symmetrisch. Die sich aus der Symmetrie ergebende Gleichheit der Nichtdiagonalelemente,

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (2.8)$$

wird als Onsagersche Reziprozitätsbeziehung bezeichnet. Da die Koeffizientenmatrix positiv semidefinit ist, sind die Diagonalkoeffizienten  $L_{ii}$  ebenfalls immer positiv semi-definit. Um einen Beweis für die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung (2.8) kurz zu skizzieren wird ein System im Gleichgewicht betrachtet. Die makroskopischen, thermodynamischen Größen sind zeitlich gemittelte Größen, bei denen Schwankungen, Fluktuationen auftreten können. Fluktuationen bringen das System aus dem Gleichgewicht und erzeugen Kräfte, die das Gleichgewicht wiederherstellen. Es wird die Korrelation zwischen der Fluktuation  $\alpha_i(t)$  einer thermodynamischen Größe  $i$  zum Zeitpunkt  $t$  und der Fluktuation  $\alpha_j(t + \tau)$  einer thermodynamischen Größe  $j$  zum Zeitpunkt  $t + \tau$  betrachtet:

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t + \tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \alpha_i(t)\alpha_j(t + \tau) dt. \quad (2.9)$$

Wenn die zeitliche Richtung geändert wird, also  $t \rightarrow -t$ , ändert sich das Ergebnis von Gl. (2.9) nicht, da Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht dem Prinzip der Mikroreversibilität unterliegen und damit zeitumkehrinvariant sind. Es gilt also:

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t + \tau)}. \quad (2.10)$$

Subtrahiert man von beiden Seiten in Gl. (2.10)  $\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t)}$  und dividiert durch  $\tau$ , so erhält man:

$$\overline{\alpha_i(t) \left( \frac{\alpha_j(t + \tau) - \alpha_j(t)}{\tau} \right)} = \overline{\alpha_j(t) \left( \frac{\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)}{\tau} \right)}. \quad (2.11)$$

Im Limes  $\tau \rightarrow 0$  ergibt sich für die zeitlichen Ableitungen der Fluktuationen<sup>1</sup>:

$$\overline{\alpha_i(t)\dot{\alpha}_j(t)} = \overline{\alpha_j(t)\dot{\alpha}_i(t)}. \quad (2.12)$$

Nach Onsagers Regressionshypothese [12] zeigen mikroskopische thermische Fluktuationen im Gleichgewicht das gleiche Abklingverhalten, wie die der korrespondierenden makroskopischen Größe bei kleinen Störungen aus dem Gleichgewicht. Durch eine Fluktuation entstehen demnach thermodynamische Kräfte und Ströme, die das Gleichgewicht wiederherstellen. Daher entspricht die zeitliche Änderung einer Fluktuation der zeitlichen Änderung der korrespondierenden makroskopischen Größe. Für diesen Strom kann ein linearer Zusammenhang nach Gl. (2.7) angenommen werden:

$$\dot{\alpha}_i \equiv J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2.13)$$

Mit Gl. (2.12) ergibt sich:

$$\sum_k L_{jk} \overline{\alpha_i X_k} = \sum_k L_{ik} \overline{\alpha_j X_k}. \quad (2.14)$$

<sup>1</sup>Dabei ist zu beachten, dass der Limes nur korrekt ist, wenn die betrachteten Zeitskalen der Fluktuationen der makroskopischen Größen weitaus größer sind als die Zeit zwischen den mikroskopischen Übergängen, z.B. die mittleren Zeitdifferenzen zwischen Stößen von Teilchen.

Nach der Einsteinschen Fluktuationstheorie ist die Wahrscheinlichkeit  $W$  einen Zustand mit den Zustandsvariablen  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  in den Intervallen  $[\alpha_1, \alpha_1 + d\alpha_1], \dots, [\alpha_n, \alpha_n + d\alpha_n]$  gefunden werden kann durch

$$W d\alpha_1 \dots d\alpha_n = \frac{\exp\left(\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B}\right) d\alpha_1 \dots d\alpha_n}{\int \dots \int \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B}\right) d\alpha_1 \dots d\alpha_n} \quad (2.15)$$

gegeben, wobei  $\Delta S_{\text{tot}}$  die Abweichung der Entropie vom Gleichgewichtswert ist [13, 2, 7, 14]. Der Ausdruck im Nenner in Gl. (2.15) dient als Normierung der Verteilung. Der Mittelwert in Gl. (2.14) über die Wahrscheinlichkeitsverteilung in Gl. (2.15) lässt sich nach dem Ergodentheorem durch

$$\overline{\alpha_i X_k} \equiv \int \dots \int d\alpha_1 \dots d\alpha_n \alpha_i X_k W \quad (2.16)$$

berechnen. Mit der Gl. (2.15) und der Definition der thermodynamischen Kräfte in Gl. (2.4) ergibt sich für die Ableitung des Logarithmus der Wahrscheinlichkeit  $W$

$$k_B \frac{\partial \log W}{\partial \alpha_i} = \frac{k_B}{W} \frac{\partial W}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial \Delta S_{\text{tot}}}{\partial \alpha_i} = X_i. \quad (2.17)$$

Wird Gl. (2.17) in Gl. (2.16) eingesetzt und partiell über  $\alpha_k$  integriert, kann für den Mittelwert die Relation

$$\overline{\alpha_i X_k} = k_B \int \dots \int \alpha_i \frac{\partial \log W}{\partial \alpha_j} W d\alpha_1 \dots d\alpha_n \quad (2.18)$$

$$= k_B \int \dots \int \alpha_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots d\alpha_n \int \alpha_i \frac{\partial W}{\partial \alpha_k} d\alpha_k \quad (2.19)$$

$$= -k_B \delta_{ik} \int \dots \int W d\alpha_1 \dots d\alpha_n \quad (2.20)$$

gefunden werden [4]. Das Integral in Gl. (2.20) ist die Normierungsbedingung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in Gl. (2.15) und damit gleich Eins. Es ergibt sich für den Mittelwert (2.16)

$$\overline{\alpha_i X_k} = -k_B \delta_{ik}. \quad (2.21)$$

Mit Gl. (2.21) und Gl. (2.14) erhält man damit die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung (2.8)

$$L_{ji} = L_{ij}. \quad (2.22)$$

## 2.2 Stationäre Zustände

Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn keine thermodynamischen Kräfte wirken. In diesem Fall verschwinden die Entropieproduktion und jegliche Ströme. Ein makroskopischer Zustand, in dem die Ströme ungleich Null sind, aber zeitlich konstant, heißt stationärer Zustand oder auch Zustand des konstanten Nichtgleichgewichts. In diesem Fall gilt:

$$J_i \neq 0, \tag{2.23}$$

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} = 0. \tag{2.24}$$

Das in dieser Arbeit im Fokus stehende Hopping-System relaxiert bei konstanten thermodynamischen Kräften in einen solchen stationären Zustand, wie in Kapitel 3.1 gezeigt wird.

## Kapitel 3

# Stochastische Thermodynamik und mikroskopische Beschreibung

Kapitel 2. gibt einen Einblick in die irreversible Thermodynamik mit Hilfe der bekannten makroskopischen Größen. Im Gegensatz zu makroskopischen Systemen haben Fluktuationen auf mikroskopischer Ebene einen relevanten Einfluss auf die thermodynamischen Größen im System. Systeme im Nichtgleichgewicht können nicht ohne weiteres durch die Ensembletheorien auf mikroskopischer Ebene beschrieben werden. Eine andere Möglichkeit ist, die auftretenden Ströme durch Markov-Prozesse zu berechnen. Hierbei hängt ein Übergang von einem Mikrozustand zum nächsten nicht davon ab, wie der vorherige Zustand erreicht worden ist. Es soll im folgenden Kapitel zunächst ein allgemeiner Überblick über die stochastische Beschreibung solcher Systeme gegeben werden, um dann die Ströme und Onsager-Koeffizienten in einem System, welches an zwei Reservoire gekoppelt ist, explizit zu berechnen.

### 3.1 Mastergleichung

Um die zeitliche Entwicklung eines mikroskopischen Systems mathematisch einfach darzustellen, werden die Zustände des Systems in der Dirac-Notation dargestellt. Das System bestehe aus diskreten Basiszuständen  $|m\rangle$ . Die Basisvektoren  $|m\rangle$  seien orthonormal zueinander,

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad (3.1)$$

und bilden somit eine Orthonormalbasis. Ein Systemzustand ist mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten  $p_m(t)$  der Basiszustände  $|m\rangle$  durch

$$|p(t)\rangle = \sum_m p_m(t) |m\rangle \quad (3.2)$$

gegeben. Bei einer Abfolge von Markov-Prozessen sind die Übergänge von einem zum nächsten Zustand nicht davon abhängig, wie der Startzustand erreicht worden ist. Die System-

zustände erfüllen damit die Mastergleichung [15]:

$$\frac{\partial}{\partial t}|p(t)\rangle = \mathbf{W}|p(t)\rangle. \quad (3.3)$$

Dabei ist  $\mathbf{W}$  die Übergangsmatrix und besitzt die Eigenschaft, dass die Summe aller Elemente der Spalten Null ergibt und alle Eigenwerte kleiner oder gleich 1 sind. Eine Übergangsmatrix wird auch stochastische Matrix genannt [16]. Die Besetzungswahrscheinlichkeit nach  $N$  infinitesimalen Änderungen in der Zeit  $\Delta t$  ergibt sich aus der Mastergleichung (3.3):

$$|p(t + N\Delta t)\rangle = (1 + \mathbf{W}\Delta t)^N |p(t)\rangle. \quad (3.4)$$

Im Limes mit  $N \rightarrow \infty$  und  $\Delta t \rightarrow 0$  mit  $\tau = N\Delta t = \text{const.}$  ergibt sich:

$$|p(t + \tau)\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\mathbf{W}\tau}{N}\right)^N |p(t)\rangle \quad (3.5)$$

$$= e^{\mathbf{W}\tau} |p(t)\rangle \quad (3.6)$$

Der Operator  $U(\tau) = e^{\mathbf{W}\tau}$  wird als Zeitentwicklungsoperator bezeichnet. Wenn ein rechtsseitiger Eigenvektor  $|p^{st}(t)\rangle$  der Übergangsratenmatrix  $\mathbf{W}$  zum Eigenwert 0 existiert, also

$$\mathbf{W}|p^{st}(t)\rangle = 0 \quad (3.7)$$

gilt, dann ändern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten nach Gleichung (3.6) zeitlich nicht mehr:

$$|p^{st}(t)\rangle = |p^{st}(t + \tau)\rangle. \quad (3.8)$$

Man spricht hier von der stationären Verteilung  $|p^{st}(t)\rangle = |p^{st}\rangle$ .

## 3.2 Forderung der Konsistenz mit Gleichgewichtsstatistik

Im Spezialfall, dass sich das System im Gleichgewichtszustand befindet, sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten durch die Ensembletheorie gegeben. Das System sei an ein Teilchenreservoir mit der Temperatur  $T^{(\nu)}$  und dem chemischen Potential  $\mu^{(\nu)}$  gekoppelt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Basiszustände ergeben sich nach

$$p_m^{eq,\nu} = \frac{1}{Z(\mu^{(\nu)}, T^{(\nu)})} \exp \left[ -\beta^{(\nu)} (\epsilon_m - \mu^{(\nu)} n_m) \right] \quad (3.9)$$

mit der Zustandssumme

$$Z(\mu^{(\nu)}, T^{(\nu)}) = \sum_m \exp \left[ -\beta^{(\nu)} (\epsilon_m - \mu^{(\nu)} n_m) \right]. \quad (3.10)$$

Dabei ist  $\beta^{(\nu)} = \frac{1}{k_B T^{(\nu)}}$ . Eine wesentliche Annahme ist, dass das System im Gleichgewicht dem von Ludwig Boltzmann eingeführten „Prinzip des detaillierten Gleichgewichts“ (eng.

