
Untersuchungen zu Fluktuations- Dissipations-Theoremen und Onsager-Relationen in stationären Nicht-Gleichgewichtszuständen

MASTERARBEIT

vorgelegt am 13. September 2014

von Bernd Siemer

im Rahmen der Prüfung für den Master-Studiengang Physik
an der Universität Osnabrück

Masterand:	Bernd Siemer
Matrikelnummer:	935308
Fachbereich:	Physik
Fachrichtung:	Theoretische Physik
Erstprüfender:	Prof Dr. P. Maaß
Zweitprüfender:	M. Dierl, M. Sc.

Abstract

The microstate distribution of systems in thermodynamic equilibrium is given by Gibbs and Boltzmann's ensemble theory. However, systems in nature are generally subjected to external driving forces. For such systems, the ensemble theory is no longer applicable. In many cases, transport processes take place near equilibrium, so that they can be investigated with the theory of linear response.

In this work, perturbations of non-equilibrium steady states are studied using one-dimensional driven lattice gases with different particle types, exclusion interaction and periodic boundary conditions. A standard model of driven lattice gases is the asymmetric simple exclusion process (ASEP). At the outset, the original formulation of the ASEP with identical particles is presented and first features of the model are shown. The model is then expanded to systems with particles that differ in their mobility. For such systems perturbation from equilibrium is investigated within the fluctuation dissipation theorem. In particular, it shows that the response to the perturbation can be described in linear order with the Onsager coefficients which fulfill the reciprocity relations.

In the main part of this thesis a non-equilibrium steady state is generated by a force and the response to the perturbation is analysed using an additional small force field. Here, the Onsager coefficients no longer satisfy the Onsager reciprocity relations.

All results are verified using a simulation based on the kinetic Monte Carlo algorithm. Theoretical predictions are in good agreement with simulation data.

Kurzzusammenfassung

Die Mikrozustandsverteilungen von Systemen im thermodynamischem Gleichgewicht sind durch die Ensemble-Theorie nach Gibbs und Boltzmann gegeben. Allerdings sind Systeme in der Natur zumeist äußeren Triebkräften ausgesetzt, so dass die Ensemble-Theorie nicht mehr anwendbar ist. In vielen Fällen finden Transportprozesse nahe des Gleichgewichts statt, weshalb Transportprozesse mit der Theorie der linearen Antwort behandelt werden können. Dies lässt sich auf die Untersuchung der Reaktionen von Systemen fernab des Gleichgewichts erweitern.

In dieser Arbeit wird die Reaktion von Störungen auf stationäre Nicht-Gleichgewichtssysteme anhand eindimensionaler getriebener Gittergase mit verschiedenen Teilchensorten und Ausschlusswechselwirkung bei periodischen Randbedingungen untersucht. Ein Standardmodell getriebener Gittergase ist der *asymmetric simple exclusion process* (ASEP). Zu Beginn werden die ursprüngliche Formulierung des ASEP, bei der alle Teilchen identisch sind, dargestellt und erste Eigenschaften des Modells präsentiert. Anschließend wird das Modell auf Systeme mit Teilchen, die sich in ihren Mobilitäten unterscheiden, erweitert, worauf eine Untersuchung hinsichtlich von Störungen aus dem Gleichgewicht folgt und das Fluktations-Dissipations-Theorem dargestellt wird. Es zeigt sich insbesondere, dass die Reaktion auf die Störung in linearer Ordnung mit Onsager-Koeffizienten, welche die onsagerschen Reziprozitätsrelationen erfüllen, geschrieben werden kann.

Im Hauptteil der Arbeit wird ein ASEP durch eine Kraft in einen stationären Nicht-Gleichgewichtszustand gebracht und die Reaktion auf die Störung durch ein weiteres zusätzliches kleines Kraftfeld untersucht. Die Onsager-Koeffizienten erfüllen hierbei nicht mehr die onsagerschen Reziprozitätsrelationen.

Alle Resultate werden mit einer Simulation, die auf dem kinetischen Monte-Carlo-Algorithmus basiert, überprüft. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und den Simulationsergebnissen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	7
1.1	Motivation	7
1.2	Übersicht	8
2	Grundlagen	9
2.1	Statistik in Nicht-Gleichgewichtssystemen	9
2.2	Das ASEP-Modell	10
2.2.1	Definition des ASEP-Modells	10
2.2.2	Berechnungen zum ASEP-Modell	13
2.2.3	Das Multikomponenten-ASEP-Modell	14
2.2.4	Kräfte und Glauber-Raten	15
2.3	Die Simulation	15
2.3.1	Der Algorithmus der Simulation	15
2.3.2	Programmstruktur	19
2.3.3	Überprüfung und Konvergenz des Simulationsprogrammes	19
3	Störung aus dem Gleichgewicht	21
3.1	Lineare Antworttheorie	21
3.2	Das Fluktuations-Dissipations-Theorem	24
3.3	Lineare Antwort im Multikomponenten-ASEP-Modell	29
3.4	Berechnung der Onsager-Koeffizienten	29
3.5	Berechnungen aus der Simulation	31
4	Störungen aus stationären Nicht-Gleichgewichten	35
4.1	Vorüberlegungen zum stationären Nicht-Gleichgewicht	35
4.2	Die Agarwal-Form	39
4.2.1	Berechnung der Mikrozustandsverteilung des Multikomponenten-ASEP-Modells	39
4.2.2	Die Agarwal-Form im Multikomponenten-ASEP-Modell	43
4.3	Die <i>Path-Probability-Form</i>	44
4.3.1	Pfadintegrale	44
4.3.2	Lineare Antworttheorie mit Pfadintegralen	46
4.3.3	Lineare Antworttheorie für Markov-Prozesse	47
4.3.4	Die <i>Path-Probability-Form</i> im Multikomponenten-ASEP-Modell	48
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	49
5	Zusammenfassung und Ausblick	51
A	Anhang	53

1 Einführung

1.1 Motivation

Transportprozesse sind in vielen Bereichen der Physik, Chemie und der Biologie von großer Bedeutung. Bekannte Anwendungsbeispiele sind das Wachstum von Oberflächen [1], die Proteinsynthese [2, 3], die Verkehrsdynamik [4, 5] und der Transport von Elektronen durch molekulare Drähte [6].

Systeme in denen Transportprozesse stattfinden, befinden sich in einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Anders als bei Systemen im Gleichgewicht existiert für Zustände fernab des Gleichgewichts kein allgemeines Verfahren, um die Mikrozustandsverteilungen zu bestimmen. Zustände nahe des Gleichgewichts können als Zustände aufgefasst werden, die durch eine kleine Störung wie bspw. ein elektrisches Feld oder einer kleinen Temperaturschwankung aus dem Gleichgewicht gebracht wurden. In diesem Fall wird ein lineares Verhalten zwischen der Störung und der Reaktion auf die Störung beobachtet. So verursacht eine elektrische Spannung in einem elektrischen Leiter einen Strom, der proportional zur Spannung ist. Der lineare Zusammenhang wird durch Transportkoeffizienten bzw. Onsager-Koeffizienten wie der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Suszeptibilität, der elektrischen Polarisierung oder der Wärmeleitfähigkeit charakterisiert. Die Grundlage zur Behandlung dieser Systeme bildet die Theorie der linearen Antwort. Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Theorie ist das Fluktuation-Dissipation-Theorem, welches die Fluktuationen von Systemvariablen mit der Energiedissipation in Beziehung setzt. Für Systeme fernab des Gleichgewichts gibt es Abweichungen von dem linearen Verhalten und die Theorie der linearen Antwort ist nicht mehr anwendbar. Stattdessen kann man diese Theorie verallgemeinern indem man einen Nicht-Gleichgewichtszustand als Referenz wählt und die Reaktion dieses Zustandes auf kleine Störungen untersucht [7].

Ein großes Interesse der aktuellen Forschung besteht in der Entwicklung theoretischer Modelle mit denen Systeme in Nicht-Gleichgewichtszuständen behandelt werden können. Vielversprechende Modelle basieren auf getriebenen Gittergasen. Das Standardmodell eines getriebenen Gittergases ist der *Asymmetric Simple Exclusion Process* (ASEP) bei dem identische Teilchen über ein eindimensionales Gitter mit stochastischen Sprüngen transportiert werden [8]. Damit die Teilchen einander spüren wird eine Ausschlusswechselwirkung eingeführt, d.h. jeder Gitterplatz darf höchstens nur mit einem Teilchen besetzt werden. Für solche Systeme wurden viele Methoden, wie der Bethe- oder Matrix-Produkt-Ansatz entwickelt, die zu exakten Ergebnissen der Mikrozustandsverteilungen führen [9, 10]. Deshalb hat sich der ASEP zu einem wichtigen Modell der Grundlagenforschung entwickelt, um Systeme in Nicht-Gleichgewichtszuständen zu untersuchen. In der Vergangenheit wurde der ASEP auf Systeme mit Mischungen aus un-

terschiedlichen Teilchensorten, die sich in ihren Eigenschaften wie der Mobilität bzw. den Sprungraten oder der Länge unterscheiden, erweitert [11, 12]. Durch die Erweiterung auf zwei oder mehreren unterschiedlichen Teilchensorten kommt es zu grundsätzlich neuen Überlegungen, da aufgrund der Ausschlusswechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Teilchensorten Kreuzeffekte auftreten. In dieser Arbeit wird die Theorie der linearen Antwort für Nicht-Gleichgewichtszustände auf den ASEP mit mehreren Teilchensorten, die sich nur in ihren Mobilitäten unterscheiden, angewandt. Das Hauptaugenmerk liegt in der Berechnung der Onsager-Koeffizienten. Die Ergebnisse werden für ein Zweikomponenten-System mit einer Simulation, die auf dem kinetischen Monte-Carlo-Algorithmus basiert, überprüft.

1.2 Übersicht

Die Inhalte der einzelnen Kapitel werden im Folgenden vorgestellt:

- Kapitel 2
Die grundsätzliche Problematik der Nicht-Gleichgewichtsphysik und das verwendete ASEP-Modell werden vorgestellt. Außerdem wird die Funktionsweise der Simulation erläutert.
- Kapitel 3
Die lineare Antworttheorie zur Beschreibung von Störungen aus dem Gleichgewicht wird vorgestellt und auf das Multikomponenten-ASEP-Modell angewendet. Zudem wird das Fluktuations-Dissipations-Theorem hergeleitet. Gegen Ende des Kapitels werden die theoretischen Ergebnisse mit Simulationsergebnissen bestätigt.
- Kapitel 4
Die Überlegungen aus dem Kapitel 3 werden für Systeme mit Störungen aus dem Nicht-Gleichgewicht erweitert. Die Beschreibung der Störung lässt sich in verschiedenen Formen darstellen, wobei in diesem Kapitel die Agarwal-Form und die Path-Probability-Form vorgestellt werden. Alle theoretischen Resultate werden mit Simulationsergebnissen untermauert.
- Kapitel 5
Die wichtigsten Resultate werden zusammengefasst und es wird ein Ausblick für weitere mögliche zukünftige Untersuchungen gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Statistik in Nicht-Gleichgewichtssystemen

In der statistischen Physik werden makroskopische Observable der phänomenologischen Thermodynamik über eine Mittelung der Eigenschaften mikroskopischer Zustände berechnet. Eines der Hauptprobleme der statistischen Physik besteht in der Berechnung der Wahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{n}}(t)$ das System zu einer Zeit t in einem Mikrozustand \mathbf{n} zu finden.

Bei einem Gleichgewichtszustand sind die das System charakterisierenden makroskopischen Observablen zeitunabhängig und die mit ihnen assoziierten Ströme verschwinden. Folglich ist dann auch die Mikrozustandsverteilung stationär ($p_{\mathbf{n}}(t) = p_{\mathbf{n}}$).

In einem isolierten Gleichgewichtssystem sind zusätzlich die Energie E und die Teilchenzahl N erhalten. Nach dem Gesetz der gleichen a priori Wahrscheinlichkeit ist in diesem System jeder Zustand gleich wahrscheinlich,

$$p_{\mathbf{n}} = \frac{1}{Z_{N,E}}. \quad (2.1)$$

Die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{N,E}$ ist die Summe über alle mit einer festen Energie E und einer festen Teilchenzahl N verträglichen Zustände.

Ein geschlossenes System ist an einem Wärmebad gekoppelt, so dass ein Energieaustausch möglich ist. In diesem System stellt sich im Gleichgewicht eine feste Temperatur T ein. Die Wahrscheinlichkeit in diesem kanonischen Ensemble berechnet sich zu

$$p_{\mathbf{n}} = \frac{1}{Z_N} e^{-\frac{H(\mathbf{n})}{k_B T}}, \quad (2.2)$$

wobei $Z_N = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\frac{H(\mathbf{n})}{k_B T}}$ die kanonische Zustandssumme, k_B die Boltzmannkonstante und H die Hamiltonfunktion ist.

Bei einem offenen System ist die Teilchenzahl N variabel und man muss das großkanonische Ensemble mit dem chemischen Potential μ sowie der großkanonischen Zustandssumme $Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z_N$ verwendet werden,

$$p_{\mathbf{n}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k_B T}(H(\mathbf{n}) - \mu)}. \quad (2.3)$$

Alle weiteren Eigenschaften des Systems können aus der Verteilungsfunktion $p_{\mathbf{n}}$ abgeleitet werden.

Es gibt kein Standardverfahren die Verteilungsfunktionen für Systeme im Nicht-Gleichgewicht zu berechnen. Eine große Klasse an Prozessen in Nicht-Gleichgewichtssystemen bilden die Markov-Prozesse. Markov-Prozesse sind Prozesse ohne Gedächtnis, d.h. der nachfolgende Zustand hängt ausschließlich vom aktuellen Zustand ab. Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die Markov-Prozesse beschreiben, genügen der Mastergleichung

$$\partial_t p_{\mathbf{n}}(t) = \sum_{\mathbf{m}} (\omega_{\mathbf{m}\mathbf{n}} p_{\mathbf{m}}(t) - \omega_{\mathbf{n}\mathbf{m}} p_{\mathbf{n}}(t)), \quad (2.4)$$

wobei $\omega_{\mathbf{nm}}$ die Übergangsrate von einem Zustand \mathbf{n} in einen Zustand \mathbf{m} ist. Durch die Einführung einer Matrix \mathbf{U} mit

$$U_{\mathbf{mn}} = \omega_{\mathbf{nm}} - \delta_{\mathbf{mn}} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{mk}} \quad (2.5)$$

und dem Vektor $\mathbf{p}(t) = (p_{n_1}(t), p_{n_2}(t), \dots)$ lässt sich dies auch als Matrixgleichung

$$\partial_t \mathbf{p}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{p}(t) \quad (2.6)$$

schreiben. In stationären Zuständen muss $\partial_t p_{\mathbf{n}}(t) = 0$ bzw. $p_{\mathbf{n}}(t) = p_{\mathbf{n}}$ und damit

$$\sum_{\mathbf{m}} \omega_{\mathbf{mn}} p_{\mathbf{m}}(t) = \sum_{\mathbf{m}} \omega_{\mathbf{nm}} p_{\mathbf{n}}(t) \quad (2.7)$$

erfüllt sein. Im einfachsten Fall wird diese Gleichung durch

$$\omega_{\mathbf{mn}} p_{\mathbf{m}}(t) = \omega_{\mathbf{nm}} p_{\mathbf{n}}(t) \quad (2.8)$$

gelöst. Hierbei handelt es sich um das detaillierte Gleichgewicht, welches genau in Gleichgewichtssystemen erfüllt ist. Man kann die Gleichung (2.8) als Definition eines Gleichgewichts verwenden. Das detaillierte Gleichgewicht überträgt sich auf die Komponenten der Matrix \mathbf{U} ,

$$U_{\mathbf{mn}} p_{\mathbf{n}}(t) = U_{\mathbf{nm}} p_{\mathbf{m}}(t). \quad (2.9)$$

Die Mastergleichung kann für Spezialfälle, wie das im nächsten Abschnitt zu besprechende ASEP-Modell, analytisch oder numerisch bzw. simulativ behandelt werden.