„Detailed Balance“ [17] unterliegt, also dass die Wahrscheinlichkeit eines Systems vom Zustand  $m'$  in den Zustand  $m$  überzugehen, gleich der Wahrscheinlichkeit des Übergangs von  $m$  zu  $m'$  ist,

$$U_{m,m'}(\tau)p_{m'}^{eq} = U_{m',m}(\tau)p_m^{eq}, \quad (3.11)$$

wobei  $U_{m,m'}(\tau) = \langle m|U(\tau)|m' \rangle$ . Mit dem „Prinzip des detaillierten Gleichgewichts“ lässt sich unter anderem zeigen, dass thermodynamische Systeme im Gleichgewicht zeitumkehrinvariant sind.

### 3.3 Energie-, Teilchen-, und Wärmeflüsse sowie Entropieproduktion

Die Mastergleichung (3.3) kann in Komponentenschreibweise dargestellt werden:

$$\dot{p}_m = \sum_{m'} (w_{m,m'}p_{m'} - w_{m',m}p_m) \quad (3.12)$$

$$= \sum_{m'} \left[ w_{m,m'} - \left( \sum_{m''} w_{m'',m} \right) \delta_{m,m'} \right] p_{m'} \quad (3.13)$$

$$= \sum_{m'} W_{m,m'} p_{m'} \quad (3.14)$$

mit

$$W_{m,m'} = \langle m|\mathbf{W}|m' \rangle. \quad (3.15)$$

Dabei sind  $w_{m,m'}$  die Übergangsraten, die Wahrscheinlichkeit pro Zeit, um vom Zustand  $m'$  in den Zustand  $m$  überzugehen. Für die Raten gilt  $w_{m,m'} \geq 0$ . Der mittlere Strom vom Zustand  $m'$  zu  $m$ ,

$$J_{m,m'} = w_{m,m'}p_{m'} - w_{m',m}p_m, \quad (3.16)$$

entspricht der mittleren Anzahl an Übergängen von  $m'$  zu  $m$ . Die Mastergleichung (3.12) kann damit auch in der Form

$$\dot{p}_m = \sum_{m'} J_{m,m'} \quad (3.17)$$

geschrieben werden. Gleichung (3.17) sagt aus, dass die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeit im Zustand  $m$  zu sein, der Summe der Nettoströme von  $m'$  zu  $m$  entspricht. Bei einer stationären Zustandsverteilung ändern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten nicht mehr. Nach Gl. (3.7) muss also gelten:

$$\dot{p}_m^{st} = \sum_{m'} (w_{m,m'}p_{m'}^{st} - w_{m',m}p_m^{st}) = 0. \quad (3.18)$$

Betrachtet werde nun ein System, welches an mehrere Reservoir  $\nu$  gekoppelt ist. Die Reservoirs sollen jeweils die Temperaturen  $T^{(\nu)}$  und die chemischen Potentiale  $\mu^{(\nu)}$  haben. Die Reservoirs sind dadurch charakterisiert, dass sie sich immer im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Übergangsratenmatrix  $\mathbf{W}$  setze sich additiv aus den Übergangsraten der einzelnen Reservoirs zusammen:

$$\mathbf{W} = \sum_{\nu} \mathbf{W}^{(\nu)}. \quad (3.19)$$

Die Gesamtenergie  $E$  und die Gesamtteilchenzahl  $N$  des Systems sind durch

$$E = \sum_m \epsilon_m p_m, \quad (3.20)$$

$$N = \sum_m n_m p_m \quad (3.21)$$

gegeben. Bei einem Übergang von  $m'$  zu  $m$  ergibt sich die Differenzenergie  $\epsilon_{m,m'}$  und die Teilchenzahldifferenz  $n_{m,m'}$  nach:

$$\epsilon_{m,m'} = \epsilon_m - \epsilon_{m'}, \quad (3.22)$$

$$n_{m,m'} = n_m - n_{m'}. \quad (3.23)$$

Die in das System übertragene Wärme vom Reservoir  $\nu$  ergibt sich in Übereinstimmung mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik nach Abzug der geleisteten chemischen Arbeit von der Differenzenergie bei einem durch die Kopplung an das Reservoir  $\nu$  ausgelösten Übergang von  $m'$  nach  $m$ :

$$q_{m,m'}^{(\nu)} = \epsilon_{m,m'} - \mu^{(\nu)} n_{m,m'}. \quad (3.24)$$

Mit

$$J_{m,m'}^{(\nu)} = w_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'} - w_{m',m}^{(\nu)} p_m, \quad (3.25)$$

können der Energie-, Teilchen- und Wärmestrom vom Reservoir  $\nu$  in das System durch

$$\dot{E}^{(\nu)} = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} \epsilon_{m,m'} J_{m,m'}^{(\nu)}, \quad (3.26)$$

$$\dot{N}^{(\nu)} = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} n_{m,m'} J_{m,m'}^{(\nu)}, \quad (3.27)$$

$$\dot{Q}^{(\nu)} = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} q_{m,m'}^{(\nu)} J_{m,m'}^{(\nu)}. \quad (3.28)$$

ausgedrückt werden. Die Entropie des Systems ist durch die Shannon-Gibbs-Entropie [18] gegeben:

$$S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m. \quad (3.29)$$

Die sich aus Gl. (3.29) ergebende Entropieproduktion in einem stationären Zustand lässt sich mit Gl. (3.12) in zwei Teile separieren [15]:

$$\dot{S} = -k_B \sum_m \frac{d}{dt} (p_m \ln p_m) \quad (3.30)$$

$$= -k_B \sum_m (\dot{p}_m \ln p_m + \dot{p}_m) \quad (3.31)$$

$$= -k_B \sum_m (\dot{p}_m \ln p_m) - k_B \frac{d}{dt} \sum_m p_m \quad (3.32)$$

$$= -k_B \sum_{m,m',\nu} W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'} \ln p_m \quad (3.33)$$

$$= k_B \sum_{m,m',\nu} W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'} \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m',m}^{(\nu)} p_m} + k_B \sum_{m,m',\nu} W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'} \ln \frac{W_{m',m}^{(\nu)}}{W_{m,m'}^{(\nu)}}. \quad (3.34)$$

Beide Teile in Gl. (3.35) lassen sich durch die Ströme in Gl. (3.25) ausdrücken:

$$\dot{S} = k_B \frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m',m}^{(\nu)} p_m} + k_B \frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} \ln \frac{W_{m',m}^{(\nu)}}{W_{m,m'}^{(\nu)}}. \quad (3.35)$$

Die sich aus dem „Prinzip des detaillierten Gleichgewichts“ ergebende Relation (3.11) wird in Komponentenschreibweise zu

$$W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}^{eq,\nu} = W_{m',m}^{(\nu)} p_m^{eq,\nu} \quad (3.36)$$

Mit Gl. (3.36) und den Besetzungswahrscheinlichkeiten im Gleichgewicht gemäß Gl. (3.9) zeigt sich, dass der Logarithmus des Verhältnisses der Übergangsraten im zweiten Teil in Gl. (3.35) die übertragene Wärme vom Reservoir  $\nu$  in das System multipliziert mit  $\beta^{(\nu)}$  ist:

$$\ln \frac{W_{m',m}^{(\nu)}}{W_{m,m'}^{(\nu)}} = \ln \frac{p_{m'}^{eq,\nu}}{p_m^{eq,\nu}} = \beta^{(\nu)} (\varepsilon_{m,m'} - \mu^{(\nu)} n_{m,m'}) = \beta^{(\nu)} q_{m,m'}^{(\nu)}. \quad (3.37)$$

Mit Gl. (3.28) zeigt sich, dass der zweite Teil in Gl. (3.35) dem Gesamtwärmestrom vom Reservoir  $\nu$  in das System, geteilt durch die Temperatur  $T^{(\nu)}$ , entspricht und sich somit wie in der makroskopischen Beschreibung der Thermodynamik in Kapitel 2 als Entropieaustausch mit der Umgebung interpretieren lässt. Der zweite Teil wird somit zu:

$$k_B \frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} \ln \frac{W_{m',m}^{(\nu)}}{W_{m,m'}^{(\nu)}} = \sum_{\nu} \frac{\dot{Q}^{(\nu)}}{T^{(\nu)}} = -\frac{d_u S}{dt}. \quad (3.38)$$

Der erste Teil in Gl. (3.35) nimmt damit die Rolle der totalen Entropieproduktion ein:

$$k_B \frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m',m}^{(\nu)} p_m} = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} X_{m,m'}^{(\nu)} = \frac{d_{tot} S}{dt}. \quad (3.39)$$

Dabei kann der Logarithmus des Verhältnisses im ersten Teil von Gl. (3.35) somit als thermodynamische Kraft auf mikroskopischer Ebene interpretiert werden:

$$X_{m,m'}^{(\nu)} = k_B \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m',m}^{(\nu)} p_m}. \quad (3.40)$$

Analog zur makroskopischen Beschreibung der irreversiblen Thermodynamik lässt sich also die Entropieproduktion auch auf einer mikroskopischen Ebene in einen inneren und einen äußeren Teil separieren:

$$\dot{S} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{m,m',\nu} J_{m,m'}^{(\nu)} X_{m,m'}^{(\nu)}}_{\dot{S}_{\text{tot}}} + \underbrace{\sum_{\nu} \frac{\dot{Q}^{(\nu)}}{T^{(\nu)}}}_{-\dot{S}_{\text{u}}} = \dot{S}_{\text{tot}} - \dot{S}_{\text{u}}. \quad (3.41)$$

### 3.4 Ströme bei Kopplung an zwei Reservoirire

In einem System, das an zwei Reservoirire mit den Temperaturen  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  und den chemischen Potentialen  $\mu^{(1)}$ ,  $\mu^{(2)}$  gekoppelt ist, ergeben sich im Allgemeinen ein Teilchenstrom  $J_N$  und ein Energiestrom  $J_E$ , wenn die Temperaturen und chemischen Potentiale der beiden Reservoirire ungleich sind. Aufgrund der Energie- und Teilchenzahlerhaltung gilt für die Ströme im stationären Zustand [15]:

$$J_N = \dot{N}^{(1)} = -\dot{N}^{(2)}, \quad (3.42)$$

$$J_E = \dot{E}^{(1)} = \dot{Q}^{(1)} + \mu^{(1)} \dot{N}^{(1)} = -\dot{E}^{(2)}. \quad (3.43)$$

Da die Entropieproduktion im System gleich Null ist,

$$\dot{S} = \dot{S}_{\text{tot}} - \dot{S}_{\text{u}} = 0, \quad (3.44)$$

ergibt sich die totale Entropieproduktion nach Gl. (3.43):

$$\dot{S}_{\text{tot}} = \dot{S}_{\text{u}} \quad (3.45)$$

$$= -\frac{\dot{Q}^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\dot{Q}^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (3.46)$$

$$= -\frac{J_E - \mu^{(1)} J_N}{T^{(1)}} - \frac{-J_E + \mu^{(2)} J_N}{T^{(2)}} \quad (3.47)$$

$$= J_E \underbrace{\left( \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right)}_{X_E} + J_N \underbrace{\left( \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \right)}_{X_N} \geq 0. \quad (3.48)$$

Mit der Identifikation der thermodynamischen Kräfte in Gl. (3.48),

$$X_N = \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}, \quad (3.49)$$

$$X_E = \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}, \quad (3.50)$$

ergibt sich der Ausdruck

$$\dot{S}_{\text{tot}} = J_E X_E + J_N X_N \geq 0 \quad (3.51)$$

für die totale Entropieproduktion. Bei kleinen Störungen aus einem Referenzzustand ergeben sich die im System auftretenden Ströme nach

$$J_N = L_{NN} X_N + L_{NE} X_E, \quad (3.52)$$

$$J_E = L_{EN} X_N + L_{EE} X_E. \quad (3.53)$$

Die Onsager-Koeffizienten ergeben sich durch Ableiten der Ströme nach den thermodynamischen Kräften:

$$L_{NE} = \frac{\partial J_N}{\partial X_E}, \quad (3.54)$$

$$L_{NN} = \frac{\partial J_N}{\partial X_N}, \quad (3.55)$$

$$L_{EN} = \frac{\partial J_E}{\partial X_N}, \quad (3.56)$$

$$L_{EE} = \frac{\partial J_E}{\partial X_E}. \quad (3.57)$$

Im Fall, dass der Referenzzustand der Gleichgewichtszustand ist, gilt die zuvor gezeigte Onsagersche Reziprozitätsbeziehung

$$L_{NE} = L_{EN}. \quad (3.58)$$

## Kapitel 4

# Berechnung der Onsager-Koeffizienten in einem Minimalmodell

Um Kreuzeffekte zwischen Strömen in stationären Nichtgleichgewichtszuständen untersuchen zu können, müssen Systeme betrachtet werden in denen mindestens zwei Quantitäten, z.B. Teilchenzahl und Energie, von einem Reservoir zu einem anderen transportiert werden können. Im folgenden Kapitel sollen Teilchenstrom und Energiestrom in einem System minimaler Größe untersucht werden, ohne das sog. „strong-coupling“ vorliegt.

### 4.1 Minimalmodell

Das betrachtete System kann insgesamt drei verschiedene Zustände annehmen und ist dabei an zwei Reservoirs gekoppelt. Durch die geringe Anzahl an Zuständen können die stattfindenden Prozesse im Nichtgleichgewicht durch Betrachtung der Einzelübergänge der Teilchen nachvollzogen werden. Dies bietet einen Vorteil gegenüber großen Systemen mit einer großen Anzahl an Zuständen, in denen Zusammenhänge zwischen den auftretenden Strömen nicht ohne Weiteres auf mikroskopischer Ebene nachvollzogen werden können. Das System wurde dabei so konstruiert, dass der Energiestrom nicht direkt proportional zum Teilchenstrom ist, also ohne das sog. „strong-coupling“ auftritt, wie sich im Folgenden zeigen wird.

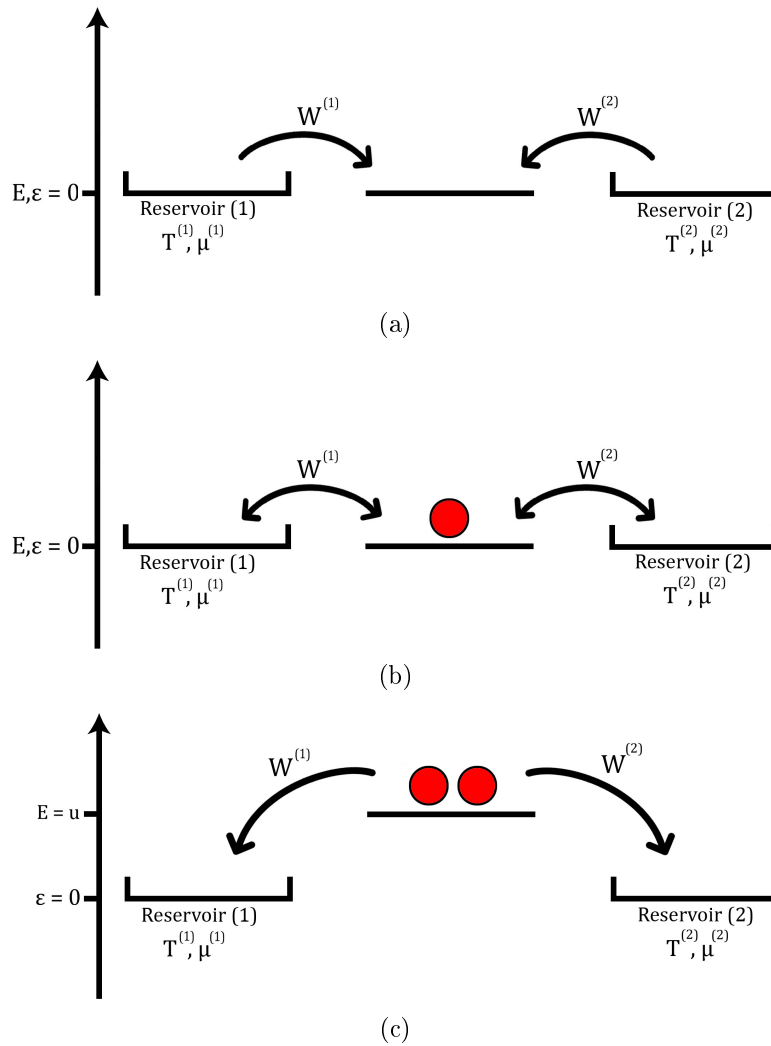


Abbildung 4.1: Illustration des Minimalmodells. Das linke Reservoir hat die Temperatur  $T^{(1)}$  und das chemische Potential  $\mu^{(1)}$ . Das rechte Reservoir hat die Temperatur  $T^{(2)}$  und das chemische Potential  $\mu^{(2)}$ . In (a) ist das System im Zustand 0 gezeigt. Es können nur Teilchen aus den Reservoirs auf den Platz mit der Energie  $\epsilon$  übergehen. In (b) ist das System im Zustand 1 gezeigt. Es ist bereits ein Teilchen im System vorhanden. Das Teilchen kann entweder zurück in die Reservoirs übergehen oder ein neues Teilchen kann in das System übergehen. In (c) ist das System im Zustand 2 gezeigt. Es sind zwei Teilchen im System. Der Platz ist jetzt zweifach besetzt. Die Gesamtenergie wird um die Wechselwirkungsenergie  $u$  ergänzt. Es kann ein Teilchen in eines der beiden Reservoirs übergehen.

Das in Abb. (4.1) illustrierte System beinhaltet einen von Teilchen besetzbaren Platz mit der Energie  $\varepsilon$ . Das System ist an zwei Reservoirs mit den Temperaturen  $T^{(1)}$  und  $T^{(2)}$  und den chemischen Potentialen  $\mu^{(1)}$  und  $\mu^{(2)}$  gekoppelt und kann Teilchen und Energie mit ihnen austauschen. Insgesamt können drei unterschiedliche Zustände eingenommen werden:

- Zustand 0: Der Platz ist unbesetzt. Die Gesamtenergie  $\varepsilon$  sowie die Teilchenzahl  $n$  ist gleich null.
- Zustand 1: Der Platz ist mit einem Teilchen besetzt. Die Energie ist  $\varepsilon$  und die Teilchenzahl  $n = 1$ .
- Zustand 2: Der Platz ist mit zwei Teilchen besetzt. Die Energie ist  $2\varepsilon + u$  und die Teilchenzahl  $n = 2$ . Dabei ist  $u$  die Wechselwirkungsenergie der beiden Teilchen.

Im Gleichgewicht, d.h. für  $X_E = 0$  und  $X_N = 0$ , bzw.  $T^{(1)} = T^{(2)}$  und  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ , sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände durch Gleichung (3.9) gegeben.

Die Wahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für einen Übergang vom Zustand  $m'$  zu  $m$  seien durch die Glauber-Raten beschrieben [19]:

$$w_{m,m'}^{(\nu)} = \frac{\alpha}{1 + \exp[\beta^{(\nu)}(\varepsilon_{m,m'} - \mu^{(\nu)}n_{m,m'})]} \quad (4.1)$$

$$= \frac{\alpha}{2} \left[ 1 - \tanh \left( \frac{\beta^{(\nu)}(\varepsilon_{m,m'} - \mu^{(\nu)}n_{m,m'})}{2} \right) \right]. \quad (4.2)$$

Die Zeitskala auf der die Übergänge stattfinden wird durch  $\alpha$  definiert. Im Folgenden wird  $\alpha = 1$  gesetzt. Insbesondere gilt für die Glauber-Raten:

$$w_{m,m'}^{(\nu)} = 1 - w_{m',m}^{(\nu)}. \quad (4.3)$$

Thermodynamische Systeme tendieren prinzipiell dazu in den Zustand maximaler Entropie überzugehen. Da eine geringere Energie des Systems gleichbedeutend mit der Erhöhung der Entropie ist, sind die Glauber-Raten höher, wenn die Energiedifferenz  $\varepsilon_{m,m'} < 0$  ist. Ist die Wechselwirkungsenergie  $u$  negativ, sind Übergänge in den Zustand 2 wahrscheinlicher als in den Zustand 1. Ist die Wechselwirkungsenergie  $u$  positiv, sind Übergänge in den Zustand 1 wahrscheinlicher als in den Zustand 2. Für sehr große Energiedifferenzen  $\varepsilon_{m,m'} \gg 0$  konvergieren die Glauber-Raten gegen 0. Für stark negative Energiedifferenzen  $\varepsilon_{m,m'} \ll 0$  konvergieren die Glauber-Raten gegen 1, für sehr große Temperaturen gegen  $\frac{1}{2}$ .

## 4.2 Mastergleichungsansatz

Nach der Mastergleichung (3.18) ergibt sich nun für das im vorherigen Abschnitt 4.1 beschriebene System die folgende zu lösende Matrixgleichung:

$$\begin{pmatrix} \dot{p}_0 \\ \dot{p}_1 \\ \dot{p}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w_{10} & w_{01} & 0 \\ w_{10} & -(w_{21} + w_{01}) & w_{12} \\ 0 & w_{21} & -w_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Da bei jedem Übergang ein Teilchen mit einem Reservoir ausgetauscht wird, ist nach Gl. (3.19) zu beachten, dass jede Rate aus zwei Teilraten besteht, die sich jeweils aus den Übergängen mit beiden einzelnen Reservoiren ergeben:

$$w_{01} = w_{01}^{(1)} + w_{01}^{(2)} = 1 - w_{10}^{(1)} + 1 - w_{10}^{(2)} = 2 - w_{10}, \quad (4.5)$$

$$w_{12} = w_{12}^{(1)} + w_{12}^{(2)} = 1 - w_{21}^{(1)} + 1 - w_{21}^{(2)} = 2 - w_{21}. \quad (4.6)$$