2.2 Das ASEP-Modell

2.2.1 Definition des ASEP-Modells

Es wird ein eindimensionales Gitter mit N identischen Teilchen und L Gitterplätzen sowie einer Gitterkonstanten a betrachtet. Die Gitterplätze werden mit dem Index i von $i = 1$ bis $i = L$ nummeriert. Jeder Gitterplatz i hat eine Besetzungszahl n_i und ist entweder mit einem Teilchen besetzt ($n_i = 1$) oder vakant ($n_i = 0$). Der Systemzustand wird durch den Vektor $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_L)$ beschrieben.

Ein Teilchen auf dem Gitterplatz i kann zur Zeit t mit einer Rate $\Gamma_i^+(t)$ nach $i + 1$ und mit einer Rate $\Gamma_i^-(t)$ nach $i - 1$ springen, sofern der entsprechende benachbarte Gitterplatz frei ist. Die Übergangsraten stellen sich somit in der Form

$$\omega_{nm} = \sum_{i=1}^L (\Gamma_i^+(t)n_i\tilde{n}_{i+1} + \Gamma_i^-(t)n_{i+1}\tilde{n}_i)\delta_{mn(i,i+1)}. \quad (2.10)$$

mit $\tilde{n}_i = 1 - n_i$ und

$$n_j^{(i,i+1)} = \begin{cases} n_i & \text{für } j = i + 1 \\ n_{i+1} & \text{für } j = i \\ n_j & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.11)$$

dar. Das δ stellt sicher, dass nur Übergänge zwischen zwei Zuständen erlaubt sind, die sich in genau einer Transposition zwischen den Plätzen i und $i + 1$ voneinander unterscheiden. Da in diesem System ein Teilchen nicht zu einem Platz springen kann, welcher bereits besetzt ist, spricht man hierbei auch von einer *simple exclusion* oder Ausschlusswechselwirkung. Aufgrund der Asymmetrie der Raten ($\Gamma_i^+(t) \neq \Gamma_i^-(t)$) bezeichnet man dieses Modell als *Asymmetric Simple Exclusion Process* (ASEP).

Die mittlere Besetzungszahl $\langle n_i \rangle$ lässt sich als Besetzungswahrscheinlichkeit p_i , ein Teilchen an der Stelle i zu finden, interpretieren bzw. mit der Teilchendichte ρ_i in Zusammenhang bringen,

$$p_i = a\rho_i = \langle n_i \rangle. \quad (2.12)$$

Die Dichte ρ_i entspricht der Anzahl der Teilchen, die sich im Mittel an der Stelle i in einem Intervall der Länge a befinden. Es ist zweckmäßig die relative Koordinate $x_i = \frac{i}{L}$ einzuführen, um Systeme unterschiedlicher Größe besser miteinander vergleichen zu können. Mit der relativen Koordinate skaliert sich die Gitterkonstante a zu $\Delta x = \frac{a}{L}$, wodurch auch die Teilchendichte (2.12) skaliert werden muss,

$$p_{x_i} = \Delta x \rho_{x_i} = \langle n_{x_i} \rangle. \quad (2.13)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird die Gitterkonstante a im Folgenden zu $a = 1$ gesetzt. Es müssen noch die Bedingungen an den Rändern $i = 1$ und $i = N$ formuliert werden, wobei häufig zwischen offenen und periodischen Randbedingungen unterschieden wird (siehe Abbildung 2.1).

Bei offenen Randbedingungen koppeln die beiden Plätze $i = 1$ und $i = N$ jeweils an ein Teilchenreservoir. Bei $i = 1$ treten Teilchen innerhalb einer Zeitdauer dt mit einer Wahrscheinlichkeit $\alpha_{in}dt$ aus einem Reservoir in das System ein bzw. mit einer Wahrscheinlichkeit $\alpha_{out}dt$ aus dem System aus. Ebenso treten Teilchen bei $i = N$ mit einer Wahrscheinlichkeit $\beta_{in}dt$ aus einem Reservoir in das System ein sowie mit einer Wahrscheinlichkeit $\beta_{out}dt$ aus dem System aus.

Bei periodischen Randbedingungen kann ein Teilchen bei $i = N$ zur Zeit t mit einer Rate $\Gamma_N^+(t)$ nach $i = 1$ bzw. ein Teilchen bei $i = 1$ mit einer Rate $\Gamma_1^-(t)$ nach $i = N$

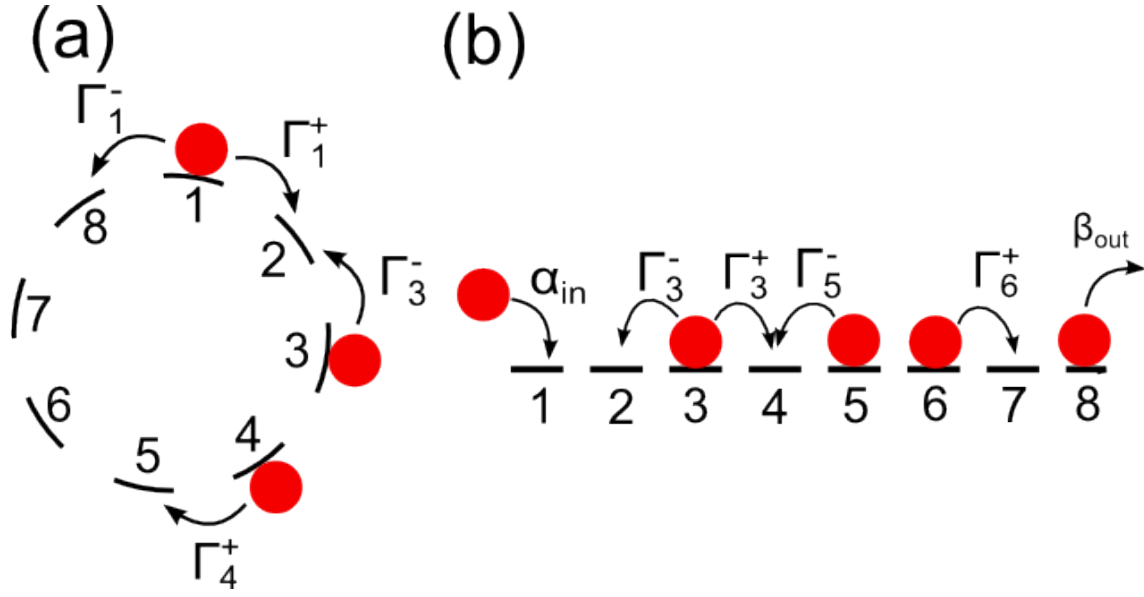


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des ASEP mit (a) periodischen und (b) offenen Randbedingungen.

springen, wodurch das System zu einem Ring geschlossen wird. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung von Systemen mit periodischen Randbedingungen.

Die Mastergleichung (2.4) lässt sich für ASEP-Systeme mit periodischen Randbedingungen und den Raten (2.10) als Ratengleichung

$$\partial_t \langle n_i \rangle = -(\langle \Gamma_i^+ n_i \tilde{n}_{i+1} - \Gamma_i^- n_{i+1} \tilde{n}_i \rangle - \langle \Gamma_{i-1}^+ n_{i-1} \tilde{n}_i - \Gamma_{i-1}^- n_i \tilde{n}_{i-1} \rangle) \quad (2.14)$$

schreiben. Auf die Umformung zu einer Ratengleichung wird in [13] eingegangen. Ein Teilchenstrom wird über

$$j_i(t) = \langle \Gamma_i^+(t) n_i \tilde{n}_{i+1} - \Gamma_i^-(t) n_{i+1} \tilde{n}_i \rangle = \langle \hat{j}_{n,i} \rangle = \langle \hat{j}_i(t) \rangle \quad (2.15)$$

mit der Stromobservablen

$$\hat{j}_{n,i} = \hat{j}_i(t) = \Gamma_i^+(t) n_i \tilde{n}_{i+1} - \Gamma_i^-(t) n_{i+1} \tilde{n}_i \quad (2.16)$$

eingeführt. Dann wird (2.14) zu,

$$\partial_t \langle n_i \rangle = -(j_i(t) - j_{i-1}(t)). \quad (2.17)$$

Dies lässt sich beim Übergang in die Koordinate x_i und dem thermodynamischen Limes ($L \rightarrow \infty$) als Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t \rho_{x_i} = -\partial_{x_i} j_{x_i} \quad (2.18)$$

schreiben, was die Bedeutung von (2.15) als Teilchenstrom nahelegt. Die Stromobservable $\hat{j}_{n,i} = \hat{j}_i(t)$ entspricht dem momentanen Strom eines Systems zur Zeit t bzw.

in einem Mikrozustand \mathbf{n} . Zur Unterscheidung zum Makrostrom $j(t)$ wird diese Größe mit einem *Dachzeichen* gekennzeichnet. Sie ist eine wichtige Größe, um Zustände außerhalb des Gleichgewichtes zu beschreiben.

Im Folgenden werden der Einfachheit halber häufig zeit- und ortsunabhängige Größen betrachtet. Bei der Bezeichnung von zeit- und ortsunabhängigen Größen werden die Orts- und Zeitkoordinaten unterdrückt, d.h. die Ströme $j_i(t)$ werden mit j und die Raten $\Gamma_i^\pm(t)$ mit Γ^\pm bezeichnet.

2.2.2 Berechnungen zum ASEP-Modell

Die Mikrozustandsverteilung in stationären Zuständen $p_{\mathbf{n}}$ lässt sich für das ASEP-Modell exakt berechnen [14]. Die Übergangraten aus (2.10) erfüllen bei zeit- und ortsunabhängigen Sprungraten Γ^\pm die Gleichung

$$\sum_{\mathbf{m}} \omega_{\mathbf{n}\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{m}} \omega_{\mathbf{m}\mathbf{n}}. \quad (2.19)$$

Dies kann wegen (2.7) nur mit

$$p_{\mathbf{m}} = p_{\mathbf{n}} \quad (\text{für alle Zustände } \mathbf{m}, \mathbf{n}) \quad (2.20)$$

richtig sein. Somit ist die Mikrozustandsverteilung eine Gleichverteilung. Bei L Plätzen und N Teilchen gibt es $\binom{L}{N}$ verschiedene Konfigurationen. Die Dichte (2.12) beträgt damit

$$\rho_i = \langle n_i \rangle = \frac{1}{\binom{L}{N}} \sum_{\mathbf{n}} n_i = \frac{\binom{L-1}{N-1}}{\binom{L}{N}} = \frac{N}{L} = \rho. \quad (2.21)$$

Analog erhält man für den Strom (2.15):

$$\begin{aligned} j &= \langle \Gamma^+ n_i \tilde{n}_{i+1} - \Gamma^- n_{i+1} \tilde{n}_i \rangle = (\Gamma^+ - \Gamma^-) \frac{\binom{L-2}{N-1}}{\binom{L}{N}} \\ &= \Delta\Gamma \frac{L}{L-1} \frac{N}{L} \left(1 - \frac{N}{L}\right) = \frac{L}{L-1} \Delta\Gamma \rho \tilde{\rho} \stackrel{L \gg 1}{\approx} \left(1 + \frac{1}{L}\right) \Delta\Gamma \rho \tilde{\rho} \end{aligned} \quad (2.22)$$

mit $\tilde{\rho} = 1 - \rho$ und $\Delta\Gamma = \Gamma^+ - \Gamma^-$. Die endliche Systemgröße äußert sich in dem Faktor $\frac{L}{L-1} \stackrel{L \gg 1}{\approx} 1 + \frac{1}{L}$. Der Faktor geht im thermodynamischen Limes ($L \rightarrow \infty$) gegen 1. Für große L wird der Einfluss der endlichen Systemgröße durch $\frac{1}{L}$ beschrieben. Bereits bei $L = 1000$ ist dieser Einfluss mit $\frac{1}{L} = 0,001$ hinreichend klein, so dass später diese Systemgröße in den Simulationen verwendet wird. Im thermodynamischen Limes beträgt der Strom

$$j = \Delta\Gamma \rho \tilde{\rho}. \quad (2.23)$$

2.2.3 Das Multikomponenten-ASEP-Modell

Das ASEP-Modell lässt sich auf vielfältige Weise erweitern. In diesem Kapitel wird das ASEP-Modell auf Systeme mit M unterschiedlichen Teilchensorten $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_M)$, die sich in ihren Raten $\mathbf{\Gamma}^\pm(t) = (\Gamma^{\pm\alpha_1}(t), \dots, \Gamma^{\pm\alpha_M}(t))$ unterscheiden, erweitert. Untersuchungen zu einem Zweikomponenten-System findet man in [15]. Die Teilchenzahlen N_{α_k} der Teilchen der Sorte α_k werden zu einem Vektor $\mathbf{N} = (N_{\alpha_1}, \dots, N_{\alpha_k})$ zusammengefasst. Jede Komponente n_i des Zustandsvektors \mathbf{n} kann die folgenden Werte annehmen:

$$n_i = \begin{cases} 0 & \text{falls der } i\text{-te Platz vakant ist} \\ 1 & \text{falls der } i\text{-te Platz mit einem } \alpha_1\text{-Teilchen besetzt ist} \\ 2 & \text{falls der } i\text{-te Platz mit einem } \alpha_2\text{-Teilchen besetzt ist} \\ \dots & \\ M & \text{falls der } i\text{-te Platz mit einem } \alpha_M\text{-Teilchen besetzt ist} \end{cases} \quad (2.24)$$

$n_i^{\alpha_k}$ bezeichnet die Anzahl der α_k -Teilchen auf dem i -ten Platz,

$$n_i^{\alpha_k} = \begin{cases} 0 & \text{falls der } i\text{-te Platz vakant ist} \\ 1 & \text{falls der } i\text{-te Platz mit einem } \alpha_k\text{-Teilchen besetzt ist} \end{cases} \quad (2.25)$$

Die $n_i^{\alpha_k}$ werden zu einem Vektor $\mathbf{n}^{\alpha_k} = (n_1^{\alpha_k}, \dots, n_L^{\alpha_k})$ zusammengefasst. Die Übergangsraten ω_{nm} dieses Systems sind

$$\omega_{nm} = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^L (\Gamma^{+\alpha_k}(t) n_i^{\alpha_k} \tilde{n}_{i+1} + \Gamma^{-\alpha_k}(t) n_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_i) \delta_{mn^{(i,i+1)}}. \quad (2.26)$$

Dichten lassen sich für die α_k -Teilchen mit

$$\rho_i^{\alpha_k} = \langle n_i^{\alpha_k} \rangle \quad (2.27)$$

eingeführen. Die Gesamtdichte ρ_i setzt sich additiv aus den Teildichten zusammen,

$$\rho_i = \sum_{k=1}^M \rho_i^{\alpha_k}. \quad (2.28)$$

Der Strom der α_k -Teilchen ist über

$$j_i^{\alpha_k}(t) = \langle \Gamma^{+\alpha_k}(t) n_i^{\alpha_k} \tilde{n}_{i+1} - \Gamma^{-\alpha_k}(t) n_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_i \rangle \quad (2.29)$$

mit $\tilde{n}_i = 1 - \sum_{k=1}^M n_i^{\alpha_k}$ definiert. Die Teilströme werden zu einem Vektor $\mathbf{j}_i(t) = (j_i^{\alpha_1}(t), \dots, j_i^{\alpha_M}(t))$ zusammengefasst und ein Gesamtstrom wird über die Summe der Teilströme eingeführt,

$$j_i(t) = \sum_{k=1}^M j_i^{\alpha_k}(t). \quad (2.30)$$

Ebenso wie beim Monokomponenten-ASEP-Modell ist eine Stromobservable durch

$$\hat{j}_{\mathbf{n}(t),i}^{\alpha_k} = \hat{j}_i^{\alpha_k}(t) = \Gamma^{+\alpha_k}(t)n_i^{\alpha_k}\tilde{n}_{i+1} - \Gamma^{-\alpha_k}(t)n_{i+1}^{\alpha_k}\tilde{n}_i \quad (2.31)$$

gegeben. Ferner wird eine Stromobservable

$$\hat{j}_{tot}^{\alpha_k}(t) = \sum_{i=1}^L j_{\mathbf{n}(t),i}^{\alpha_k} = \sum_{i=1}^L (\Gamma^{+\alpha_k}(t)n_i^{\alpha_k}\tilde{n}_{i+1} - \Gamma^{-\alpha_k}(t)n_{i+1}^{\alpha_k}\tilde{n}_i) \quad (2.32)$$

für den totalen Strom definiert. In dieser Arbeit werden insbesondere Zweikomponenten-Systeme mit einer Simulation untersucht. Zur Unterscheidung der beiden Teilchensorten wird die Notation $\alpha_1 = A$ und $\alpha_2 = B$ vereinbart.