Zur Vereinfachung werden folgende Variablen eingeführt:

$$\gamma_{21} := \frac{w_{12}}{w_{21}}, \quad (4.7)$$

$$\gamma_{10} := \frac{w_{01}}{w_{10}}, \quad (4.8)$$

$$\Gamma := 1 + \gamma_{21} + \gamma_{21}\gamma_{10}. \quad (4.9)$$

Dabei sind  $\gamma_{21}$  und  $\gamma_{10}$  die Verhältnisse der Hin- und Rückraten der jeweiligen Übergänge und  $\Gamma$  hat die Bedeutung einer Normierungskonstante für die Besetzungswahrscheinlichkeiten im stationären Zustand. Die stationäre Lösung der Mastergleichung (4.4) ist unter Zuhilfenahme der zuvor eingeführten Abkürzungen (4.7) bis (4.9) durch

$$p_0^{st} = \frac{\gamma_{21} \gamma_{10}}{\Gamma}, \quad (4.10)$$

$$p_1^{st} = \frac{\gamma_{21}}{\Gamma}, \quad (4.11)$$

$$p_2^{st} = \frac{1}{\Gamma}, \quad (4.12)$$

$$(4.13)$$

gegeben. Mit den Teilströmen  $J_{10}^{(1)}$  und  $J_{21}^{(1)}$  aus Gl. (3.25),

$$J_{10}^{(1)} = \frac{w_{10}^{(1)} \gamma_{21}}{\Gamma} \left( \gamma_{10} - \left( \frac{1}{w_{10}^{(1)}} - 1 \right) \right), \quad (4.14)$$

$$J_{21}^{(1)} = \frac{w_{21}^{(1)}}{\Gamma} \left( \gamma_{21} - \left( \frac{1}{w_{21}^{(1)}} - 1 \right) \right), \quad (4.15)$$

können die Teilchenströme  $\dot{N}^{(\nu)}$  und die Energieströme  $\dot{E}^{(\nu)}$  aus den Reservoiren  $\nu$  in das System durch Einsetzen der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $p_i^{st}$  in Gl. (3.25) und Auswertung der Gln. (3.26) und (3.27) durch

$$J_N = \dot{N}^{(1)} = -\dot{N}^{(2)} = J_{10}^{(1)} + J_{21}^{(1)}, \quad (4.16)$$

$$J_E = \dot{E}^{(1)} = -\dot{E}^{(2)} = \varepsilon J_{10}^{(1)} + (\varepsilon + u)J_{21}^{(1)}, \quad (4.17)$$

berechnet werden. Wenn die Ströme als Funktion von  $X_N$  und  $X_E$  dargestellt werden, ergeben sich die Onsager-Koeffizienten im Minimalmodell durch Ableiten der Ströme nach den thermodynamischen Kräften gemäß der Gln. (3.54) bis (3.57). Im Anhang B sind  $L_{NE}, L_{EN}, L_{EE}, L_{NN}$  und die Ströme in ausgeschriebener Form als Funktion von  $X_N$  und  $X_E$  dargestellt. Im Gleichgewicht,  $X_N = 0$  und  $X_E = 0$ , gilt für die im Anhang B gezeigten Nichtdiagonalkoeffizienten:

$$L_{NE} = L_{EN} = \frac{e^{\varepsilon+u} (\varepsilon e^{2\varepsilon+u} + e^\varepsilon u + 2e^\varepsilon \varepsilon + \varepsilon + u)}{2(e^\varepsilon + 1) (2e^{\varepsilon+u} + e^{2(\varepsilon+u)} + e^{2\varepsilon+u} + e^{3\varepsilon+2u} + 1)}. \quad (4.18)$$

Die Symmetrie des Onsager-Koeffizienten ist somit für kleine Störungen aus dem Gleichgewicht erfüllt. Die positiv Semidefinitheit der Diagonalkoeffizienten kann ebenfalls bestätigt werden:

$$L_{EE} = \frac{e^{\varepsilon+u} (\varepsilon^2 (e^{2\varepsilon+u} + e^\varepsilon) + (e^\varepsilon + 1)(\varepsilon + u)^2)}{2(e^\varepsilon + 1) (2e^{\varepsilon+u} + e^{2(\varepsilon+u)} + e^{2\varepsilon+u} + e^{3\varepsilon+2u} + 1)} \geq 0 \quad (4.19)$$

$$L_{NN} = \frac{e^{\varepsilon+u} (e^{2\varepsilon+u} + 2e^\varepsilon + 1)}{2(e^\varepsilon + 1) (2e^{\varepsilon+u} + e^{2(\varepsilon+u)} + e^{2\varepsilon+u} + e^{3\varepsilon+2u} + 1)} \geq 0. \quad (4.20)$$

### 4.3 Berechnung der Onsager-Koeffizienten

Zunächst muss der Referenzpunkt für die thermodynamischen Kräfte gewählt werden. Die Energieskala wurde durch  $k_B T^{(1)} = 1$  definiert und o.B.d.A. wird  $\mu^{(1)} = 0$  gesetzt. Bei festem  $\varepsilon$  und  $u$  können die Ströme nach den Gln. (4.14) bis (4.17), die Entropieproduktion nach Gl. (3.51) und die Onsager-Koeffizienten nach den Gln. (3.54) bis (3.57) für verschiedene  $X_N$  und  $X_E$  berechnet werden. In Abb. (4.2a) bis (4.3d) sind Isolinien der Entropieproduktion und der Systementropie und die Ströme in Abhängigkeit von den thermodynamischen Kräften  $X_E$  und  $X_N$  für zwei verschiedene Energieniveaus  $\varepsilon = 0$  und  $\varepsilon = -1$  mit jeweils zwei verschiedenen Wechselwirkungsenergien  $u = -1$  und  $u = 1$  gezeigt. Dabei sind die Nulllinien des Teilchenstroms  $J_N$  in rot und die Nulllinien des Energiestroms  $J_E$  in blau eingezeichnet. Die Linie, auf der die Nichtdiagonalelemente der Onsager-Matrix Gleichheit aufweisen, ist als grüne, gestrichelte Linie dargestellt.

Auf eine Betrachtung der Ströme, Onsager-Koeffizienten und der Entropieproduktion bei einer Wechselwirkungsenergie  $u = 0$  wird im Weiteren verzichtet. In diesem Fall reduziert sich der Energiestrom in Gl. (4.17) auf:

$$J_E = \varepsilon(J_{10}^{(1)} + J_{21}^{(1)}) = \varepsilon J_N. \quad (4.21)$$

Dann liegt sog. „strong-coupling“ vor und der Energiestrom ist proportional zum Teilchenstrom. Die sich daraus ergebende Entropieproduktion,

$$\dot{S}_i = J_E \left( X_E + \frac{X_N}{\varepsilon} \right) \geq 0, \quad (4.22)$$

kann gleich null sein, obwohl keine der beiden Kräfte Null ist. Es ist also möglich, dass insgesamt keine Entropie produziert wird, wenn beide chemischen Potentiale und Temperaturen ungleich sind [15].

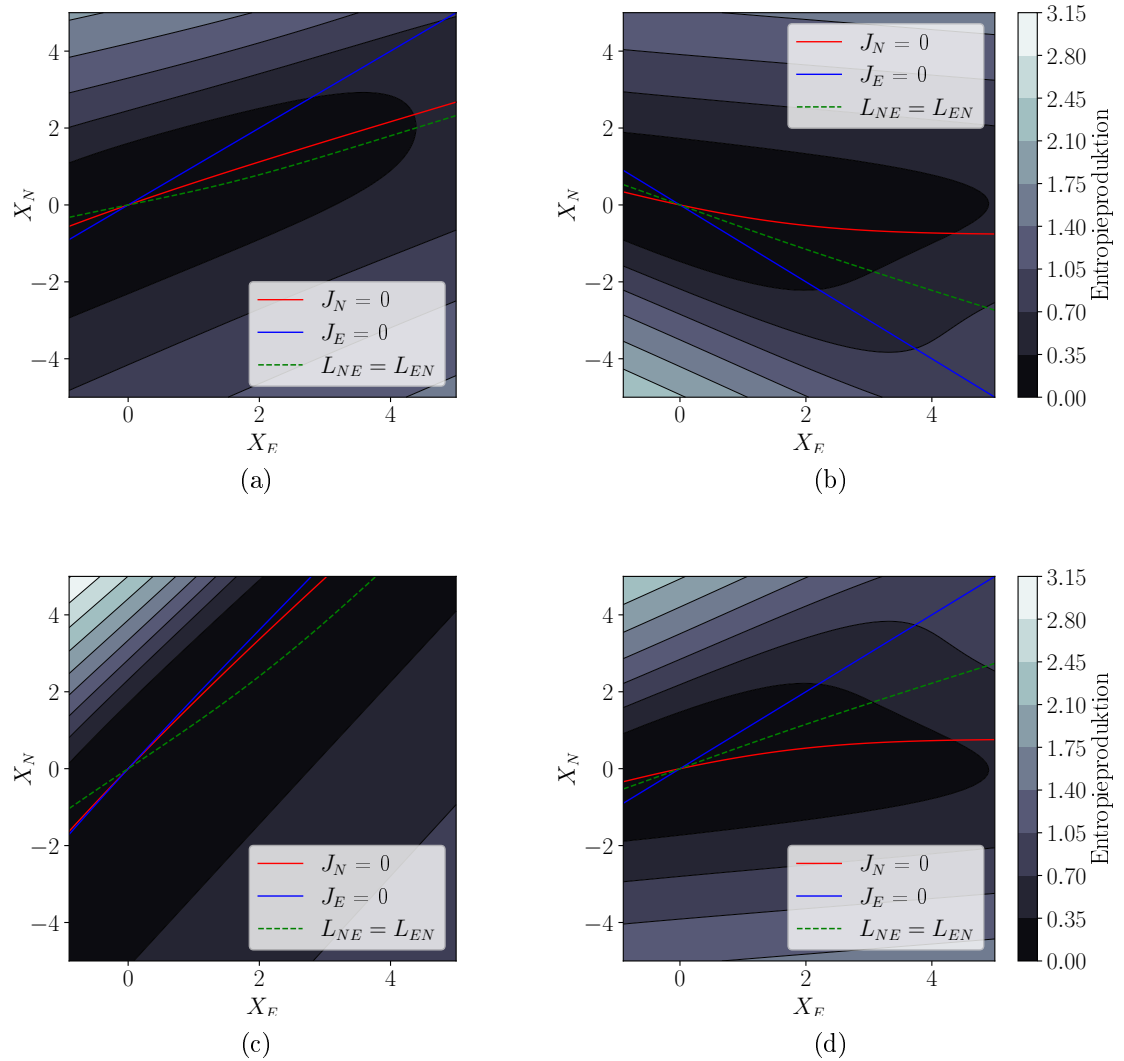


Abbildung 4.2: Isolinien der Entropieproduktion in Abhängigkeit von  $X_N$  und  $X_E$ . Die rote Linie zeigt jeweils die Nulllinie des Teilchenstroms  $J_N$  und die blaue die Nulllinie des Energiestroms. In grün ist die Linie markiert, entlang derer die Nichtdiagonalelemente der Onsager-Matrix Gleichheit aufweisen. In (a) sind die Isolinien für die Wechselwirkungsenergie  $u = -1$  und das Energieniveau  $\varepsilon = 0$ , in (b) für  $u = 1$  und  $\varepsilon = 0$ , in (c) für  $u = -1$  und  $\varepsilon = -1$  und in (d) für  $u = 1$  und  $\varepsilon = -1$  gezeigt. Für alle Isolinien gilt die gleiche Intervalleinteilung der Entropieproduktion, wie in (b) und (d) dargestellt ist.