2.2.4 Kräfte und Glauber-Raten

Bei einem getriebenen System müssen die Raten $\Gamma^{\pm\alpha_k}(t)$ mit Kraftfeldern $\mathbf{f}(t) = (f^{\alpha_1}(t), \dots, f^{\alpha_M}(t))$ in Zusammenhang gebracht werden. Hierzu werden Glauber-Raten

$$\Gamma^{\pm\alpha_k}(t) = \frac{2\Gamma_0^{\pm\alpha_k}(t)}{e^{\mp f^{\alpha_k}(t)} + 1} \quad (2.33)$$

verwendet, da sie für große Kräfte saturieren. $\Gamma_0^{\pm\alpha_k}(t)$ bezeichnet die Raten bei Abwesenheit des Kraftfeldes. Um einen stationären Zustand zu erreichen, müssen die Kräfte zeitunabhängig sein, $\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}$. Im thermodynamischen Limes gilt wegen (2.23) und (2.33) für den Strom im Monokomponenten-ASEP-Modell

$$j = 2 \left(\frac{\Gamma_0^+}{e^{-f} + 1} - \frac{\Gamma_0^-}{e^{+f} + 1} \right) \rho \tilde{\rho}. \quad (2.34)$$

2.3 Die Simulation

In diesem Abschnitt wird der Ablauf und die Implementierung der Computersimulation eines Zweikomponenten-ASEP-Modells behandelt. Die Sprungraten sind in diesem Abschnitt immer zeit- und ortsunabhängig.

2.3.1 Der Algorithmus der Simulation

Die durchgeführte Simulation beruht auf dem kinetischen Monte-Carlo-Algorithmus (KMC-Algorithmus) oder auch BKL-Algorithmus nach Bortz, Kalos und Lebowitz [16]. Dieser Algorithmus wird im Folgenden vorgestellt.

Alle Übergänge γ aus einem Zustand \mathbf{n} werden in unterschiedliche Klassen K_γ eingeteilt. Die Klassen charakterisieren die Art des Sprunges. Im ASEP mit periodischen Randbedingungen und zwei Teilchensorten gibt es vier unterschiedliche Klassen, nämlich ein Sprung von i nach $i+1$ und ein Sprung von i nach $i-1$ jeweils für die A - und B -Teilchen (Abb. 2.2). Im offenen System gibt es zwölf Klassen, da zusätzlich A - und B -Teilchen jeweils an den beiden Reservoiren in das System hinein- oder aus dem

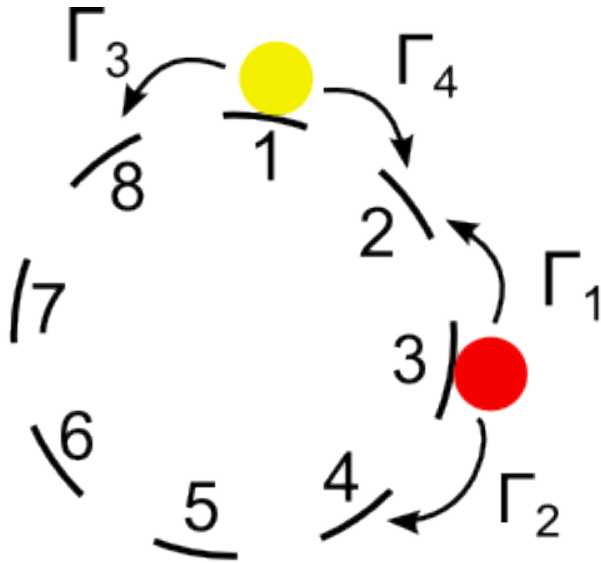


Abbildung 2.2: Die möglichen Übergänge der A -Teilchen (rot) und der B -Teilchen (gelb) im Ringsystem.

System herausspringen können. Jede Klasse hat N_γ Elemente und jeder Klasse K_γ wird eine feste Rate Γ_γ zugeordnet. Eine Gesamtrate ergibt sich daraus zu

$$\Gamma_{tot} = \sum_{\gamma} N_\gamma \Gamma_\gamma. \quad (2.35)$$

Um die Dynamik des Systems im Sinne der Mastergleichung korrekt abzubilden, muss die Zeit, welche zwischen zwei Simulationsschritten vergeht, berechnet werden. $\Gamma_{tot}\Delta t$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang nach einer sehr kleinen Zeit Δt erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitintervall $[\tau, \tau + \Delta t]$ mit $\tau = n\Delta t$ ($n \in \mathbb{N}$) sowie $\Delta t \rightarrow dt$ ein Übergang stattfindet, beträgt

$$\psi(\tau)dt = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} ((1 - \Gamma_{tot}\Delta t)^{\frac{\tau}{\Delta t}} \Gamma_{tot}\Delta t) = \Gamma_{tot} e^{-\Gamma_{tot}\tau} dt. \quad (2.36)$$

Die Zeitvariable τ ist somit exponentialverteilt.

Eine exponentialverteilte Zufallsvariable wird mit einem Pseudo-Zufallsgenerator, der gleichverteilte reelle Zufallszahlen $r \in [0, 1[$ zieht, durch die Transformation

$$\tau(r) = -\frac{1}{\Gamma_{tot}} \ln(1 - r) \quad (2.37)$$

erzeugt. Zu Beginn der Simulation wird ein zufälliger Anfangszustand \mathbf{n}_0 mit einer vorgegebenen Zahl N_A an A -Teilchen und N_B an B -Teilchen generiert. Anschließend werden alle möglichen Prozesse den entsprechenden Klassen zugeordnet und die N_γ sowie Γ_{tot} berechnet. Als nächstes wird eine Zufallszahl $r_1 \in [0, 1[$ gezogen und mit

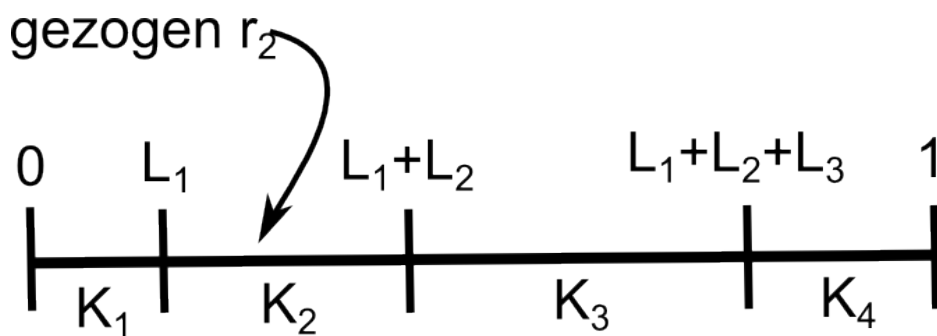


Abbildung 2.3: Einteilung des Intervalls einer Zufallszahl r_2 in verschieden große Teilintervalle L_γ . In diesem Fall wird ein Prozess der Klasse K_2 ausgeführt.

(2.37) der stochastische Zeitschritt τ berechnet. Schließlich muss die Klasse des sich ereignenden Teilchensprungs mit einer weiteren Zufallszahl $r_2 \in [0, 1[$ ermittelt werden. Die Klassen sind durch die Anzahl ihrer Elemente N_γ und der Raten Γ_γ gewichtet. Deshalb wird das Intervall der Zufallszahl r_2 in Intervalle der Länge

$$L_\gamma = \frac{N_\gamma \Gamma_\gamma}{\Gamma_{tot}} \quad (2.38)$$

unterteilt (siehe Abb. 2.3).

So kann die gezogene Zahl r_2 einer Klasse K_γ zugeordnet werden. Innerhalb der Klasse K_γ ist jeder Prozess gleich wahrscheinlich. Um sich für einen der N_γ Prozesse zu entscheiden, wird eine dritte gleichverteilte Zufallszahl $r_3 \in [1, N_\gamma] \subset \mathbb{N}$ gezogen, woraufhin der ausgewählte Prozess ausgeführt wird. Daraufhin werden die N_γ und Γ_{tot} , dem neuen Zustand \mathbf{n}_1 entsprechend, korrigiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die Systemzeit t eine vorher festgelegte Zeit t^* überschreitet. Der Ablauf der Simulation ist in der Abbildung 2.4 dargestellt.

Mittelwerte werden in der Simulation als Zeitmittel berechnet,

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt. \quad (2.39)$$

Da die Simulation nach einer endlichen Zeit beendet werden soll, muss man das Integral nach einer vorher festgelegten Zeit T abschneiden. Außerdem muss das Integral diskretisiert werden, da die Zeit zwischen zwei Simulationsschritten endlich ist. Dadurch wird die Mittelwertberechnung zu

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{T} \sum_{k=1}^N A(t_k) \Delta t_k. \quad (2.40)$$

N ist die Anzahl der Simulationsschritte nach denen eine Zeit T vergangen ist.

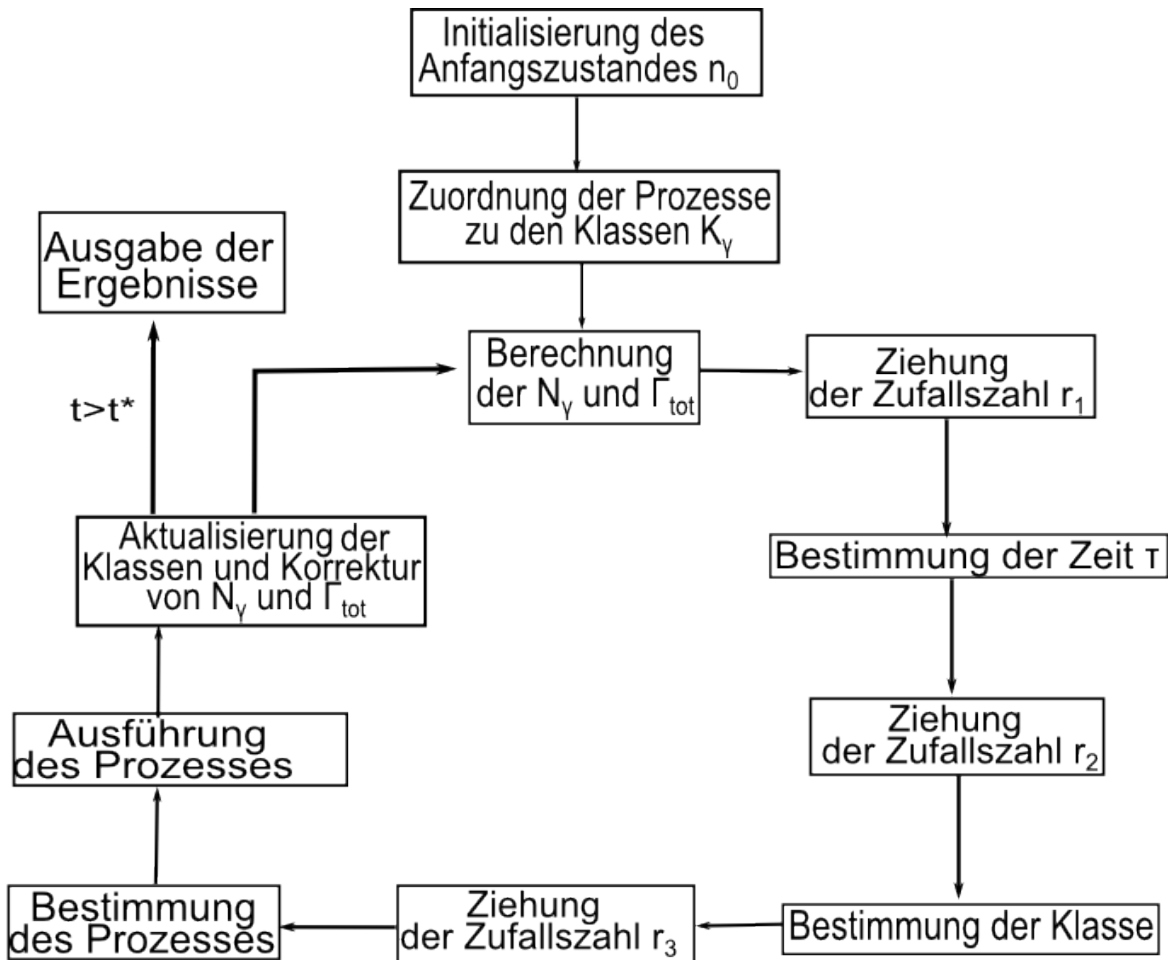


Abbildung 2.4: Darstellung der Ausführung der Simulation. Zunächst wird ein Startzustand n_0 erzeugt. Die möglichen Prozesse dieses Zustandes werden in Klassen eingeteilt und die zugehörigen Werte für N_γ und Γ_{tot} berechnet. Durch die Ziehung einer Zufallszahl r_1 wird die stochastische Zeit und durch die Ziehung einer zweiten Zufallszahl r_2 eine Klasse bestimmt. Innerhalb dieser Klasse wird mit einer dritten Zufallszahl r_3 der auszuführende Prozess ermittelt und ausgeführt. Die Klassen werden aktualisiert und die Werte für N_γ und Γ_{tot} dem neuen Zustand angepasst. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt bis die Systemzeit t eine vorher festgelegte Zeit t^* überschreitet.

2.3.2 Programmstruktur

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Umsetzung des KMC-Algorithmus im verwendeten Computerprogramm gegeben.

Das Programm arbeitet prozedural und ist in C/C++ geschrieben. Eine Initialisierungsmethode *init()* generiert einen zufälligen Startzustand und befüllt ein Array der Länge L mit Einsen für A - und Zweien für B -Teilchen. Leere Stellen werden mit Nullen befüllt. Für jede Klasse K_γ wird eine Liste L_γ erstellt. Jedes Teilchen einer Liste L_γ kann einen Übergang der Klasse K_γ durchführen. Eine Methode *run()* führt die Simulationsschritte aus. Dazu wird mit einer Zufallszahl eine Liste ausgewählt. Innerhalb dieser Liste wird ein Teilchen zufällig ausgesucht und der entsprechende Prozess durchgeführt. Anschließend werden die Listen aktualisiert und der Vorgang wiederholt.

2.3.3 Überprüfung und Konvergenz des Simulationsprogrammes

Da das bereits behandelte Monokomponenten-ASEP-Modell gut erforscht ist, ist es geeignet, um das Simulationsprogramm auf seine Korrektheit zu überprüfen. Betrachtet wird ein Monokomponenten-ASEP mit einer Gittergröße $L = 1000$ und einer Teilchenzahl $N = 620$. Die Raten sind $\Gamma^+ = 1$ und $\Gamma^- = 0$. Dieser Spezialfall wird als *Totally Asymmetric Simple Exclusion Process* (TASEP) bezeichnet. Nach (2.21) muss die Teilchendichte des Systems homogen sein und 0,62 betragen. Die Abbildung 2.5(a) zeigt Simulationsergebnisse für die Teilchendichte ρ in Abhängigkeit des Ortes x bei einer Mittelung über unterschiedlich viele Simulationsschritte. Die Dichten streuen um den Wert von 0,62, wobei die Streuung bei einer Mittelung über eine größere Anzahl an Simulationsschritten immer kleiner wird. In der Abbildung 2.5(b) ist die Standardabweichung der gemessenen Kurve von der theoretischen Kurve ($f(x) = 0,62$) in Abhängigkeit der Simulationsschritte aufgetragen. Dieses Diagramm ermöglicht es die Konvergenz der simulativen Berechnung an das theoretische Ergebnis zu untersuchen. Es kann kein exakter Konvergenzpunkt angegeben werden, jedoch ist zu erkennen, dass bei 10^8 Simulationsschritten ein zusätzlicher Aufwand kaum noch zu einer Verbesserung führt. Die Simulationen in dieser Arbeit werden meistens bei 10^7 bis 10^8 Simulationsschritten durchgeführt.

Als weitere Überprüfung dient die Strom-Dichte-Relation (2.22). In der Abbildung 2.6 sind die aus der Simulation berechneten Ströme in Abhängigkeit der Bulkdichte zusammen mit der theoretisch berechneten Strom-Dichte-Kurve aufgetragen. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation.

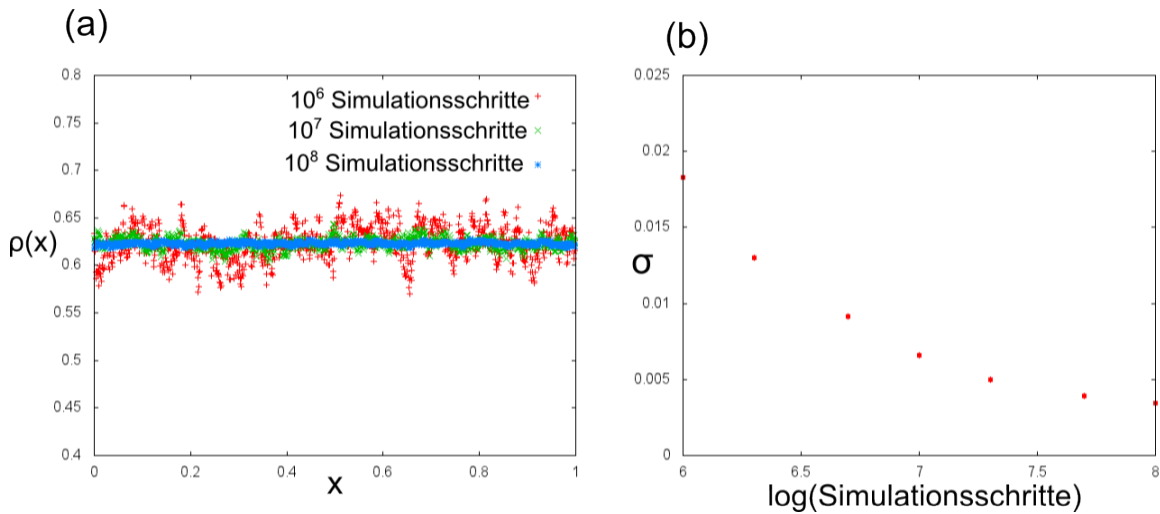


Abbildung 2.5: Betrachtung zur Genauigkeit der Simulation bei einem *ASEP* mit einer Teilchensorte, $L = 1000$ Gitterplätzen und $N = 620$ Teilchen. (a) Die Dichten sind in Abhängigkeit des Ortes aufgetragen. Sie streuen um den theoretischen Wert von 0,62. Die Streuung nimmt bei einer größeren Anzahl an Simulationsschritten ab. (b) Die Standardabweichung vom theoretischen Wert ist in Abhängigkeit der Zahl der Simulationsschritte aufgetragen.

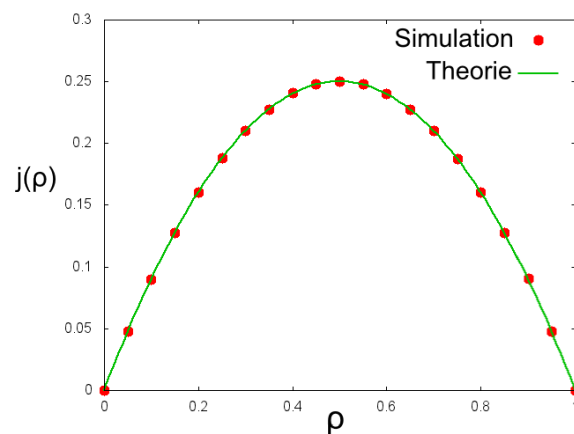


Abbildung 2.6: Strom-Dichte-Relation für ein *ASEP* mit einer Teilchensorte, $L = 1000$ Gitterplätzen und $N = 620$ Teilchen bei 10^7 Simulationsschritten pro Messung. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erkennen.

3 Störung aus dem Gleichgewicht

In diesem Kapitel wird die Reaktion von Gleichgewichtssystemen auf kleine Störungen untersucht. Zunächst werden dazu die lineare Antworttheorie und das Fluktuation-Dissipations-Theorem vorgestellt, um sie anschließend auf das Multikomponenten-ASEP-Modell anzuwenden. Näheres zu den Rechnungen findet man auch in [7, 17, 18]. Die theoretischen Berechnungen werden am Ende des Kapitels mit Simulationsergebnissen überprüft.

Alle Größen, die sich auf ein ungestörtes System in einem stationären Nicht-Gleichgewicht beziehen, werden im Folgenden mit einer 0 indiziert. Handelt es sich um ein System im Gleichgewicht, bekommen sie ein eq als Index. Insbesondere ist $\langle \dots \rangle$ eine Mittelung bzgl. eines gestörten Systems, $\langle \dots \rangle_0$ eine Mittelung bzgl. eines nicht gestörten Systems in einem stationären Nicht-Gleichgewicht und $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ eine Mittelung bzgl. eines Gleichgewichtssystems.

3.1 Lineare Antworttheorie

Die Dynamik eines Systems werde durch die folgende Gleichung mit einer Matrix $\mathbf{U}(t)$ und einem Vektor $\mathbf{p}(t) = (p_{n_1}(t), p_{n_2}(t), \dots)$ beschrieben,

$$\partial_t \mathbf{p}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{p}(t). \quad (3.1)$$

Wenn die Komponenten der Matrix $\mathbf{U}(t)$ denen von (2.5) entsprechen, geht dies in die Mastergleichung über. Die Lösung dieser Gleichung lässt sich mit der Anfangsbedingung $\mathbf{p}(t_0)$ zur Zeit t_0 formal als Dysonreihe

$$\mathbf{p}(t) = \hat{T} \exp \left\{ \int_{t_0}^t \mathbf{U}(t') dt' \right\} \mathbf{p}(t_0) \quad (3.2)$$

schreiben, wobei \hat{T} der Zeitordnungsoperator ist, der eine beliebige Permutation π der Zeiten $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ nach aufsteigenden Zeiten ordnet:

$$\hat{T} U(\pi(t_1)) \dots U(\pi(t_n)) = U(t_1) \dots U(t_n) \quad (3.3)$$

mit $\pi(t_1) < \dots < \pi(t_n)$. Das System werde mit einem schwachen Störfeld $\mathbf{f}(t) = (f^{\alpha_1}(t), \dots, f^{\alpha_M}(t))$ zur Zeit $t_0 = 0$ aus einem stationären Zustand extern gestört. In linearer Ordnung der Störung können die Matrix $\mathbf{U}(t)$ und die Observable $\mathbf{A}(t) = (A^{\alpha_1}(t), \dots, A^{\alpha_M}(t))$ gemäß

$$\mathbf{U}(t) = \mathbf{U}_0 + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k}(t) \mathbf{U}_1^{\alpha_k}, \quad (3.4)$$

$$A^{\alpha_k}(t) = A_0^{\alpha_k}(t) + f^{\alpha_k}(t)A_1^{\alpha_k}(t) \quad (3.5)$$

geschrieben werden. Im Zustand \mathbf{n} nehmen die Observablen die Werte $\mathbf{A}_n = (A_n^{\alpha_1}, \dots, A_n^{\alpha_M})$ an. Zudem ist $\mathbf{p}(0) = \mathbf{p}_0$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung des ungestörten Systems.

Damit lassen sich die Wahrscheinlichkeiten \mathbf{p} des gestörten Systems in linearer Ordnung der Störung schreiben als

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \left. \frac{\delta \mathbf{p}}{\delta f^{\alpha_k}(t')} \right|_{f=0} dt' \quad (3.6)$$

$$= \mathbf{p}_0 + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \exp \left\{ \mathbf{U}_0(t-t') \right\} \mathbf{U}_1^{\alpha_k} \mathbf{p}_0 dt' \quad (3.7)$$

$$= \mathbf{p}_0 + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \mathbf{G}_0(t-t') \mathbf{U}_1^{\alpha_k} \mathbf{p}_0 dt', \quad (3.8)$$

wobei die Matrix des Zeitentwicklungsoperators

$$\mathbf{G}_0(t-t') = \exp \left\{ \mathbf{U}_0(t-t') \right\} \quad (3.9)$$

eingeführt wurde. $G_{0,ml}(t-t')$ entspricht der Wahrscheinlichkeit des ungestörten Systems vom Zustand \mathbf{l} zur Zeit t' in einen Zustand \mathbf{m} zur Zeit t überzugehen. Die Mittelwerte berechnen sich damit zu

$$\begin{aligned} \delta \langle A^{\alpha_i}(t) \rangle &= \langle A^{\alpha_i}(t) \rangle - \langle A_0^{\alpha_i}(t) \rangle_0 = \sum_{\mathbf{m}} p_{\mathbf{m}}(t) A_{\mathbf{m}}^{\alpha_i} - \langle A_0^{\alpha_i}(t) \rangle_0 \\ &= \langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i}(t) + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \sum_{lmn} A_{0,m}^{\alpha_k} G_{0,ml}(t-t') U_{1,ln}^{\alpha_k} p_{0,n} dt' \\ &= \langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i}(t) + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \sum_{lm} A_{0,m}^{\alpha_i} G_{0,ml}(t-t') C_{0,l}^{\alpha_k} p_{0,l} dt' \\ &= \langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i}(t) + \sum_{k=1}^M \int_0^t f^{\alpha_k}(t') \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_0^{\alpha_k}(t') \rangle_0 dt', \end{aligned} \quad (3.10)$$

mit dem Zweipunkt-Korrelator

$$\langle A_0^{\alpha_i}(t) C_0^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = \sum_{lm} A_{0,m}^{\alpha_i} G_{0,ml}(t-t') C_{0,l}^{\alpha_k} p_{0,l} \quad (3.11)$$

und der konjugierten Variablen

$$C_{0,l}^{\alpha_k} = \sum_{\mathbf{n}} U_{1,ln}^{\alpha_k} \frac{p_{0,n}}{p_{0,l}}. \quad (3.12)$$

Für ein konstantes Feld \mathbf{f} vereinfacht sich dies zu

$$\delta\langle A^{\alpha_i}(t) \rangle = \langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \int_0^t \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_0^{\alpha_k}(t') \rangle_0 dt'. \quad (3.13)$$

In (3.12) treten die Zeiten t und t' nur als Differenz $t - t'$ auf, weshalb der Zweipunkt-Korrelator zeittranslationsinvariant ist. Durch die Einführung der Zeitkoordinate $\tau = t - t'$ lässt sich (3.13) somit in der Form

$$\delta\langle A^{\alpha_i}(t) \rangle = \langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \int_0^t \langle A_0^{\alpha_i}(\tau) C_0^{\alpha_k}(0) \rangle_0 d\tau \quad (3.14)$$

schreiben. Nach dem Einschalten eines konstanten Feldes f^{α_k} strebt das System für $t \rightarrow \infty$ in einen stationären Nicht-Gleichgewichtszustand falls die Zweipunkt-Korrelatoren stärker als mit $\frac{1}{\tau}$ abklingen. In diesem Zustand sind alle Mittelwerte über mikroskopische Variablen konstant,

$$\begin{aligned} \delta\langle A^{\alpha_i} \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \delta\langle A^{\alpha_i}(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\langle A_1^{\alpha_i}(t) \rangle_0 f^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \int_0^t \langle A_0^{\alpha_i}(\tau) C_0^{\alpha_k}(0) \rangle_0 d\tau \right) \\ &= \langle A_1^{\alpha_i} \rangle_0 f^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \int_0^{\infty} \langle A_0^{\alpha_i}(\tau) C_0^{\alpha_k}(0) \rangle_0 d\tau \\ &= \langle A_1^{\alpha_i} \rangle_0 f^{\alpha_i} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} L_0^{\alpha_i \alpha_k}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

mit den Onsager- bzw. Transportkoeffizienten

$$L_0^{\alpha_i \alpha_k} = \int_0^{\infty} \langle A_0^{\alpha_i}(\tau) C_0^{\alpha_k}(0) \rangle_0 d\tau, \quad (3.16)$$

welche die Onsager-Matrix

$$\mathbf{L}_0 = \begin{pmatrix} L_0^{\alpha_1 \alpha_1} & L_0^{\alpha_1 \alpha_2} & \dots & L_0^{\alpha_1 \alpha_M} \\ L_0^{\alpha_2 \alpha_1} & L_0^{\alpha_2 \alpha_2} & \dots & L_0^{\alpha_2 \alpha_M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_0^{\alpha_M \alpha_1} & L_0^{\alpha_M \alpha_2} & \dots & L_0^{\alpha_M \alpha_M} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

bilden. Transportkoeffizienten ermöglichen eine quantitative Beschreibung irreversibler Prozesse bzgl. eines Referenzzustandes. Beispiele für Transportkoeffizienten sind die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ . Liegen in einem elektrischen Leiter sowohl ein Wärme- als auch ein elektrischer Strom vor, tritt an die Stelle der Transportkoeffizienten eine Transportmatrix. In der Regel sind die beiden Ströme

nicht voneinander unabhängig, d.h. die Nicht-Diagonalterme der Matrix verschwinden nicht, so dass Kreuzeffekte auftreten. Es ist von besonderem Interesse die Onsager-Koeffizienten für konkrete Systeme zu berechnen.

Im Gleichgewicht können die Mikrozustandsverteilungen aus (3.12) wegen (2.8) und (2.5) durch die Gleichgewichtsraten ersetzt werden,

$$C_{eq,t}^{\alpha_k} = \sum_n \frac{\omega_{eq,ln}}{\omega_{eq,nl}} \frac{\partial \omega_{nl}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} - \sum_n \frac{\partial \omega_{ln}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0}. \quad (3.18)$$

3.2 Das Fluktuations-Dissipations-Theorem

In diesem Abschnitt werden Fluktuationen von Systemvariablen mit der Energiedissipation bei Störungen in linearer Ordnung aus dem Gleichgewicht in Verbindung gebracht. Der Einfachheit halber wird eine mögliche Abhängigkeit der Variablen A^{α_k} durch ein Feld f^{α_k} in diesem Kapitel nicht berücksichtigt.

Die lineare Antwort nimmt mit der Antwortfunktion

$$\chi_{AC}^{\alpha_i \alpha_k}(t - t') = \langle A^{\alpha_i}(t) C^{\alpha_k}(t') \rangle \Theta(t - t') \quad (3.19)$$

sowie einer Kraft

$$f^{\alpha_k}(t) = \tilde{f}^{\alpha_k}(t) \Theta(t), \quad (3.20)$$

nach (3.10) die Form

$$\delta \langle A^{\alpha_i}(t) \rangle = \sum_{k=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} f^{\alpha_k}(t') \chi_{AC}^{\alpha_i \alpha_k}(t - t') dt' \quad (3.21)$$

an. Die Thetafunktion

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{falls } t \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (3.22)$$

stellt sicher, dass die Antwortfunktion kausal ist, d.h. die Antwort zur Zeit t hängt nur von der Störung $f(t')$ zu Zeiten $t' \leq t$ ab und dass die Störung $f(t)$ zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet wird.