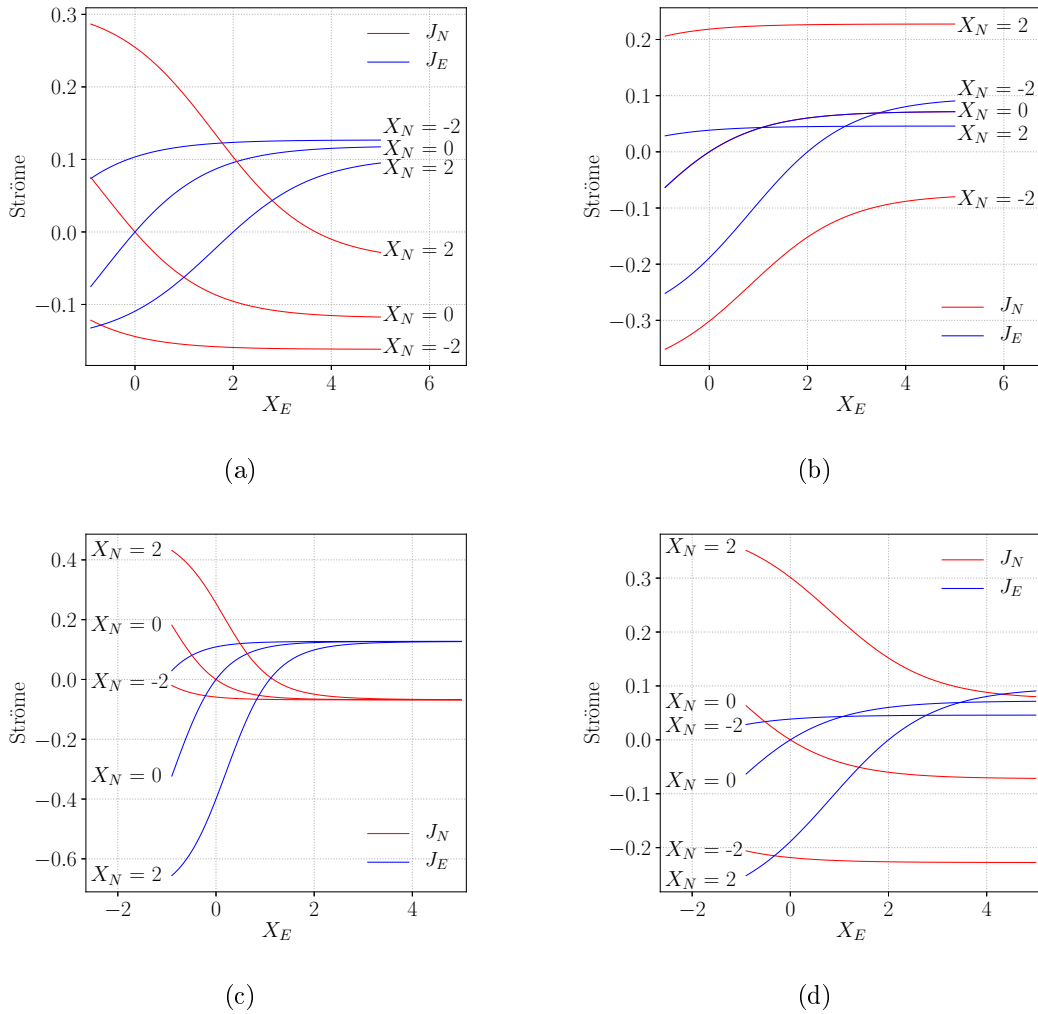


Abbildung 4.3: Teilchenströme  $J_N$  (rot) und Energieströme  $J_E$  (blau) in Abhängigkeit von  $X_E$  für verschiedene fest gewählte  $X_N$ . In (a) sind die Ströme für die Wechselwirkungsenergie  $u = -1$  und das Energieniveau  $\varepsilon = 0$ , in (b) für  $u = 1$  und  $\varepsilon = 0$ , in (c) für  $u = -1$  und  $\varepsilon = -1$  und in (d) für  $u = 1$  und  $\varepsilon = -1$  gezeigt.

In Abb. (4.2) sind Isolinien der Entropieproduktion in Abhängigkeit der thermodynamischen Kräfte  $X_E$  und  $X_N$  für verschiedene Energieniveaus  $\varepsilon$  und Wechselwirkungsenergien  $u$  gezeigt. In rot sind jeweils die Nulllinien des Teilchenstroms gezeigt und in blau die des Energiestroms. Die Linie, entlang derer die Nichtdiagonalelemente der Onsager-Matrix Gleichheit aufweisen, ist in grün markiert. In Abb. (4.3) sind die Teilchen- und Energieströme in Abhängigkeit von der thermodynamischen Kraft  $X_E$  für verschiedene fest gewählte  $X_N$  und  $u, \varepsilon$  gezeigt.

Um die Verläufe der in Abb. (4.2) gezeigten Linien nachzuvollziehen, können die einzelnen Systemübergänge betrachtet werden. Mit Hilfe der Illustrationen des Modells in Abb. (4.1a)-(4.1c) können die Energieunterschiede zwischen den Zuständen für die verschiedenen Wechselwirkungsenergien und Energieniveaus qualitativ bestimmt werden. Mit dem chemischen Potential und der Temperatur des Reservoirs (2) ist es möglich die Übergangsraten miteinander zu vergleichen und die Richtungen der Ströme in den verschiedenen Bereichen der thermodynamischen Kräfte  $X_{N,E} < 0$  und  $X_{N,E} > 0$  zu bestimmen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass alle Ströme im Gleichgewicht, also  $X_N = 0$  und  $X_E = 0$ , Null sein müssen. Die Kreuzkoeffizienten der Onsager-Matrix müssen ebenfalls im Gleichgewicht Gleichheit aufweisen, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde. Damit verlaufen alle Nulllinien und die Gleichheitslinie der Kreuzkoeffizienten der Onsager-Matrix durch den Ursprung der Graphen in Abb. (4.2).

Im beispielhaften Fall einer attraktiven Wechselwirkungsenergie  $u = -1$  und einem Energieniveau  $\varepsilon = 0$ , gezeigt in Abb. (4.2a), stellt sich nach Abb. (4.3a) ein positiver Teilchenstrom oberhalb und ein negativer Teilchenstrom unterhalb der roten Nulllinie ein. Der Energiestrom ist oberhalb der blauen Nulllinie negativ und unterhalb positiv. Wenn  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$  und  $T^{(1)} > T^{(2)}$ , ergeben sich nach Gl. (4.1) größere Übergangsraten für Übergänge, die an die größere Temperatur  $T^{(1)}$  gekoppelt sind. Damit ist die Wahrscheinlichkeit größer, ein Teilchen in das Reservoir (1) bei Übergängen  $2 \rightarrow 1$  zu übertragen, als in das Reservoir (2). Bei Übergängen  $1 \rightarrow 2$  ist ein Übergang eines Teilchens vom Reservoir (2) ins System wahrscheinlicher als vom Reservoir (1). Es stellt sich ein Teilchenstrom von Reservoir (2) zum Reservoir (1) ein, also ein Teilchenstrom vom kälteren zum wärmeren Reservoir. Da die Wechselwirkungsenergie negativ ist, wird bei Übergängen aus den Reservoirs Energie in die Reservoirs übertragen. Bei Übergängen in die Reservoirs wird Energie in das System übertragen. Ist der Teilchenstrom negativ, wird der Energiestrom also positiv. Wird das chemische Potential  $\mu^{(2)}$  erhöht und damit  $X_N$  verringert, erhöhen sich alle Übergangsraten aus dem Reservoir (2) in das System. Somit wird der Strom in Richtung des Reservoirs (1) und der Energiestroms in Richtung des Reservoirs (2) größer. Dies führt dazu, dass der Teilchenstrom für  $X_E > 0$  und  $X_N < 0$  in Abb. (4.2a) negativ und der Energiestrom positiv ist. Für  $T^{(1)} = T^{(2)}$  und  $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$  sind alle Übergangsraten in das Reservoir (2) größer als in das Reservoir (1). Damit stellt sich ein positiver Teilchenstrom in Richtung des Reservoirs (2) ein und ein Energiestrom in Richtung des Reservoirs (1). Wird  $T^{(2)}$  erhöht, steigen die Übergangsraten vom System in das Reservoir (2) weiter an. Für  $X_E < 0$  und  $X_N > 0$  in Abb. (4.2a) ist der Teilchenstrom demnach positiv und der Energiestrom negativ. Die Nulllinien der Ströme müssen also im Bereich  $X_E > 0$ ,  $X_N > 0$  und  $X_E < 0$ ,  $X_N < 0$  verlaufen, wie durch Abb. (4.2a) bestätigt wird.

Insgesamt zeigt sich für alle Fälle, dass die Entropieproduktion ein globales Minimum im Gleichgewicht hat. Zu beachten ist, dass für stark positive, bzw. negative thermodynamische Kräfte  $X_N$  und  $X_E$  die Ströme sich einem Grenzwert nähern. Schon im kleinen betrachteten Bereich der thermodynamischen Kraft  $X_E$  in Abb. (4.3a)-(4.3d) ist sichtbar, dass die Ströme gegen einen Grenzwert konvergieren. Die Übergangsraten haben dann ihren maximalen, bzw. minimalen Wert erreicht, und ändern sich nicht mehr bei Erhöhung des Nichtgleichgewichts. Bei genügend großem Nichtgleichgewicht konvergieren die Onsager-Koeffizienten demnach gegen Null und weisen Gleichheit auf. Es zeigt sich, dass keine auffälligen Zusammenhänge zwischen der Entropieproduktion und der Gleichheitslinie der Onsager-Koeffizienten vorliegen.

## Kapitel 5

# Monte-Carlo-Simulation des Minimalmodells

Für kleine Systeme mit einer geringen Anzahl an möglichen Zuständen, wie das in Kapitel 4 vorgestellte Minimalmodell, lassen sich die Ströme analytisch berechnen. Um die Ströme in großen System oder Vielteilchenmodellen zu berechnen, können computerbasierte, numerische Simulationen, wie Monte-Carlo-Simulationen, verwendet werden [20]. Um eine alternative Berechnungsmethode der Ströme vorzustellen und die analytisch berechneten Ströme zu bestätigen, wird im folgenden Kapitel das Vorgehen bei einer solchen Monte-Carlo-Simulation, basierend auf dem „First-Reaction-Time“-Algorithmus [21], für das vorgestellte Minimalmodell beschrieben. Die in der Simulation bestimmten Ströme werden mit den zuvor analytisch berechneten verglichen.

### 5.1 First-Reaction-Time-Algorithmus

Beim „First-Reaction-Time“-Algorithmus wird jeder einzelne Übergang explizit simuliert und damit eine Trajektorie im Zustandsraum erzeugt. Nach dem Ergodentheorem entsprechen die zeitlich gemittelten Ströme den Ensemblemittelwerten des Mastergleichungsformalismus. Um zu entscheiden, welcher Übergang getätigt wird, wird jedem Übergang mit der Rate  $w_{m,m'}^{(\nu)}$  eine exponentialverteilte Zufallszeit zugeordnet: Die Wahrscheinlichkeit  $p_{m' \rightarrow m}$ , dass in einem kleinen, endlichen Zeitintervall  $\Delta t$  ein Übergang mit der Rate  $w_{m,m'}$  stattfindet, ist  $p_{m' \rightarrow m}(\Delta t) = w_{m,m'} \Delta t$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang genau im Zeitintervall  $[t, t + \Delta t]$  mit  $t = n\Delta t, n \in \mathbb{N}$ , stattfindet ergibt sich damit nach:

$$p_{m' \rightarrow m}(t, t + \Delta t) = (1 - w_{m,m'} \Delta t)^n w_{m,m'} \Delta t. \quad (5.1)$$

Wenn ein Grenzübergang zu infinitesimalen Zeitintervallen getätigt wird, ergibt sich aus Gl. (5.1) die exponentialverteilte Wahrscheinlichkeit:

$$p_{m' \rightarrow m}(t) = w_{m,m'} e^{-w_{m,m'} t} dt. \quad (5.2)$$

Mit der Inversionsmethode kann die exponentialverteilte Zufallszeit  $t(u)$  aus einer gleichverteilten Zufallsvariablen  $u \in [0, 1[$  nach

$$t_{m,m'}(u) = -\frac{1}{w_{m,m'}} \ln(1 - u) \quad (5.3)$$

errechnet werden. Jedem Übergang mit der Rate  $w_{m,m'}^{(\nu)}$  werden also nach Gl. (5.3) Zufallszeiten  $t_{m,m'}^{(\nu)}$  zugeordnet. Der Übergang mit der geringsten Zeit wird durchgeführt und die Zeit  $t_{m,m'}^{(\nu)}$  auf die Gesamtzeit  $T_{ges}$  hinzuaddiert. Nach jedem Übergang werden alle möglichen Übergänge aktualisiert und neue Zufallszeiten berechnet. Die Teilchen- bzw. die Energieströme berechnen sich dabei aus den Teilchenzahl- und Energieänderungen bei jedem einzelnen Übergang, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

## 5.2 Implementation des Algorithmus

Das verwendete Programm, gezeigt in Anhang A, beginnt damit, dass der aktuelle Zustand *state* mit dem anfänglichen Wert 0 initialisiert wird. In der Methode *newT* wird für jeden möglichen Übergang die Übergangsrates und die Übergangszeit nach Gl. (5.3) berechnet. Der Übergang mit der kleinsten Übergangszeit wird durchgeführt, d.h. die Variable *state* wird auf den Wert der Zielkonfiguration geändert. Dieser Vorgang wird zunächst so oft wiederholt, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Ist diese Voraussetzung gegeben, wird eine Gesamtzeit  $T_{ges}$  initialisiert und ausgehend vom vorherigen Zustand die Simulationsschleife fortgeführt. Bei jedem Übergang wird der Energie- und Teilchenaustausch mit den Reservoiren gezählt und gespeichert. Hat die Gesamtzeit  $T_{ges}$  der Simulation einen vorgegebenen Wert überschritten, wird die Simulation gestoppt. Aus den Zählern für Energie und Teilchen können mit der Zeit  $T_{ges}$  die Ströme berechnet werden.