Das Integral in (3.21) entspricht einer Faltung zweier Funktionen und zerfällt unter einer Fourier-Transformation in ein Produkt der Fouriertransformierten dieser Funktionen,

$$\delta \langle \hat{A}^{\alpha_i}(\omega) \rangle = \sum_{k=1}^M \hat{f}^{\alpha_k}(\omega) \hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i \alpha_k}(\omega), \quad (3.23)$$

mit

$$\delta\langle\hat{A}^{\alpha_i}(\omega)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\langle A^{\alpha_i}(t)\rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (3.24)$$

$$\hat{f}^{\alpha_i}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f^{\alpha_i}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3.25)$$

$$\hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.26)$$

Die allgemeine Suszeptibilität $\hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(\omega)$ lässt sich, da die Antwortfunktion reell ist, wie folgt in einen Imaginär- und einen Realteil zerlegen,

$$\hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \cos(\omega t) dt - i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \sin(\omega t) dt \quad (3.27)$$

$$= \hat{\chi}_{AC}'^{\alpha_i\alpha_k}(\omega) + i\hat{\chi}_{AC}''^{\alpha_i\alpha_k}(\omega), \quad (3.28)$$

wobei

$$\hat{\chi}_{AC}'^{\alpha_i\alpha_k}(\omega) = \text{Re}(\hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(\omega)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.29)$$

der Realteil und

$$\hat{\chi}_{AC}''^{\alpha_i\alpha_k}(\omega) = \text{Im}(\hat{\chi}_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(\omega)) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \sin(\omega t) dt \quad (3.30)$$

der Imaginärteil der Suszeptibilität ist. In stationären Zuständen lässt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil und der dissipierten Energie herstellen. Dies wird mit einem Monokomponenten-System, welches durch ein Kraftfeld $f(t)$ gestört wird, demonstriert. Die Dynamik des Systems werde durch eine Hamiltonfunktion $H(t)$ beschrieben. Die Hamiltonfunktion schreibt sich in linearer Ordnung der Störung zu

$$H(t) = H_0 - \left. \frac{\partial H(t)}{\partial f(t)} \right|_{f=0} f(t), \quad (3.31)$$

so dass für die innere Energie $U(t)$

$$U(t) = \langle H(t) \rangle = \langle H_0(t) \rangle - \left\langle \left. \frac{\partial H(t)}{\partial f(t)} \right|_{f=0} \right\rangle f(t) \quad (3.32)$$

folgt. Da nur stationäre Zustände betrachtet werden, ist die Mikrozustandsverteilung \mathbf{p} hierbei als konstant anzunehmen. Es folgt für die Leistung

$$P(t) = \frac{\partial U(t)}{\partial t} = - \left\langle \frac{\partial H(t)}{\partial f(t)} \Big|_{f=0} \right\rangle \frac{\partial f(t)}{\partial t}. \quad (3.33)$$

Die Mittelwerte lassen sich in linearer Ordnung der Störung mit einer Antwortfunktion $\chi(t-t')$ in der Form

$$\left\langle \frac{\partial H(t)}{\partial f(t)} \Big|_{f=0} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t') f(t') dt' \quad (3.34)$$

schreiben. Dies in (3.33) eingesetzt, ergibt

$$P(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t-t') f(t') \frac{\partial f(t)}{\partial t}. \quad (3.35)$$

Durch das Einsetzen der Fouriertransformierten der Antwortfunktion erhält man

$$P(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \hat{\chi}(\omega) f(\omega) \frac{\partial f(t)}{\partial t} \exp(i\omega t). \quad (3.36)$$

Die Energieänderung ΔE ergibt sich damit zu

$$\Delta E = \int_0^{\infty} P(t) dt = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega i\omega \hat{\chi}(\omega) |f(\omega)|^2 = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega i\omega \hat{\chi}''(\omega) |f(\omega)|^2. \quad (3.37)$$

Da die Energieänderung reell ist, muss der Realteil der Antwortfunktion verschwinden, so dass sie durch ihren Imaginärteil ersetzt werden kann. Somit hängt der Imaginärteil der Antwortfunktion mit der Energieänderung und damit mit der Dissipation zusammen.

Der Imaginärteil kann auch mit Zweipunkt-Korrelatoren in Verbindung gebracht werden. Zu diesem Zweck wird der Zweipunkt-Korrelator (3.11) weiter umgeformt. Betrachtet wird die Zustandsverteilung $p_{\text{eq},\mathbf{n}}$ eines Gleichgewichtszustandes. Aus diesem Zustand werde mit einem kleinen konstanten Feld $\mathbf{f} = (f^{\alpha_1}, \dots, f^{\alpha_M})$ gestört, wodurch sich eine stationäre Verteilung $p_{\mathbf{n}} = p_{\text{eq},\mathbf{n}} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} p_{1,\mathbf{n}}^{\alpha_k}$ mit

$$p_{1,\mathbf{n}}^{\alpha_k} = \left. \frac{\partial p_{\mathbf{n}}}{\partial f^{\alpha_k}} \right|_{\mathbf{f}=0} \quad (3.38)$$

einstellt. Dies wird zusammen mit (3.4) in die stationäre Mastergleichung eingesetzt,

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{\mathbf{n}} \left[\left(U_{\text{eq},mn} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k}(t) U_{1,mn}^{\alpha_k} \right) \left(p_{\text{eq},n} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} p_{1,n}^{\alpha_k} \right) \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{n}} U_{\text{eq}} p_{\text{eq},n} + \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \left(\sum_{\mathbf{n}} U_{\text{eq},mn} p_{1,n}^{\alpha_k} + \sum_{\mathbf{n}} U_{1,mn}^{\alpha_k} p_{\text{eq},n} \right) + O(\mathbf{f}^2).
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Die quadratischen Terme in \mathbf{f} sind bei hinreichend kleinem \mathbf{f} vernachlässigbar. Der lineare Term verschwindet mit

$$\sum_{\mathbf{n}} U_{\text{eq},mn} p_{1,n}^{\alpha_k} = - \sum_{\mathbf{n}} U_{1,mn}^{\alpha_k} p_{\text{eq},n}. \tag{3.40}$$

Der Zweipunkt-Korrelator (3.11) lässt sich somit in der Form

$$\begin{aligned}
 \langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t) C_{\text{eq}}^{\alpha_k}(t') \rangle_{\text{eq}} &= \sum_{lmn} A_{\text{eq},m}^{\alpha_i} G_{\text{eq},ml}(t-t') U_{1,ln}^{\alpha_k} p_{\text{eq},n} \\
 &= - \sum_{lmn} A_{\text{eq},m}^{\alpha_i} G_{\text{eq},ml}(t-t') U_{\text{eq},ln} p_{1,n}^{\alpha_k} \\
 &= \frac{\partial}{\partial t'} \sum_{mn} A_{\text{eq},m}^{\alpha_i} G_{\text{eq},mn}(t-t') \frac{p_{1,n}^{\alpha_k}}{p_{\text{eq},n}} p_{\text{eq},n} \\
 &= \frac{\partial}{\partial t'} \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t) \left[- \frac{\partial s(t')}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\mathbf{f}=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}}
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

schreiben, wobei die stochastische Entropie

$$s_{\mathbf{n}} = - \ln p_{\mathbf{n}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial s_{\mathbf{n}}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\mathbf{f}=0} = - \frac{p_{1,n}^{\alpha_k}}{p_{\text{eq},n}} \tag{3.42}$$

eingeführt und

$$\begin{aligned}
 \sum_l G_{\text{eq},ml}(t-t') U_{\text{eq},ln} &= \sum_l \left[\exp \left\{ \mathbf{U}_{\text{eq}}(t-t') \right\} \right]_{ml} U_{\text{eq},ln} \\
 &= - \frac{\partial}{\partial t'} \left[\exp \left\{ \mathbf{U}_{\text{eq}}(t-t') \right\} \right]_{mn}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

ausgenutzt wurde. Der Zweipunkt-Korrelator aus (3.41) ist bei einer Störung aus dem Gleichgewicht symmetrisch, was eine Konsequenz des detaillierten Gleichgewichts

$$G_{\text{eq},mn}(t-t') p_{\text{eq},n} = G_{\text{eq},nm}(t-t') p_{\text{eq},m} \tag{3.44}$$

ist. Damit folgt

$$\begin{aligned}
 \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t) \left[- \frac{\partial s(t')}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\mathbf{f}=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}} &= \sum_{mn} A_{\text{eq},m}^{\alpha_i} G_{\text{eq},mn}(t-t') \frac{p_{1,n}^{\alpha_k}}{p_{\text{eq},n}} p_{\text{eq},n} \\
 &= \sum_{mn} \frac{p_{1,n}^{\alpha_k}}{p_{\text{eq},n}} G_{\text{eq},nm}(t-t') A_{\text{eq},m}^{\alpha_i} p_{\text{eq},m} = \left\langle \left[- \frac{\partial s(t)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\mathbf{f}=0} \right] A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t') \right\rangle_{\text{eq}}.
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

Aus (3.30) und (3.41) folgt für den Imaginärteil der Suszeptibilität

$$\begin{aligned}
 \hat{\chi}_{AC}^{\prime\prime\alpha_i\alpha_k}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AC}^{\alpha_i\alpha_k}(t) \sin(\omega t) dt \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(0) \left[- \frac{\partial s(-t)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}} \sin(\omega t) dt \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \omega \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(0) \left[\frac{\partial s(-t)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}} \cos(\omega t) dt.
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Dabei wurde einmal partiell integriert und ausgenutzt, dass der Korrelator für große Zeiten t gegen null konvergiert. Aus der Symmetrie des Zweipunkt-Korrelators folgt

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} \omega \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(0) \left[\frac{\partial s(-t)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}} \cos(\omega t) dt \tag{3.47}$$

$$= \frac{\omega}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(0) \left[\frac{\partial s(-t)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} \right] \right\rangle_{\text{eq}} \exp(-i\omega t) dt. \tag{3.48}$$

Der Imaginärteil der Suszeptibilität ist somit proportional zur Fouriertransformierten des Zweipunkt-Korrelators. Da der Zweipunkt-Korrelator die Korrelation von Fluktuationen zwischen der Variablen $A_{\text{eq}}^{\alpha_i}$ und einer konjugierten Variablen $C_{\text{eq}}^{\alpha_k}$ beschreibt, bezeichnet man (3.46) als Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT).

Aus (3.45) folgt, dass die Onsager-Koeffizienten (3.16) symmetrisch sind,

$$L_{\text{eq}}^{\alpha_i\alpha_k} = L_{\text{eq}}^{\alpha_k\alpha_i}. \tag{3.49}$$

Diese Symmetrien bezeichnet man als onsagersche Reziprozitätsrelationen. Somit reduzieren sich die onsagerschen Koeffizienten von M^2 auf $\frac{M(M+1)}{2}$ unabhängige Koeffizienten.

Zum Schluss soll noch das FDT für ein Monokomponenten-System, welches mit einer konstanten Kraft f gestört wird, hergeleitet werden. Für kleine Kräfte f sei die Mikrozustandsverteilung durch das kanonische Ensemble (2.2) gegeben. Es folgt für die Entropie (3.42)

$$s_{\mathbf{n}} = -\ln(p_{\mathbf{n}}) = \frac{H(f)}{k_B T} - \ln(Z). \tag{3.50}$$

Durch Einsetzen in (3.41) erhält man

$$\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t) C_{\text{eq}}(t')^{\alpha_k} \rangle = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t'} \left\langle A_{\text{eq}}^{\alpha_i}(t) \left[- \frac{\partial H(f)}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{f=0} (t') \right] \right\rangle_{\text{eq}}. \tag{3.51}$$

Mit diesem Zweipunkt-Korrelator erhält man die Standardform des FDT für Störungen aus dem Gleichgewicht.

3.3 Lineare Antwort im Multikomponenten-ASEP-Modell

Für das Multikomponenten-ASEP-Modell mit periodischen Randbedingungen erhält man durch Einsetzen der Raten (2.26) in (3.18) für die konjugierte Variable $C_{\text{eq}}^{\alpha_k}$,

$$C_{\text{eq},l}^{\alpha_k} = -\hat{j}_{\text{eq},l}^{\alpha_k}. \quad (3.52)$$

$\hat{j}_{\text{eq},l}^{\alpha_k}$ entspricht der totalen Stromobservablen (2.32), wobei der Index l im Folgenden unterdrückt wird und immer die Observable des totalen Stroms gemeint ist. Die lineare Antwort wird also von der Stromobservablen $\hat{j}_{\text{eq},l}^{\alpha_k}$ bestimmt. Das System werde durch ein konstantes Kraftfeld $\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}$ aus dem Gleichgewicht gestört. Daraus resultiert nach (3.15) ein Strom von

$$j^{\alpha_i} = \Gamma_{\text{eq}}^{\alpha_i} \rho^{\alpha_i} \tilde{\rho} f^{\alpha_i} - \frac{1}{L} \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \int_0^{\infty} \langle \hat{j}_{\text{eq}}^{\alpha_i}(\tau) \hat{j}_{\text{eq}}^{\alpha_k}(0) \rangle_{\text{eq}} d\tau = \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} L_{\text{eq}}^{\alpha_i \alpha_k} \quad (3.53)$$

mit den Onsager-Koeffizienten

$$L_{\text{eq}}^{\alpha_i \alpha_k} = \Gamma_{\text{eq}}^{\alpha_i} \rho^{\alpha_i} \tilde{\rho} \delta_{\alpha_i \alpha_k} - \frac{1}{L} \int_0^{\infty} \langle \hat{j}_{\text{eq}}^{\alpha_i}(\tau) \hat{j}_{\text{eq}}^{\alpha_k}(0) \rangle_{\text{eq}} d\tau. \quad (3.54)$$

Damit ist der Strom

$$\mathbf{j} = \mathbf{L}_{\text{eq}} \mathbf{f}. \quad (3.55)$$

3.4 Berechnung der Onsager-Koeffizienten

Aus der Gleichung (3.53) erhält man zwar prinzipiell die Ströme bzw. die Onsager-Koeffizienten, jedoch sind darin noch die Zweipunkt-Korrelatoren enthalten, welche sehr schwierig zu bestimmen sind und meistens als Zeitmittelwert über die Simulation berechnet werden müssen. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Zweipunkt-Korrelatoren eliminiert werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Darstellung auf Systeme mit zwei Teilchensorten A und B beschränkt, wobei sie sich anschließend auf Systeme mit beliebig vielen Teilchensorten erweitern lässt.