### 5.3 Simulationsergebnisse im Vergleich mit den analytischen Resultaten

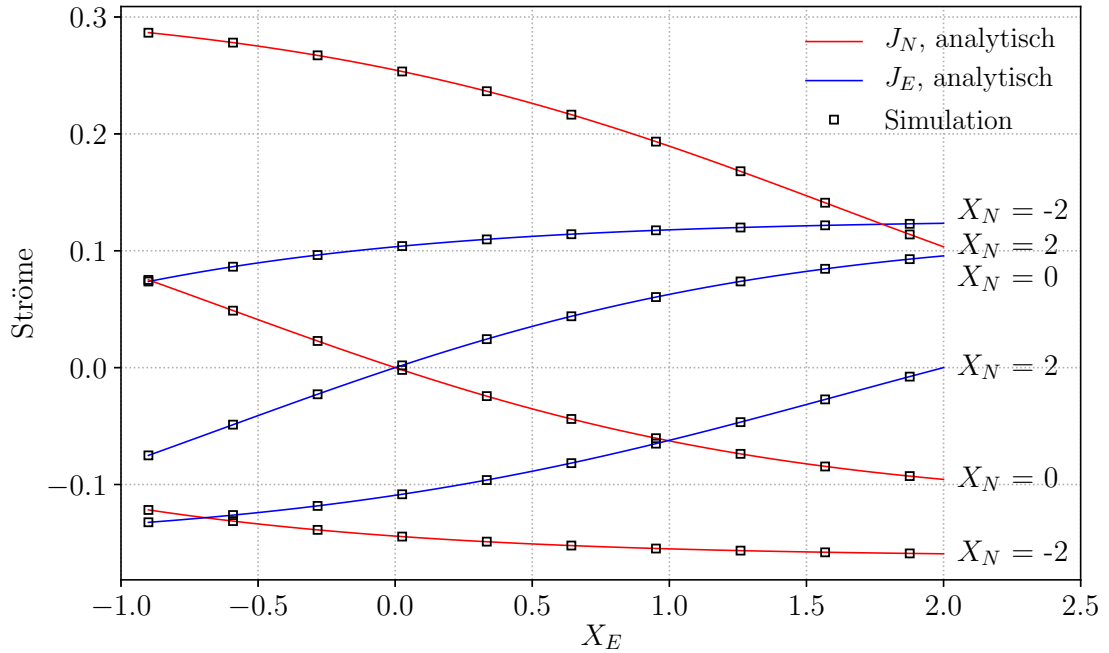


Abbildung 5.1: Vergleich der analytisch berechneten Ströme (durchgezogene Linien) und der in der Simulation berechneten Ströme (schwarze Quadrate). Der Teilchenstrom  $J_N$  ist in rot und der Energiestrom  $J_E$  in blau in Abhängigkeit von  $X_E$  für verschiedene fest gewählte  $X_N$  und  $u = -1$ ,  $\varepsilon = 0$  dargestellt.

Im Diagramm in Abb. (5.1) ist der analytisch berechnete Teilchenstrom (rot) und der analytisch berechnete Energiestrom (blau) in Abhängigkeit von der thermodynamischen Kraft  $X_E$  für verschiedene fest gewählte  $X_N$  und  $u = -1$ ,  $\varepsilon = 0$  dargestellt. Die sich aus der Simulation ergebenden Werte der Ströme sind als schwarze Quadrate gekennzeichnet. Die Ergebnisse der aus der Simulation berechneten Ströme stimmen mit hoher Genauigkeit mit den analytisch berechneten überein.

## Kapitel 6

# Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde sowohl eine Einführung in die makroskopische Beschreibung, als auch in die mikroskopische Beschreibung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik gegeben. In beiden Fällen stellten sich die Ströme und die Entropieproduktion als die zentralen Größen heraus. Nahe des Gleichgewichts zeigte sich, dass die Ströme in einem linearen Zusammenhang zu den thermodynamischen Kräften stehen. In einer Beweisskizze wurde gezeigt, dass die Matrix der korrespondierenden Onsager-Koeffizienten symmetrisch und positiv semi-definit ist. Mit der Mastergleichung konnten die Ströme, Entropieproduktion und Onsager-Koeffizienten im Minimalmodell analytisch berechnet werden. Aufgrund der geringen Größe des Modells ließen sich die Richtungen der Ströme bei Betrachtung einzelner Übergänge verstehen und begründen. Um die analytisch berechneten Ströme zu bestätigen und eine alternative Berechnungsmethode vorzustellen, wurde eine Monte-Carlo-Simulation im Minimalmodell durchgeführt. Es zeigte sich, dass die berechneten Ströme durch beide Methoden die gleichen Ergebnisse lieferten. Insgesamt konnten keine besonderen Zusammenhänge zwischen Entropieproduktion und den Zuständen der Symmetrie der Onsager-Matrix nahe des Gleichgewichts gefunden werden. Über diese Arbeit hinaus könnten weitere thermische Eigenschaften des Minimalmodells untersucht werden. Hierfür könnte das System als mikroskopische Carnot-Maschine betrachtet werden. Durch die Variation der chemischen Potentiale der Reservoirs könnte das System unterschiedliche Funktionen erfüllen, beispielsweise die einer Wärme- oder Teilchenpumpe. Offen bleibt, welche Effekte in Hopping-Modellen mit einer größeren Zustands- oder Platzanzahl auftreten. Denkbare zu untersuchende Effekte wären beispielsweise Phasenübergänge [22].

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Carnot, Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure **Serie 2, 1**, 393 (1872).
- [2] H.-W. Kammer and K. Schwabe, *Thermodynamik irreversibler Prozesse* (VCH Verlagsgesellschaft, Physik-Verlag, Weinheim, 1985).
- [3] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
- [4] I. Prigogine, *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, 3rd ed. (Interscience Publishers, New York [u.a], 1967).
- [5] D. Bedeaux and P. Mazur, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **298**, 81 (2001), statistical Thermodynamics and Colloid Science.
- [6] J. Meixner, Annalen der Physik **435**, 244 (1943).
- [7] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, 2nd ed. (North-Holland Publ, Amsterdam, 1969).
- [8] J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, and K. v. Klitzing, Physica B: Condensed Matter **256-258**, 182 (1998).
- [9] M. Esposito, N. Kumar, K. Lindenberg, and C. Broeck, Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics **85**, 031117 (2012).
- [10] M. Esposito, K. Lindenberg, and C. V. den Broeck, EPL (Europhysics Letters) **85**, 60010 (2009).
- [11] M. Esposito, K. Lindenberg, and C. Van den Broeck, Physical Review Letters **102** (2009), 10.1103/physrevlett.102.130602.
- [12] L. Onsager, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
- [13] Y. Mishin, Annals of Physics **363**, 48 (2015).
- [14] R. F. Greene and H. B. Callen, Phys. Rev. **83**, 1231 (1951).
- [15] C. Van den Broeck, in *Physics of Complex Colloids* (IOS Press, Società italiana di fisica, Amsterdam, The Netherlands and Bologna, Italy, 2013) pp. 155 – 193.

- [16] H.-O. Georgii, *Stochastik: Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik* (De Gruyter, 2015).
- [17] L. Boltzmann, *American Journal of Physics* **33**, 974 (1965).
- [18] C. E. Shannon, *Bell System Technical Journal* **27**, 379 (1948).
- [19] R. Glauber, *Journal of Mathematical Physics* **4**, 294 (1963).
- [20] K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction* (Springer, Cham, 2019).
- [21] D. T. Gillespie, *Journal of Computational Physics* **22**, 403 (1976).
- [22] R. A. Blythe and M. R. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 080601 (2002).

## Anhang A

Im Folgenden ist der Programm-Code der Monte-Carlo-Simulation aus Kapitel 5 aufgelistet. Der Code wurde in der Programmiersprache Python 3 geschrieben. Da das betrachtete Minimalmodell nur aus drei Zuständen besteht, wurde in der Simulation nicht besonders auf die Effizienz des Algorithmus geachtet.

```

1 import numpy as np
2 import math as m
3 import random as random
4 from numba import njit, jit
5
6 ##### METHODS #####
7
8 # Funktion zur Berechnung der Energie eines Zustands i:
9 @njit
10 def H(i):
11     tmp = np.array( [0.0, eps, 2*eps+u] )
12     return tmp[int(i)]
13
14 # Funktion zur Berechnung des Uebergangs mit der geringsten Uebergangszeit:
15 @njit
16 def newT(state):
17
18     # Initialisiere Tupel fuer den Zielzustand.
19     # Der erste Eintrag kennzeichnet den Zielzustand.
20     # Der zweite Eintrag kennzeichnet das beteiligte Reservoir.
21     tran_target = (-1,-1)
22     # Initialisiere Uebergangszeit. Der anfaengliche Wert wird auf
23     # 'Unendlich' gesetzt.
24     tran_time = 10**15
25
26     # Iteriere durch alle Zieluebergaenge:
27     for j in range(0,3,1):
28         # Uebergang nicht erlaubt, wenn Ziel- und Startzustand gleich sind
29         # und wenn mehr als ein Teilchen ausgetauscht wird.
30         if j != state and abs(state-j) < 2:
31             # Berechne Rate bei Kopplung an T1:
32             w1 = 1/(np.exp(1/T1*((H(j) - H(state)) - mu1*(j - state)))+1.0)
33             # Berechne Rate bei Kopplung an T2:
34             w2 = 1/(np.exp(1/T2*((H(j) - H(state)) - mu2*(j - state)))+1.0)