Die Stromobservable $\hat{j}_{\text{eq},l}^{\alpha_k}$ spielt eine wichtige Rolle bei der Berechnung des Stromes. Um den Ausdruck (3.53) weiter verarbeiten zu können, ist es deshalb hilfreich diese Observable auf ihre Eigenschaften zu untersuchen. Dies gelingt durch die Zusammenfassung der Teilchen auf dem Gitter zu Clustern. Ein Cluster ist eine lückenlose Aneinanderreihung von Teilchen, die von zwei vakanten Stellen begrenzt wird. Nur die beiden Teilchen, welche ein Cluster an den beiden Enden begrenzen, liefern einen Beitrag zur Stromobservablen. Deshalb werden die Cluster bezüglich der Teilchen an ihren beiden Enden, klassifiziert. Die Abbildung 3.1 zeigt Beispiele für mögliche Cluster

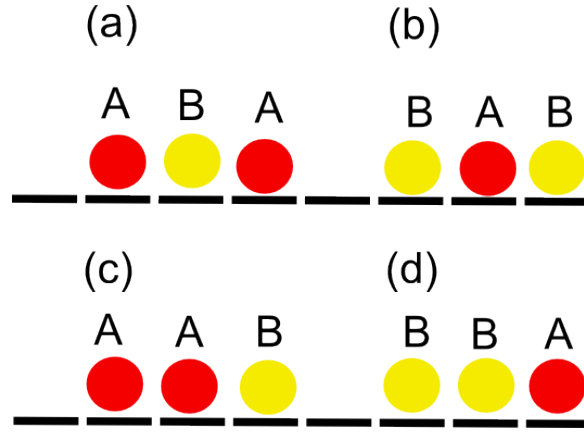


Abbildung 3.1: Die verschiedenen Cluster im Zweikomponenten-System. Die Cluster werden durch die Teilchensorten an den beiden Enden klassifiziert. (a) AA -Cluster, (b) BB -Cluster, (c) AB -Cluster, (d) BA -Cluster

im Zweikomponenten-System. Die Teilchen ordnen sich in AA -, AB -, BA - und BB -Clustern an. Die AA - und BB -Cluster tragen gemäß (2.31) nichts zur Stromobservablen bei. Jedes AB -Cluster liefert einen Beitrag $-\Gamma^{-A}$ für den A -Strom sowie Γ^{+B} für den B -Strom und jedes BA -Cluster liefert einen Beitrag Γ^{+A} für den A -Strom sowie $-\Gamma^{-B}$ für den B -Strom. Somit sind die Stromobservablen \hat{j}_n^A und \hat{j}_n^B nur von der Anzahl der AB -Cluster N_{AB} und der Anzahl der BA -Cluster N_{BA} abhängig. Sie lassen sich damit zu

$$\hat{j}_n^A = N_{BA}\Gamma^{+A} - N_{AB}\Gamma^{-A} \quad (3.56)$$

$$\hat{j}_n^B = N_{AB}\Gamma^{+B} - N_{BA}\Gamma^{-B}. \quad (3.57)$$

umschreiben. Im Gleichgewicht ($\Gamma^{\pm A} = \Gamma_{eq}^A$, $\Gamma^{\pm B} = \Gamma_{eq}^B$) reduziert sich dies auf

$$\hat{j}_{eq,n}^A = -(N_{AB} - N_{BA})\Gamma_{eq}^A \quad (3.58)$$

$$\hat{j}_{eq,n}^B = (N_{AB} - N_{BA})\Gamma_{eq}^B. \quad (3.59)$$

Aus (3.58) und (3.59) folgt

$$\frac{\hat{j}_{eq,n}^A}{\Gamma_{eq}^A} + \frac{\hat{j}_{eq,n}^B}{\Gamma_{eq}^B} = 0 \quad \text{für alle Zustände } \mathbf{n}. \quad (3.60)$$

Dies lässt sich auf Multikomponenten-Systeme verallgemeinern,

$$\sum_{k=1}^M \frac{\hat{j}_{eq,n}^{\alpha_k}}{\Gamma_{eq}^{\alpha_k}} = 0. \quad (3.61)$$

Mit diesem Resultat lassen sich die diagonalen Onsager-Koeffizienten $L_{eq}^{\alpha_i\alpha_i}$ durch Einsetzen von (3.61) in (3.54) mit den Kreuzkoeffizienten in Verbindung bringen,

$$L_{eq}^{\alpha_i\alpha_i} = \Gamma_{eq}^{\alpha_i} \rho^{\alpha_i} \bar{\rho} - \sum_{k \neq i} \frac{\Gamma_{eq}^{\alpha_i}}{\Gamma_{eq}^{\alpha_k}} L_{eq}^{\alpha_i\alpha_k}. \quad (3.62)$$

Die Teilchen können sich wegen der Ausschlusswechselwirkung nicht überholen, so dass alle Teilchen eine mittlere Geschwindigkeit \bar{v} haben. Der Strom j^{α_i} lässt sich auch mit der Geschwindigkeit \bar{v} gemäß

$$j^{\alpha_i} = \rho^{\alpha_i} \bar{v} \quad (3.63)$$

schreiben. Die Geschwindigkeit reagiert auf eine Störung in linearer Ordnung, so dass $\bar{v} = \sum_{k=1}^M f^{\alpha_k} \mu^{\alpha_k}$ mit den Mobilitäten μ^{α_k} , gilt. Gleichsetzen von (3.53) mit (3.63) liefert einen Zusammenhang zwischen den Mobilitäten und den Onsager-Koeffizienten,

$$L_{\text{eq}}^{\alpha_i \alpha_k} = \rho^{\alpha_i} \mu^{\alpha_k}. \quad (3.64)$$

Dies in (3.62) eingesetzt, führt unter Ausnutzung der Symmetrien (3.49) zu Ausdrücken für die Mobilitäten und damit für die Onsager-Koeffizienten $L_{\text{eq}}^{\alpha_i \alpha_k}$ in denen nicht mehr die Zweipunkt-Korrelatoren auftreten,

$$\mu^{\alpha_i} = \frac{\rho^{\alpha_i} \bar{\rho}}{\sum_l \frac{\rho^{\alpha_l}}{\Gamma_{\text{eq}}^{\alpha_l}}}, \quad L_{\text{eq}}^{\alpha_i \alpha_k} = \frac{\rho^{\alpha_i} \rho^{\alpha_k} \bar{\rho}}{\sum_l \frac{\rho^{\alpha_l}}{\Gamma_{\text{eq}}^{\alpha_l}}}. \quad (3.65)$$

3.5 Berechnungen aus der Simulation

Die Abbildung 3.2 zeigt die für ein konkretes System die aus der Simulation berechneten Ströme der A - und B -Teilchen in Abhängigkeit der Kraft f^A bzw. f^B . In der Abbildung 3.2(a) wird die Kraft f^A erhöht und die Kraft f^B auf $f^B = 0$ gesetzt. In 3.2(b) wird die Kraft f^B erhöht und die Kraft f^A auf $f^A = 0$ gesetzt. Für die Kurven aus 3.2(a) gilt somit

$$j^A = L_{\text{eq}}^{AA} f^A \quad (3.66)$$

$$j^B = L_{\text{eq}}^{BA} f^A. \quad (3.67)$$

Ebenso gilt für die Kurven aus 3.2(b)

$$j^A = L_{\text{eq}}^{AB} f^B \quad (3.68)$$

$$j^B = L_{\text{eq}}^{BB} f^B. \quad (3.69)$$

Die Steigungen der Regressionsgeraden entsprechen somit den Onsager-Koeffizienten. Sie sind in der Tabelle 3.1 angegeben. Die Symmetrie (3.49) der Kreuzkoeffizienten L^{AB} und L^{BA} konnte bestätigt werden. Um die Gleichung (3.53) zu überprüfen, wird der Zweipunkt-Korrelator über die Simulation als Zeitmittel berechnet. Der Korrelator bildet eine Funktion der Zeit τ ,

$$f(\tau) = -\frac{1}{L} \langle \hat{j}_{\text{eq}}^A(\tau) \hat{j}_{\text{eq}}^B(0) \rangle_{\text{eq}} = -\frac{1}{L} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \hat{j}_{\text{eq}}^A(\tau + t) \hat{j}_{\text{eq}}^B(t) dt. \quad (3.70)$$

	L_{AA}	L_{AB}	L_{BA}	L_{BB}
Regression	0,279	0,111	0,110	0,044
Korrelator	0,288	0,108	0,108	0,048
analytische Berechnung	0,281	0,113	0,113	0,045

Tabelle 3.1: Vergleich der Onsager-Koeffizienten für ein System mit 1000 Gitterplätzen, 500 A -Teilchen, 200 B -Teilchen sowie den Raten $\Gamma_{\text{eq}}^A = 3$ und $\Gamma_{\text{eq}}^B = 2$. In der ersten Spalte sind die aus der Simulation über eine lineare Regression berechneten Onsager-Koeffizienten. In der zweiten Spalte befinden sich die aus dem Zweipunkt-Korrelator berechneten Onsager-Koeffizienten. In der dritten Spalte sind die nach der Gleichung (3.65) berechneten Werte. Es ist zu sehen, dass sich die Werte bis auf kleine statistische Unsicherheiten gleichen. Insbesondere konnte die Symmetrie der Kreuzkoeffizienten bestätigt werden.

Für die Simulation muss das Integral diskretisiert und bei einer endlichen Zeit T abgeschnitten werden,

$$f(\tau) \approx -\frac{1}{L} \frac{1}{T} \sum_{k=1}^N \hat{j}_{\text{eq}}^A(\tau + t_k) \hat{j}_{\text{eq}}^B(t_k) \Delta t_k. \quad (3.71)$$

Die Simulation wird einmal über die Zeit T durchgeführt, wobei die Systemzeit und die Werte der Stromobservablen nach jedem Simulationsschritt vom Programm in einer Tabelle gespeichert werden. Anschließend werden die Werte aus der Tabelle gemäß (3.71) miteinander verrechnet. Die Funktion $f(\tau)$ ist in der Abbildung 3.3 gezeigt. Um daraus die Onsager-Koeffizienten zu berechnen, muss nach (3.54) die Fläche unter dieser Kurve berechnet werden. Dies erfolgt ebenfalls numerisch über eine Diskretisierung des Integrals. Da die Funktion $f(\tau)$ schnell gegen null konvergiert, kann man das Integral früh abschneiden, was den Rechenaufwand stark reduziert, weil man $f(\tau)$ für größere τ nicht berechnen muss. Es wird nur der Onsager-Koeffizient L_{eq}^{AB} über den Korrelator berechnet. Die restlichen Onsager-Koeffizienten ergeben sich aus der Symmetrie und aus (3.62). Die Ergebnisse befinden sich in der Tabelle 3.1. Ebenso sind dort die rein analytisch berechneten Werte aus (3.65) aufgeführt. Der Vergleich der Tabellenwerte zeigt, dass die unterschiedlichen Methoden zur Berechnung der Onsager-Koeffizienten von statistischen Unsicherheiten abgesehen zu gleichen Ergebnissen führen, womit die Gleichungen aus den vorigen Kapiteln bestätigt werden konnten.

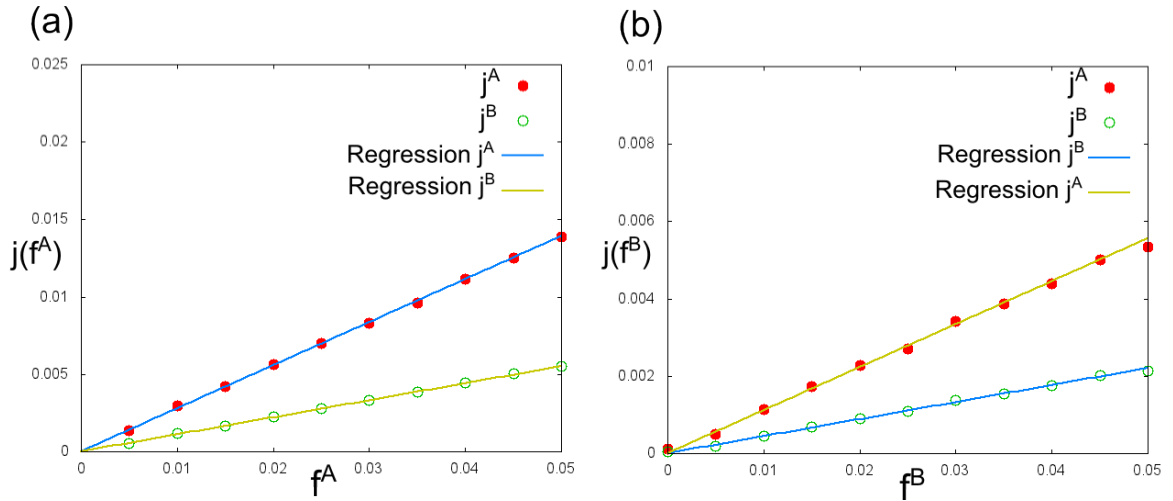


Abbildung 3.2: Die Strom-Kraft-Relation bei kleinem Störfeld für ein System mit 1000 Gitterplätzen, 500 A -Teilchen, 200 B -Teilchen sowie den Raten $\Gamma_{\text{eq}}^A = 3$ und $\Gamma_{\text{eq}}^B = 2$. Für jeden Simulationswert wurden 10^7 Simulationsschritte durchgeführt. In (a) wurde die Kraft f^B zu null gesetzt und die Kraft f^A variiert. In (b) wurde die Kraft f^A zu null gesetzt und die Kraft f^B variiert. Die Steigungen der Geraden entsprechen den Onsager-Koeffizienten.

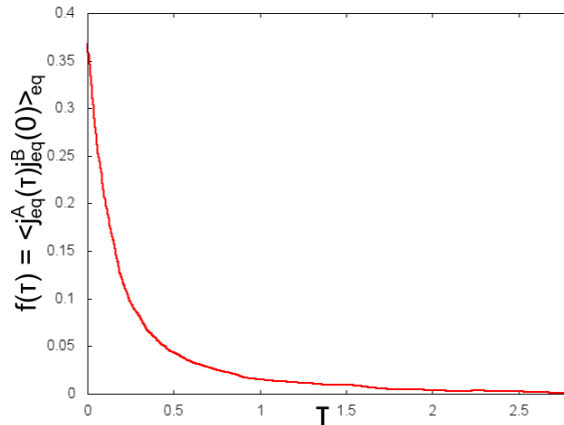


Abbildung 3.3: Der Zweipunkt-Korrelator $-\frac{1}{L} \langle \hat{j}_{\text{eq}}^A(\tau) \hat{j}_{\text{eq}}^B \rangle$ in Abhängigkeit von τ für ein System mit 1000 Gitterplätzen, 500 A -Teilchen, 200 B -Teilchen sowie den Raten $\Gamma_{\text{eq}}^A = 3$ und $\Gamma_{\text{eq}}^B = 2$. Er fällt exponentiell ab und konvergiert schnell gegen null, so dass man das Integral zur Berechnung der Onsager-Koeffizienten früh abschneiden kann.

4 Störungen aus stationären Nicht-Gleichgewichten

In dem vorherigem Kapitel wurden Systeme nahe des Gleichgewichts betrachtet. Solche Systeme lassen sich als Störung aus dem Gleichgewichtssystem mit der linearen Antworttheorie beschreiben, da Gleichgewichtssysteme häufig sehr gut behandelt werden können. Für Zustände fernab des Gleichgewichts gibt es keine einheitliche allumfassende Theorie mehr.

In diesem Kapitel werden stationäre Nicht-Gleichgewichtszustände anhand des Multi-komponenten-ASEP-Modells untersucht, wobei dieselbe Strategie wie bei Systemen nahe des Gleichgewichts verfolgt wird. Es wird ein stationärer Nicht-Gleichgewichtszustand mit einer Kraft \mathbf{f}_0 eingestellt und die Reaktion des Systems auf eine kleine Störung $\delta\mathbf{f}$ betrachtet. Dieses Kapitel orientiert sich an den Betrachtungen aus [7].

Es werden in diesem Kapitel nur die Kreuzkoeffizienten $L_0^{\alpha_i\alpha_k}$ mit $\alpha_i \neq \alpha_k$ und nicht die Diagonalkoeffizienten $L_0^{\alpha_i\alpha_i}$ untersucht, so dass eine Abhängigkeit der Variablen A^{α_i} von einem Feld f^{α_i} nicht berücksichtigt werden muss.

4.1 Vorüberlegungen zum stationären Nicht-Gleichgewicht

Ein stationäres Nicht-Gleichgewicht stellt sich ein, wenn ein Gleichgewichtssystem mit einer Kraft \mathbf{f}_0 aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Während im Gleichgewicht die Entropie

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln(p_n), \quad (4.1)$$

mit k_B als der Boltzmann-Konstanten, nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik maximal ist, verringert sie sich je weiter sich das System vom Gleichgewichtszustand entfernt. Ein isoliertes System kann sich nicht in einem stationären Zustand befinden, da immer Energie in Wärme dissipiert. Ohne externe treibende Kraft würde der Stromfluss zum Erliegen kommen und das System zurück ins Gleichgewicht streben. Könnte das System keine Energie mit einer Umgebung austauschen, würde durch die externe Kraft die innere Energie im System und damit auch die Temperatur stetig zunehmen und es läge kein stationärer Zustand vor. Auch wenn die Entropie des Systems im stationären Zustand konstant bleibt, wird die Entropie der Umgebung wachsen. Dieser Entropiezuwachs ist charakteristisch für Systeme außerhalb des Gleichgewichts

und wird durch eine Entropieproduktion

$$\sigma = \partial_t S(t) + \text{div}(j_s) \quad (4.2)$$

mit j_s als Entropiestrom, beschrieben. Für Systeme, die von der stationären Mastergleichung beschrieben werden, hat Schnakenberg [19] den Ausdruck

$$\sigma = k_B \sum_{mn} p_m \omega_{mn} \ln \left(\frac{p_m \omega_{mn}}{p_n \omega_{nm}} \right) \quad (4.3)$$

vorgeschlagen. Der Quotient im Logarithmus ist 1, wenn das detaillierte Gleichgewicht erfüllt ist, so dass die Entropieproduktion im Gleichgewicht verschwindet. Je größer die Abweichung vom detaillierten Gleichgewicht ist desto größer ist die Entropieproduktion. Die Abbildung 4.1 zeigt die Simulationsergebnisse für den Stromverlauf im Multikomponenten-ASEP-Modell in Abhängigkeit einer Kraft f^A . In der Abbildung 4.1(a) streuen die Stromwerte bei größeren Kräften, da fern ab des Gleichgewichts die Stromstärke von der Anfangskonfiguration der Teilchen abhängt. Die zufällig gewählte Anfangskonfiguration gibt eine relative Ordnung der A - und B -Teilchen vor, die während der gesamten Simulation durch den *simple exclusion process* nicht geändert werden kann. Für jeden Simulationswert generiert die Initialisierungsmethode für den Startpunkt eine zufällige Anfangskonfiguration, so dass für jeden gemessenen Stromwert eine andere relative Ordnung vorliegt, was die Streuung der Stromwerte erklärt.

Der Einfluss der relativen Ordnung der A - und B -Teilchen auf die Stromstärke ist umso größer je weiter das System aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Dies lässt sich am einfachsten im Clusterbild verstehen. Relative Ordnungen in denen viele AB - und BA -Cluster möglich sind, liefern gemäß (3.56) und (3.57) bei großen Kräften wegen $\Gamma^{+A} > \Gamma^{-A}$ bzw. $\Gamma^{+B} > \Gamma^{-B}$ größere Beiträge zu den Stromobservablen als relative Ordnungen in denen nur wenige AB - und BA -Cluster möglich sind. Der Unterschied wird umso stärker je größer der Unterschied zwischen Γ^{+A} bzw. Γ^{+B} und Γ^{-A} bzw. Γ^{-B} ist. Um nun für Systeme fern ab des Gleichgewichts vernünftige Strom-Kraft-Kurven zu erhalten, kann bspw. über die Stromwerte zu verschiedenen Anfangskonfigurationen gemittelt werden. Dies erhöht jedoch die Zeitdauer der Simulation sehr stark. Alle Aussagen, die im Folgenden über das System gemacht werden, gelten auch für jede Einzelkonfiguration. Deshalb ist es ausreichend sich auf eine bestimmte relative Ordnung der A - und B - Teilchen festzulegen. Alle Simulationen werden mit der im Anhang A zu findenden relativen Ordnung durchgeführt. Die Abbildung 4.1(a) zeigt eine Strom-Kraft-Kurve für diese Ordnung. Wie man sieht, streuen die Werte nicht mehr, sondern befinden sich auf einer glatten Kurve.

Die Abbildung 4.2 zeigt die lineare Regression der Strom-Kraft-Kurven bei einer Störung aus einem stationären Nicht-Gleichgewicht. Die das System charakterisierenden Größen sind in der Abbildung angegeben, wobei die Parameter des eingestellten stationären Nicht-Gleichgewichtszustandes bei allen Simulationen dieses Kapitels die gleichen sind. Aus den Steigungen lassen sich die Kreuzkoeffizienten L_0^{AB} und L_0^{BA} zu $L_0^{AB} = 0,065$ und $L_0^{BA} = 0,129$ ablesen. Die Symmetrie (3.49) ist offenbar gebrochen. An einem einfachen Beispiel kann verdeutlicht werden, dass die Symmetrie nicht mehr

erfüllt sein kann. Dazu wird ein System betrachtet bei dem der ungestörte stationäre Zustand mit einer Kraft $f_0^B \rightarrow \infty$ und $f_0^A = 0$ eingestellt wird. Das Anlegen einer Störung δf^B hat keinen Einfluss auf das System, da die Sprungraten $\Gamma^{\pm B}$ der B -Teilchen bereits sättigen, woraus $L_0^{AB} = 0$ folgt. Eine Störung δf^A an den A -Teilchen führt zu einer Veränderung der Sprungraten $\Gamma^{\pm A}$, so dass $L_0^{BA} > 0$ ist. Es folgt $L_0^{BA} > L_0^{AB} = 0$. Zu erwarten ist, dass ein System auf eine Störung δf^B weniger stark als auf eine Störung δf^A reagiert, wenn bereits eine Kraft f_0^B vorliegt. Demnach erfüllen die Koeffizienten die Relation $L_0^{BA} > L_0^{AB}$, was sich mit den Simulationsergebnissen deckt.

Die Reaktion auf kleine Störungen lässt sich in linearer Ordnung wieder mit konjugierten Variablen über Zweipunkt-Korrelatoren ausdrücken. Die konjugierte Variable besitzt verschiedene Darstellungen, welche in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

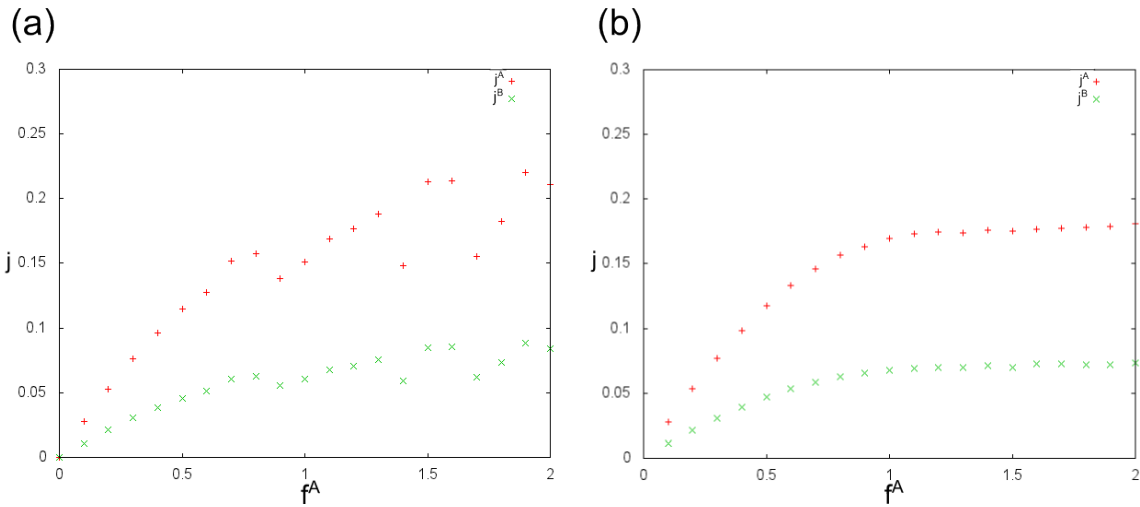


Abbildung 4.1: Die Strom-Kraft-Kurve für ein System mit $L = 1000$ Gitterplätzen, $N^A = 500$ A-Teilchen und $N^B = 200$ B-Teilchen (a) bei zufällig gewählter Anfangskonfiguration für jeden Simulationswert und (b) bei fest gewählter Anfangskonfiguration (siehe Anhang A).

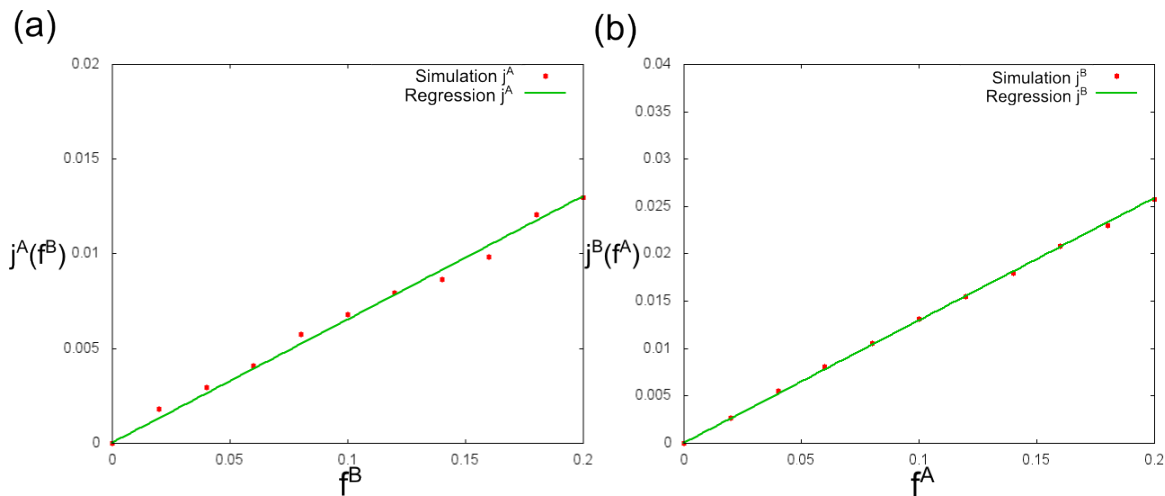


Abbildung 4.2: Die Strom-Kraft-Relation bei kleinem Störfeld mit $L = 1000$ Gitterplätzen, $N^A = 500$ A-Teilchen und $N^B = 200$ B-Teilchen. Das stationäre Nicht-Gleichgewicht wurde mit einer Kraft $f^B = 0,5$ eingestellt. Jeder Simulationswert wurde mit 10^8 Simulationsschritten durchgeführt. (a) Strom j^A in Abhängigkeit der Kraft f^B und (b) Strom j^B in Abhängigkeit der Kraft f^A . Die Steigungen der Geraden entsprechen den Kreuzkoeffizienten L_{eq}^{AB} und L_{eq}^{BA} .

4.2 Die Agarwal-Form

Eine Beschreibung für eine Störung aus einem stationären Nicht-Gleichgewicht liefert bereits die Observable (3.12). Allerdings lässt sie sich nicht zu (3.18) umformen, weil im Nicht-Gleichgewicht nicht mehr das detaillierte Gleichgewicht erfüllt ist. Durch die Überführung in die Mastergleichung erhält man, wenn man (2.5) nach dem Störfeld \mathbf{f} in linearer Ordnung entwickelt, die Agarwal-Form,

$$C_{a,m}^{\alpha_k} = \sum_n \frac{p_{0,n}}{p_{0,m}} \frac{\partial \omega_{nm}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0} - \sum_n \frac{\partial \omega_{mn}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0}. \quad (4.4)$$

Die Agarwal-Form wird mit einem Index a gekennzeichnet. In ihr steckt explizit die Mikrozustandsverteilung \mathbf{p}_0 und nicht wie bisher im Gleichgewicht nur implizit über die Mittelung. Dies ist ein großer Nachteil, da man meistens die genaue Mikrozustandsverteilung nicht kennt. Zudem hat man bei bekannter Mikrozustandsverteilung bereits das ganze System beschrieben. Dennoch wird die Agarwalform anhand des Multikomponenten-ASEP-Modells überprüft. Die Mikrozustandsverteilung lässt sich für dieses Modell exakt berechnen. Im folgenden Abschnitt wird diese Berechnung über den Matrix-Produkt-Ansatz für das Multikomponenten-System nach Evans in [11] durchgeführt.

4.2.1 Berechnung der Mikrozustandsverteilung des Multikomponenten-ASEP-Modells

Betrachtet wird ein Gitter mit periodischen Randbedingungen und M unterscheidbaren Teilchen. $n_H^{\alpha_i}$ ist die Anzahl der unbesetzten Stellen zwischen dem Teilchen α_i und dem Teilchen α_{i+1} . Die $n_H^{\alpha_i}$ werden zu einem Vektor \mathbf{n}_H zusammengefasst. N ist die Anzahl aller unbesetzten Stellen. Der Systemzustand ist durch \mathbf{n}_H vollständig beschrieben, weshalb man die Mikrozustandsverteilung als $p_L(\mathbf{n}_H)$ schreiben kann. Die Grundidee des Matrix-Produkt-Ansatzes besteht nun darin die Mikrozustandsverteilung als eine Spur über ein Produkt von quadratischen Matrizen darzustellen. Eine Besetzung an einer Stelle i mit einem α_k -Teilchen wird durch eine Matrix \mathbf{D}^{α_k} und eine Leerstelle durch eine Matrix \mathbf{E} repräsentiert. Die Mikrozustandsverteilung kann nun als Produkt dieser Matrizen dargestellt werden,

$$p_L(\mathbf{n}_H) = p_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M}) = Z_L^{-1} \text{sp} \left(\prod_{k=1}^M \mathbf{D}^{\alpha_k} \mathbf{E}^{n_H^{\alpha_k}} \right) = Z_L^{-1} f_L(\mathbf{n}_H). \quad (4.5)$$

Z_L^{-1} dient lediglich der Normierung und es wurde die Wichtungsfunktion

$$f_L(\mathbf{n}_H) = \left(\prod_{k=1}^M \mathbf{D}^{\alpha_k} \mathbf{E}^{n_H^{\alpha_k}} \right) \quad (4.6)$$

eingeführt. In der Abbildung 4.3 ist dies anhand einer Beispielfigur veranschaulicht. Damit (4.5) einen stationären Zustand beschreibt, müssen die Matrizen der

Gleichung

$$\Gamma^{+\alpha_k} \mathbf{D}^{\alpha_k} \mathbf{E} - \Gamma^{-\alpha_k} \mathbf{E} \mathbf{D}^{\alpha_k} = \mathbf{D}^{\alpha_k} \quad (4.7)$$

genügen. Der genaue Beweis wird in [9] erbracht. Mit (4.6) und (4.7) lässt sich die Wichtungsfunktion berechnen. Dazu setzt man (4.7) für $k = M$ in (4.5) ein und erhält

$$f_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M}) - \frac{\Gamma^{-\alpha_M}}{\Gamma^{+\alpha_M}} f_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_{M-1}} + 1, n_H^{\alpha_M} - 1) = \frac{1}{\Gamma^{+\alpha_M}} f_{L-1}(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M} - 1). \quad (4.8)$$

Durch die Fortsetzung dieses Vorganges für $k = M - 1, M - 2, \dots, 1$ gelangt man zu einer Rekursionsgleichung,

$$\left[1 - \prod_{i=0}^{M-1} \frac{\Gamma^{-\alpha_{M-i}}}{\Gamma^{+\alpha_{M-i}}} \right] f_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M}) = \left[\sum_{i=0}^{M-1} \frac{1}{\Gamma^{+\alpha_{\mu-i}}} \prod_{j=M+1-i}^M \frac{\Gamma^{-\alpha_j}}{\Gamma^{+\alpha_j}} \right] f_{L-1}(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M} - 1), \quad (4.9)$$

wobei das Produkt für $i = 0$ per Konvention 1 ist. Die Indizes nehmen Werte von 1 bis M an und sind dabei in einem Ring angeordnet (siehe Abbildung 4.4), d.h. es ist $0 \rightarrow M$ und $M + 1 \rightarrow 1$. Durch wiederholtes Anwenden der Rekursionsgleichung gelangt man zu

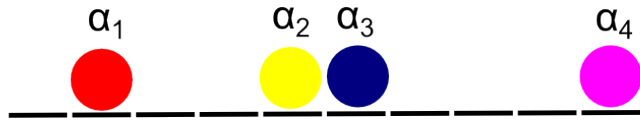
$$f_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_1}) = (g^{\alpha_M})^{n_H^{\alpha_M}} f_{L-n_H^{\alpha_M}}(n_H^{\alpha_1}, \dots, 0), \quad (4.10)$$

mit

$$g^{\alpha_M} = \left[\sum_{i=0}^{M-1} \frac{1}{\Gamma^{+\alpha_{\mu-i}}} \prod_{j=M+1-i}^M \frac{\Gamma^{-\alpha_j}}{\Gamma^{+\alpha_j}} \right] \left[1 - \prod_{i=0}^{M-1} \frac{\Gamma^{-\alpha_{M-i}}}{\Gamma^{+\alpha_{M-i}}} \right]^{-1}. \quad (4.11)$$

Diese Prozedur wird für die unbesetzten Stellen hinter den Teilchen $\alpha_{M-1}, \alpha_{M-2}, \dots, 1$ wiederholt,

$$f_L(n_H^{\alpha_1}, \dots, n_H^{\alpha_M}) = \prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{n_H^{\alpha_k}} f_M(0, \dots, 0) = \prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{n_H^{\alpha_k}}, \quad (4.12)$$



$$p(\mathbf{n}^H) = Z^{-1} \text{sp}(\mathbf{E} \mathbf{D}^{\alpha_1} \mathbf{E}^2 \mathbf{D}^{\alpha_2} \mathbf{D}^{\alpha_3} \mathbf{E}^3 \mathbf{D}^{\alpha_4})$$

Abbildung 4.3: Veranschaulichung der Mikrozustandsverteilung als eine Spur aus einem Matrixprodukt.