```

```

35
36     # Berechne Uebergangszeit bei Kopplung an Reservoir 1:
37     t1 = -1/w1 * np.log(1 - random.random())
38     # Berechne Uebergangszeit bei Kopplung an Reservoir 2:
39     t2 = -1/w2 * np.log(1 - random.random())
40
41     # Akzeptiere Uebergang mit geringster Uebergangszeit:
42     if t1 < tran_time:
43         tran_time = t1
44         tran_target = (j, 1)
45     if t2 < tran_time:
46         tran_time = t2
47         tran_target = (j, 2)
48
49     return tran_target, tran_time
50
51 @njit
52 # Realisierung
53 def realization(T1,T2,mu1,mu2,u,eps,stepDur,simDur):
54
55     # Initialisiere aktuellen Zustand:
56     state = 0
57     # Initialisiere Gesamtzeit:
58     Tges = 0.0
59     # Lege Zeit fest, nachdem das System im stationaeren Zustand ist:
60     stable = 100.0
61
62     # Gewaehrleiste stationaeren Zustand:
63     while Tges < stable:
64         # Berechne Uebergang mit geringster Uebergangszeit:
65         tran_target, tran_time = newT(state)
66         # Fuehre Uebergang durch:
67         state = tran_target[0]
68         # Addiere Uebergangszeit auf Gesamtzeit:
69         Tges += tran_time
70
71     # Initialisiere Liste mit Besetzungswahrscheinlichkeiten der gesamten
72     # Simulation:
73     ConfigProb = np.array([0.0 for v in range(0,3,1)])
74
75     # Initialisiere Zaehler fuer Teilchenstrom und Energiestrom:
76     N1 = 0
77     N2 = 0
78     E1 = 0.0
79     E2 = 0.0
80
81     # Setze Gesamtzeit auf Null zurueck:
82     Tges = 0.0
83
84
85
86

```

```
87 # Beginne mit der Simulation:
88 while Tges < simDur:
89
90     # Initialisiere Liste mit Besetzungswahrscheinlichkeiten
91     # pro Zeitstep. In der Liste werden die Verweilzeiten
92     # in den jeweiligen Zuständen gespeichert.
93     # Durch Teilen durch die Gesamtzeit der Simulation
94     # nach der Simulation ergeben sich die
95     # Besetzungswahrscheinlichkeiten.
96     ConfigProbStep = np.array([0.0 for v in range(0,3,1)])
97
98     # Initialisiere Zaehler fuer Teilchenstrom und Energiestrom
99     # pro Zeitstep:
100    N1step = 0
101    N2step = 0
102    E1step = 0.0
103    E2step = 0.0
104
105    # Initialisiere Zeit des Zeitsteps:
106    Tstep = 0.0
107
108    # Simulationsschleife fuer einen Timestep:
109    while Tstep < stepDur:
110        # Berechne Uebergang mit geringster Uebergangszeit:
111        tran_target, tran_time = newT(state)
112        # Addiere Uebergangszeit auf Gesamtzeit:
113        Tges += tran_time
114        # Addiere Uebergangszeit auf Stepzeit:
115        Tstep += tran_time
116        # Addiere die Verweilzeit/Uebergangszeit im
117        # Zustand zum jeweiligen Zustand:
118        ConfigProbStep[state] += tran_time
119
120        # Ist der Uebergang an Reservoir 1 gekoppelt,
121        # aktualisiere N1step und E1step:
122        if tran_target[1] == 1:
123            N1step += ( tran_target[0] - state )
124            E1step += ( H(tran_target[0]) - H(state))
125        # Ist der Uebergang an Reservoir 2 gekoppelt,
126        # aktualisiere N2step und E2step:
127        elif tran_target[1] == 2:
128            N2step += ( tran_target[0] - state )
129            E2step += ( H(tran_target[0]) - H(state))
130        # Aendere aktuellen Zustand zum Zielzustand:
131        state = tran_target[0]
132
133    # Addiere Gesamtzahl der Teilchen und Werte der Energie
134    # pro Zeitstep auf Gesamtzaehler:
135    N1 += N1step
136    N2 += N2step
137    E1 += E1step
138    E2 += E2step
```

```

139
140     # Addiere Verweildauern in Zuständen des Zeitsteps
141     # auf Gesamtverweildauern:
142     for v in range(0,3,1):
143         ConfigProb[v] += ConfigProbStep[v]
144
145     # Berechne Besetzungswahrscheinlichkeiten aus
146     # Gesamtverweildauern und Gesamtzeit:
147     Pges = np.array([ConfigProb[v]/Tges for v in range(0,3,1)])
148
149     # Gebe Gesamtstroeme und Besetzungswahrscheinlichkeiten nach
150     # jedem Zeitstep in der Konsole aus:
151     print('\n')
152     print('JN1 = ',N1/Tges)
153     print('JN2 = ',N2/Tges,'\n')
154     print('JE1 = ',E1/Tges)
155     print('JE2 = ',E2/Tges,'\n')
156     print('Pges = ',Pges,'\n')
157     print('-----')
158
159     return None
160
161 ##### MAIN METHOD #####
162
163 if __name__ == '__main__':
164
165     # Gewuenschte Laenger der Mittellungsdauer.
166     # Ausgabe der Stroeme pro Step:
167     stepDur = 10**6
168     # Gewuenschte Laenge der Simulationsdauer:
169     simDur = 10**12
170     # Temperatur des ersten Reservoirs:
171     T1 = 1.0
172     # Chemisches Potential des ersten Reservoirs:
173     mu1 = 0.0
174     # Austauschenergie:
175     u = 1.0
176     # Energieniveau:
177     eps = -1.0
178     # Gewaenschte thermodynamischen Kraefte:
179     XN = 0.0
180     XE = 0.0
181     # Berechnung der Temperatur und des chemischen Potentials
182     # des zweiten Reservoirs aus den Kraeften:
183     T2 = 1.0/(XE+1.0/T1)
184     mu2 = (mu1/T1-XN)/(XE+1.0/T1)
185     # Beginn der Simulation mit den gewuenschten Parametern:
186     realization(T1,T2,mu1,mu2,u,eps,stepDur,simDur)
187
188     # Ende der Simulation

```

## Anhang B

In den Gln. (1) und (2) sind der Teilchen- und Energiestrom für das in Kapitel 4 vorgestellte Minimalmodell in vollständiger Form als Funktion von  $X_N$  und  $X_E$  dargestellt. In den Gln. (3) und (4) sind die Onsager-Koeffizienten  $L_{NE}$ , bzw.  $L_{EN}$ , im Minimalmodell in vollständiger Form als Funktion von  $X_N$  und  $X_E$  dargestellt. Die Ausdrücke wurden mit dem Programm „Mathematica“ berechnet.

$$\begin{aligned}
 J_N = 2e^{\varepsilon+u} & \left( e^{\varepsilon X_E + u X_E + X_N} - e^{\varepsilon(X_E+2) + u X_E + u + X_N} + e^{2\varepsilon X_E + \varepsilon + u X_E + 2X_N} + \right. \\
 & \left. e^{2\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + 2X_N} - e^{\varepsilon} - 1 \right) \cdot \\
 & \left( 4e^{\varepsilon X_E + \varepsilon + u X_E + u + X_N} + 3e^{\varepsilon(X_E+2) + u + X_N} + 3e^{\varepsilon(X_E+2) + u X_E + u + X_N} + \right. \\
 & 4e^{\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + X_N} + 2e^{\varepsilon(X_E+3) + u + X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+3) + u(X_E+2) + X_N} + \\
 & 2e^{2\varepsilon X_E + 3\varepsilon + u X_E + u + 2X_N} + 3e^{2\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + 2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + 2X_N} + \\
 & \left. 4e^{\varepsilon(2X_E+3) + u(X_E+2) + 2X_N} + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{\varepsilon X_E + \varepsilon + X_N} + 2e^{\varepsilon} + 4 \right)^{-1} \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_E = e^{\varepsilon+u} & \left( 2\varepsilon \left( e^{\varepsilon X_E + u X_E + X_N} - e^{\varepsilon(X_E+2) + u X_E + u + X_N} + e^{2\varepsilon X_E + \varepsilon + u X_E + 2X_N} + \right. \right. \\
 & \left. \left. e^{2\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + 2X_N} - e^{\varepsilon} - 1 \right) + u \left( e^{\varepsilon X_E + \varepsilon + X_N} + e^{\varepsilon} + 2 \right) \left( e^{\varepsilon X_E + u X_E + X_N} - 1 \right) \right) \cdot \\
 & \left( 4e^{\varepsilon X_E + \varepsilon + u X_E + u + X_N} + 3e^{\varepsilon(X_E+2) + u + X_N} + 3e^{\varepsilon(X_E+2) + u X_E + u + X_N} + \right. \\
 & 4e^{\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + X_N} + 2e^{\varepsilon(X_E+3) + u + X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+3) + u(X_E+2) + X_N} + \\
 & 2e^{2\varepsilon X_E + 3\varepsilon + u X_E + u + 2X_N} + 3e^{2\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + 2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + 2X_N} + \\
 & \left. 4e^{\varepsilon(2X_E+3) + u(X_E+2) + 2X_N} + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{\varepsilon X_E + \varepsilon + X_N} + 2e^{\varepsilon} + 4 \right)^{-1} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{NE} = & \left( 2e^{X_N} \left( 2e^{u+\varepsilon(X_E+2)} \varepsilon + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)} \varepsilon + 3e^{2u+\varepsilon(X_E+3)} \varepsilon + 5e^{2u+\varepsilon(X_E+4)} \varepsilon + \right. \right. \\
& 2e^{2u+\varepsilon(X_E+5)} \varepsilon + 4e^{3X_E\varepsilon+4\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N} \varepsilon + 6e^{3X_E\varepsilon+5\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N} \varepsilon + \\
& 2e^{2X_Eu+3u+3\varepsilon(X_E+2)+2X_N} \varepsilon + 8e^{3\varepsilon(X_E+2)+2u(X_E+2)+2X_N} \varepsilon + 4e^{2u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N} \varepsilon + \\
& 4e^{2u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+7)+2X_N} \varepsilon + e^{3\varepsilon(X_E+1)+2(X_Eu+u+X_N)} \varepsilon + e^{\varepsilon(3X_E+4)+2(X_Eu+u+X_N)} \varepsilon + \\
& 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+1)} (\varepsilon+u) + 8e^{(\varepsilon+u)(X_E+2)} (\varepsilon+u) + 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+3)} (\varepsilon+u) + 2e^{X_Eu+u+\varepsilon(X_E+2)} (\varepsilon+u) + \\
& 6e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)} (\varepsilon+u) + e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+4)} (\varepsilon+u) + 4e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+4)} (\varepsilon+u) + \\
& e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+5)} (\varepsilon+u) + 2e^{X_Eu+u+3\varepsilon(X_E+1)+2X_N} (\varepsilon+u) + 2e^{3\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+2X_N} (\varepsilon+u) + \\
& 5e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+4)+2X_N} (\varepsilon+u) + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N} (\varepsilon+u) + \\
& 3e^{u(X_E+3)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N} (\varepsilon+u) + 2e^{2X_E\varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+X_N} (2\varepsilon+u) + \\
& 10e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N} (2\varepsilon+u) + 8e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+X_N} (2\varepsilon+u) + \\
& 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N} (2\varepsilon+u) + 2e^{2\varepsilon(X_E+3)+u(X_E+3)+X_N} (4\varepsilon+u) + \\
& e^{X_Eu+u+2\varepsilon(X_E+1)+X_N} (8\varepsilon+6u) + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+X_N} (11\varepsilon+7u) + \\
& \left. \left. e^{u(X_E+3)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N} (22\varepsilon+8u) \right) \right). \\
& \left( 4 + 2e^\varepsilon + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+X_N} + 4e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+u+uX_E+X_N} \right. \\
& + 3e^{u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 3e^{X_Eu+u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N} \\
& + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 2e^{2X_E\varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+2X_N} \\
& \left. + 3e^{X_Eu+u+2\varepsilon(X_E+1)+2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+2X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+2X_N} \right)^{-2} \quad (3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{EN} = & \left( 2e^{X_N} \left( 2e^{u+\varepsilon(X_E+2)} \varepsilon + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)} \varepsilon + 8e^{3\varepsilon(X_E+2)+2(u(X_E+2)+X_N)} \varepsilon + \right. \right. \\
& 4e^{\varepsilon(3X_E+5)+2(u(X_E+2)+X_N)} \varepsilon + 4e^{\varepsilon(3X_E+7)+2(u(X_E+2)+X_N)} \varepsilon + \\
& 2e^{3\varepsilon(X_E+2)+u(2X_E+3)+2X_N} (\varepsilon - u) + e^{3\varepsilon(X_E+1)+2(X_E u+u+X_N)} (\varepsilon - u) + \\
& e^{X_E u+u+\varepsilon(X_E+3)} u - e^{\varepsilon(3X_E+5)+2(X_E u+u+X_N)} u + 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+1)} (\varepsilon + u) + \\
& 8e^{(\varepsilon+u)(X_E+2)} (\varepsilon + u) + 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+3)} (\varepsilon + u) + 2e^{3\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+2X_N} (\varepsilon + u) + \\
& 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N} (\varepsilon + u) + e^{2u+\varepsilon(X_E+5)} (2\varepsilon + u) + 2e^{2X_E \varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+X_N} (2\varepsilon + u) + \\
& 4e^{X_E u+u+2\varepsilon(X_E+1)+X_N} (2\varepsilon + u) + 10e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N} (2\varepsilon + u) + \\
& 8e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+X_N} (2\varepsilon + u) + 4e^{2\varepsilon(X_E+3)+u(X_E+3)+X_N} (2\varepsilon + u) + \\
& 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N} (2\varepsilon + u) + e^{X_E u+u+3\varepsilon(X_E+1)+2X_N} (2\varepsilon + u) + e^{2u+\varepsilon(X_E+3)} (3\varepsilon + u) + \\
& 2e^{X_E u+u+\varepsilon(X_E+2)} (\varepsilon + 2u) + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+5)} (\varepsilon + 2u) + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N} (3\varepsilon + 2u) + \\
& e^{2u+\varepsilon(X_E+4)} (5\varepsilon + 2u) + e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+4)} (\varepsilon + 3u) + e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+4)+2X_N} (5\varepsilon + 3u) + \\
& 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)} (3\varepsilon+5u) + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+X_N} (11\varepsilon+5u) + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+4)} (4\varepsilon+6u) + \\
& 2e^{u(X_E+3)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N} (11\varepsilon + 6u) + e^{\varepsilon(3X_E+4)+2(X_E u+u+X_N)} (\varepsilon - 2u) + \\
& \left. e^{3X_E \varepsilon+4\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N} (4\varepsilon - 2u) + e^{3X_E \varepsilon+5\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N} (6\varepsilon - 4u) \right) \cdot \\
& \left( 4 + 2e^\varepsilon + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{X_E \varepsilon+\varepsilon+X_N} + 4e^{X_E \varepsilon+\varepsilon+u+uX_E+X_N} \right. \\
& + 3e^{u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 3e^{X_E u+u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N} \\
& + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 2e^{2X_E \varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+2X_N} \\
& \left. + 3e^{X_E u+u+2\varepsilon(X_E+1)+2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+2X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+2X_N} \right)^{-2} \quad (4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{NN} = & \left( 2e^{X_N} \left( 4e^{2\varepsilon X_E + 3\varepsilon + u X_E + u + X_N} + 8e^{2\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + X_N} + 20e^{2\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + X_N} \right. \right. \\
& + 16e^{2\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+3) + X_N} + 8e^{2\varepsilon(X_E+3) + u(X_E+3) + X_N} + 22e^{\varepsilon(2X_E+3) + u(X_E+2) + X_N} \\
& + 4e^{\varepsilon(2X_E+5) + u(X_E+2) + X_N} + 22e^{\varepsilon(2X_E+5) + u(X_E+3) + X_N} + 4e^{3\varepsilon X_E + 4\varepsilon + 2u X_E + 3u + 2X_N} \\
& + 6e^{3\varepsilon X_E + 5\varepsilon + 2u X_E + 3u + 2X_N} + 2e^{3\varepsilon(X_E+1) + u X_E + u + 2X_N} + 2e^{3\varepsilon(X_E+2) + 2u X_E + 3u + 2X_N} \\
& + 8e^{3\varepsilon(X_E+2) + 2u(X_E+2) + 2X_N} + 2e^{3\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+3) + 2X_N} + 5e^{\varepsilon(3X_E+4) + u(X_E+2) + 2X_N} \\
& + 2e^{\varepsilon(3X_E+5) + u(X_E+2) + 2X_N} + 4e^{\varepsilon(3X_E+5) + 2u(X_E+2) + 2X_N} + 3e^{\varepsilon(3X_E+5) + u(X_E+3) + 2X_N} \\
& + 4e^{\varepsilon(3X_E+7) + 2u(X_E+2) + 2X_N} + e^{3\varepsilon(X_E+1) + 2(u X_E + u + X_N)} + e^{\varepsilon(3X_E+4) + 2(u X_E + u + X_N)} \\
& + 4e^{(X_E+1)(\varepsilon+u)} + 8e^{(X_E+2)(\varepsilon+u)} + 4e^{(X_E+3)(\varepsilon+u)} + 2e^{\varepsilon(X_E+2) + u} + 2e^{\varepsilon(X_E+2) + u X_E + u} \\
& + 2e^{\varepsilon(X_E+3) + u} + 3e^{\varepsilon(X_E+3) + 2u} + 6e^{\varepsilon(X_E+3) + u(X_E+2)} + 5e^{\varepsilon(X_E+4) + 2u} + e^{\varepsilon(X_E+4) + u(X_E+2)} \\
& \left. \left. + 4e^{\varepsilon(X_E+4) + u(X_E+3)} + 2e^{\varepsilon(X_E+5) + 2u} + e^{\varepsilon(X_E+5) + u(X_E+3)} \right) \right). \\
& \left( 4 + 2e^\varepsilon + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+X_N} + 4e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+u+uX_E+X_N} \right. \\
& + 3e^{u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 3e^{X_E u + u + \varepsilon(X_E+2)+X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + X_N} \\
& + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 4e^{u(X_E+2) + \varepsilon(X_E+3) + X_N} + 2e^{2X_E\varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+2X_N} \\
& \left. + 3e^{X_E u + u + 2\varepsilon(X_E+1) + 2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2) + u(X_E+2) + 2X_N} + 4e^{u(X_E+2) + \varepsilon(2X_E+3) + 2X_N} \right)^{-2} \quad (5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{EE} = & \left( 2e^{X_N} \left( 2e^{u+\varepsilon(X_E+2)}\varepsilon^2 + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)}\varepsilon^2 + 8e^{3\varepsilon(X_E+2)+2(u(X_E+2)+X_N)}\varepsilon^2 \right. \right. \\
& + 4e^{\varepsilon(3X_E+5)+2(u(X_E+2)+X_N)}\varepsilon^2 + 4e^{\varepsilon(3X_E+7)+2(u(X_E+2)+X_N)}\varepsilon^2 \\
& + 2e^{3\varepsilon(X_E+2)+u(2X_E+3)+2X_N}(\varepsilon - u)\varepsilon + e^{3\varepsilon(X_E+1)+2(X_Eu+u+X_N)}(\varepsilon - u)\varepsilon \\
& + 2e^{3X_E\varepsilon+4\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N}(2\varepsilon - u)\varepsilon - e^{\varepsilon(3X_E+5)+2(X_Eu+u+X_N)}u\varepsilon + e^{2u+\varepsilon(X_E+5)}(2\varepsilon + u)\varepsilon \\
& + e^{2u+\varepsilon(X_E+3)}(3\varepsilon + u)\varepsilon + e^{2u+\varepsilon(X_E+4)}(5\varepsilon + 2u)\varepsilon + e^{\varepsilon(3X_E+4)+2(X_Eu+u+X_N)}(\varepsilon - 2u)\varepsilon \\
& + 2e^{3X_E\varepsilon+5\varepsilon+3u+2uX_E+2X_N}(3\varepsilon - 2u)\varepsilon + 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+1)}(\varepsilon + u)^2 + 8e^{(\varepsilon+u)(X_E+2)}(\varepsilon + u)^2 \\
& + 4e^{(\varepsilon+u)(X_E+3)}(\varepsilon + u)^2 + 2e^{3\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+2X_N}(\varepsilon + u)^2 + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N}(\varepsilon + u)^2 \\
& + e^{X_Eu+u+\varepsilon(X_E+3)}u(\varepsilon + u) + 2e^{2X_E\varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+X_N}(2\varepsilon^2 + 2u\varepsilon + u^2) \\
& + 10e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N}(2\varepsilon^2 + 2u\varepsilon + u^2) + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N}(2\varepsilon^2 + 2u\varepsilon + u^2) \\
& + e^{X_Eu+u+3\varepsilon(X_E+1)+2X_N}(2\varepsilon^2 + 3u\varepsilon + u^2) + 2e^{2\varepsilon(X_E+3)+u(X_E+3)+X_N}(4\varepsilon^2 + 3u\varepsilon + u^2) \\
& + 2e^{X_Eu+u+\varepsilon(X_E+2)}(\varepsilon^2 + 3u\varepsilon + 2u^2) + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+5)}(\varepsilon^2 + 3u\varepsilon + 2u^2) \\
& + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(3X_E+5)+2X_N}(3\varepsilon^2 + 5u\varepsilon + 2u^2) + 2e^{X_Eu+u+2\varepsilon(X_E+1)+X_N}(4\varepsilon^2 + 5u\varepsilon + 2u^2) \\
& + e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+4)}(\varepsilon^2 + 4u\varepsilon + 3u^2) + 2e^{u(X_E+3)+\varepsilon(X_E+4)}(2\varepsilon^2 + 5u\varepsilon + 3u^2) \\
& + e^{u(X_E+2)+\varepsilon(3X_E+4)+2X_N}(5\varepsilon^2 + 8u\varepsilon + 3u^2) + 2e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+3)+X_N}(8\varepsilon^2 + 8u\varepsilon + 3u^2) \\
& + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)}(3\varepsilon^2 + 8u\varepsilon + 5u^2) + 2e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+X_N}(11\varepsilon^2 + 12u\varepsilon + 5u^2) \\
& \left. \left. + e^{u(X_E+3)+\varepsilon(2X_E+5)+X_N}(22\varepsilon^2 + 20u\varepsilon + 8u^2) \right) \right). \\
& \left( 4 + 2e^\varepsilon + 4e^{\varepsilon+u} + 3e^{2\varepsilon+u} + 2e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+X_N} + 4e^{X_E\varepsilon+\varepsilon+u+uX_E+X_N} \right. \\
& + 3e^{u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 3e^{X_Eu+u+\varepsilon(X_E+2)+X_N} + 4e^{\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+X_N} \\
& + 2e^{u+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(X_E+3)+X_N} + 2e^{2X_E\varepsilon+3\varepsilon+u+uX_E+2X_N} \\
& \left. + 3e^{X_Eu+u+2\varepsilon(X_E+1)+2X_N} + 4e^{2\varepsilon(X_E+2)+u(X_E+2)+2X_N} + 4e^{u(X_E+2)+\varepsilon(2X_E+3)+2X_N} \right)^{-2} \quad (6)
\end{aligned}$$

# Abbildungsverzeichnis

4.1	Illustrationen des Minimalmodells . . . . .	20
4.2	Isolinien der Entropieproduktion in Abhängigkeit von $X_N$ und $X_E$ für verschiedene fest gewählte $u$ und $\varepsilon$ . . . . .	25
4.3	Teilchenstrom und Energiestrom in Abhängigkeit von $X_E$ für verschiedene fest gewählte $X_N$ , $u$ und $\varepsilon$ . . . . .	26
5.1	Analytisch berechnete Ströme im Vergleich mit den aus der Monte-Carlo Simulation berechneten Strömen . . . . .	31

# Erklärung

„Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelor-Arbeit 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.“

---

Ort, Datum

---

Unterschrift