Zustände \mathbf{n}	$\mathbf{p}_{\mathbf{n}}$	$j_{\mathbf{n}}^A$	$j_{\mathbf{n}}^B$
$\mathbf{n}_1 = (0, A, B)$	$\frac{g_B}{3(g_A+g_B)}$	$-\Gamma^{-A}$	Γ^{+B}
$\mathbf{n}_2 = (0, B, A)$	$\frac{g_A}{3(g_A+g_B)}$	Γ^{+A}	$-\Gamma^{-B}$
$\mathbf{n}_3 = (A, 0, B)$	$\frac{g_A}{3(g_A+g_B)}$	Γ^{+A}	$-\Gamma^{-B}$
$\mathbf{n}_4 = (A, B, 0)$	$\frac{g_B}{3(g_A+g_B)}$	$-\Gamma^{-A}$	Γ^{+B}
$\mathbf{n}_5 = (B, 0, A)$	$\frac{g_B}{3(g_A+g_B)}$	$-\Gamma^{-A}$	Γ^{+B}
$\mathbf{n}_6 = (B, A, 0)$	$\frac{g_A}{3(g_A+g_B)}$	Γ^{+A}	$-\Gamma^{-B}$

Tabelle 4.1: Zur Berechnung der Zustandsverteilung für ein kleines System der Größe $L = 3$ sowie einem A -Teilchen und einem B -Teilchen. In der ersten Spalte sind die sechs möglichen Zustände angegeben. In der zweiten Spalte befinden sich die Wahrscheinlichkeiten und in der dritten sowie der vierten Spalte die Werte für die Stromobservablen.

wobei

$$g^{\alpha_k} = \left[\sum_{i=0}^{M-1} \frac{1}{\Gamma^{+\alpha_{k-i}}} \prod_{j=k+1-i}^k \frac{\Gamma^{-\alpha_j}}{\Gamma^{+\alpha_j}} \right] \left[1 - \prod_{l=1}^M \frac{\Gamma^{-\alpha_l}}{\Gamma^{+\alpha_l}} \right] \quad (4.13)$$

und $f_M(0, \dots, 0) = 1$.

Der Ausdruck (4.12) wird für ein kleines System ($L = 3$, $N^A = 1$ und $N^B = 1$) überprüft. Die möglichen Zustände mit den Wahrscheinlichkeiten \mathbf{p} und den Werten der Stromobservablen $\hat{j}_{\mathbf{n}}^A$ und $\hat{j}_{\mathbf{n}}^B$ für dieses System befinden sich in der Tabelle 4.1. Daraus erhält man den Strom j^A zu

$$j^A = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} p_{\mathbf{n}} j_{\mathbf{n}}^A = \frac{g^A \Gamma^{+A} - g^B \Gamma^{-A}}{g^A + g^B}. \quad (4.14)$$

In der Abbildung 4.5(a) ist der theoretische Verlauf des Stromes j^A in Abhängigkeit der Kraft f^A mit $f^B = 0$ nach (4.14) zusammen mit den entsprechenden Simulationsergebnissen aufgetragen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation feststellbar. Des Weiteren ist in 4.5(b) die Entropie (4.1) für dieses System berechnet worden. Mit der Entropie kann der Übergang vom Gleichgewicht ins Nicht-Gleichgewicht verfolgt werden. In einem Gleichgewichtssystem ist die Entropie nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik maximal. Wie man anhand der Abbildung sieht, ist die Entropie für $f^A = 0$ maximal, fällt bei steigendem f^A immer steiler ab, nähert sich einem Wendepunkt, und strebt schließlich gegen einen festen Wert für $f^A \rightarrow \infty$.

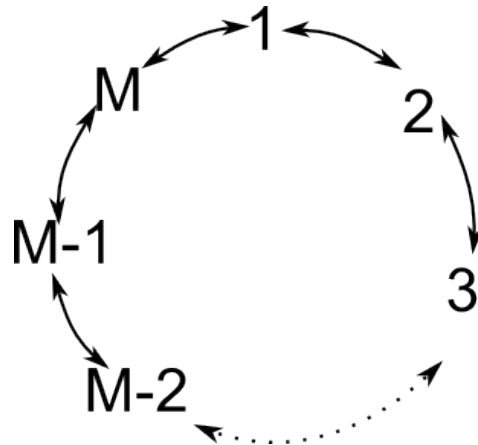


Abbildung 4.4: Die Teilchenindizes sind in einem Ring angeordnet. Erhöht man den Index bei M um 1 landet man bei dem Index 1. Senkt man den Index 1 um 1, befindet man sich bei dem Index M .

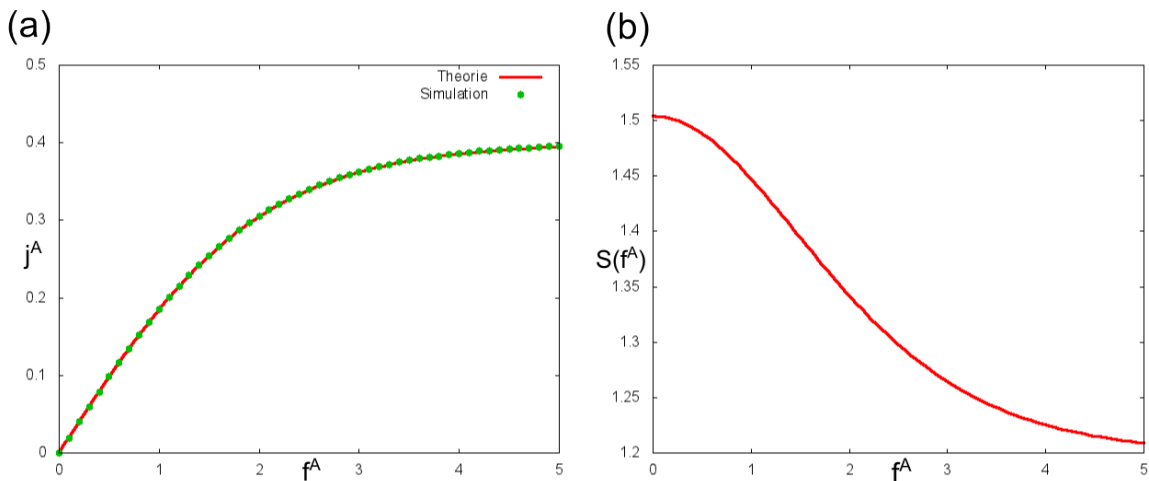


Abbildung 4.5: System mit einer Größe von $L = 3$ Gitterplätzen sowie einem A -Teilchen und einem B -Teilchen. (a) Der Strom der A -Teilchen ist gegen die Kraft f^A aufgetragen, während die Kraft f^B konstant bei $f^B = 0$ gehalten wird. Die Simulation wurde mit 10^7 Simulationsschritten ausgeführt. Die Simulationsergebnisse stimmen mit den theoretisch berechneten Ergebnissen sehr gut überein. (b) Die Entropie wurde in Abhängigkeit der Kraft f^A berechnet. Im Gleichgewicht ($f^A = 0$) ist die Entropie maximal. Je weiter das System aus dem Gleichgewicht gebracht wird, desto geringer wird die Entropie, bis sie schließlich gegen einen festen Wert strebt.

4.2.2 Die Agarwal-Form im Multikomponenten-ASEP-Modell

Mit (4.12) lässt sich (4.4) für das Multikomponenten-ASEP-Modell berechnen. Da nur das Verhältnis zwischen den Wahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{n}}$ auftritt, kürzt sich die Zustandssumme raus und man braucht nur die Wichtungsfunktion zu betrachten,

$$\begin{aligned}
 C_{a,\mathbf{m}}^{\alpha_k} &= \sum_{\mathbf{n}} \frac{f_L(\mathbf{n}_H)}{f_L(\mathbf{m}_H)} \frac{\partial \omega_{\mathbf{n}\mathbf{m}}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0} - \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{m}\mathbf{n}}}{\partial f^{\alpha_k}} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0} \\
 &= \frac{1}{2} \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{n_H^{\alpha_k}}}{\prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{m_H^{\alpha_k}}} \sum_i (n_i^{\alpha_k} \tilde{n}_{i+1} - n_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_i) \delta_{\mathbf{m}\mathbf{n}^{i,i+1}} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i (m_i^{\alpha_k} \tilde{m}_{i+1} - m_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{m}_i) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}^{i,i+1}}, \tag{4.15}
 \end{aligned}$$

mit der reduzierten Rate

$$\bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} = \frac{\Gamma_0^{-\alpha_k} \Gamma_0^{+\alpha_k}}{\Gamma_0^{-\alpha_k} + \Gamma_0^{+\alpha_k}}. \tag{4.16}$$

Beim zweiten Term kann die Summe über die Zustände an den Besetzungszahlen zum δ vorbeigezogen werden. Die Summe über alle Zustände zerfällt beim ersten Term in eine Summe über alle Plätze i , da $\frac{\partial \omega_{\mathbf{n}\mathbf{m}}}{\partial f^{\alpha_k}}$ nur von null verschieden ist, wenn sich die beiden Zustände \mathbf{m} und \mathbf{n} lediglich in einer Transposition eines α_k -Teilchens bzgl. der Plätze i und $i+1$ unterscheiden. Für das Verhältnis der g -Faktoren gibt es dann drei Möglichkeiten,

$$\frac{\prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{n_H^{\alpha_k}}}{\prod_{k=1}^M (g^{\alpha_k})^{m_H^{\alpha_k}}} = \begin{cases} \frac{g^{\alpha_k}}{g^{\alpha_k-1}} & \text{falls } n_i^{\alpha_k} \tilde{n}_{i+1} = 1 \\ \frac{g^{\alpha_k-1}}{g^{\alpha_k}} & \text{falls } n_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_i = 1 \\ 1 & \text{sonst,} \end{cases} \tag{4.17}$$

so dass (4.15) in der Form

$$C_{a,\mathbf{m}}^{\alpha_k} = -\frac{1}{2} \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \sum_i \left[\left(1 + \frac{g^{\alpha_k-1}}{g^{\alpha_k}} \right) m_i^{\alpha_k} \tilde{m}_{i+1} - \left(1 + \frac{g^{\alpha_k}}{g^{\alpha_k-1}} \right) m_{i+1}^{\alpha_k} \tilde{m}_i \right] \tag{4.18}$$

geschrieben werden kann.

In der Abbildung 4.6 sind die Zweipunkt-Korrelatoren $-\frac{1}{L} \langle j_0^A(\tau) C_a^B(0) \rangle$ und $-\frac{1}{L} \langle j_0^B(\tau) C_a^A(0) \rangle$ gezeigt. Die Flächen unter den Kurven entsprechen den Onsagerkoeffizienten L_0^{AB} und L_0^{BA} . Die Onsager-Koeffizienten ergeben sich zu $L^{AB} = 0,065$ und $L^{BA} = 0,133$.

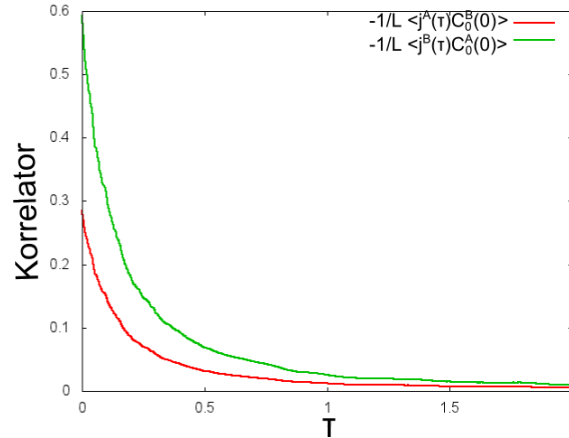


Abbildung 4.6: Die Zweipunkt-Korrelatoren in Abhängigkeit der Zeit τ

4.3 Die *Path-Probability-Form*

Eine weitere Methode Störungen in linearer Ordnung zu beschreiben basiert auf Pfadintegralen. Zunächst wird das Pfadintegral eingeführt, um Mittelwerte über Funktionale berechnen zu können. Anschließend werden die Mittelwerte in linearer Ordnung einer kleinen Störung untersucht. Näheres zu Pfadintegralen findet man auch in [20].

4.3.1 Pfadintegrale

Betrachtet werden alle Pfade $\mathbf{n}(t)$ in einem Zustandsraum, die von einem Zustand \mathbf{n}_0 zur Zeit t_0 in einen Zustand \mathbf{n}_e zur Zeit t_e führen (siehe Abbildung 4.7(a)). Jeder Pfad $\mathbf{n}(t)$ wird mit einer Wahrscheinlichkeit $P[\mathbf{n}(t)]$ gewichtet. Zudem wird jedem Pfad über ein Funktional $A[\mathbf{n}(t)]$ ein Wert zugewiesen. Dies kann bspw. die Pfadlänge sein. Um einen Mittelwert des Funktionals $A[\mathbf{n}(t)]$ zu definieren, werden alle Pfade diskretisiert. Dazu wird die Zeit in N Intervalle unterteilt (siehe Abbildung 4.7(b)). Die Funktionale sind dann Funktionen von den einzelnen Punkten auf den Pfaden,

$$A[\mathbf{n}(t)] \rightarrow A[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)], \quad (4.19)$$

$$P[\mathbf{n}(t)] \rightarrow P[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)]. \quad (4.20)$$

Die Zeiten können als Indizes zu den Pfaden \mathbf{n} aufgefasst werden. Der Wert an der Stelle $\mathbf{n}(t_0)$ muss nicht berücksichtigt werden, da dieser Wert zu Beginn festgelegt wird und damit mit absoluter Sicherheit angenommen wird. Ein Mittelwert des Funktionals $A[\mathbf{n}(t)]$ lässt sich über

$$\langle A[\mathbf{n}(t)] \rangle = \sum_{\mathbf{n}} A[\mathbf{n}(t)] P[\mathbf{n}(t)] \quad (4.21)$$

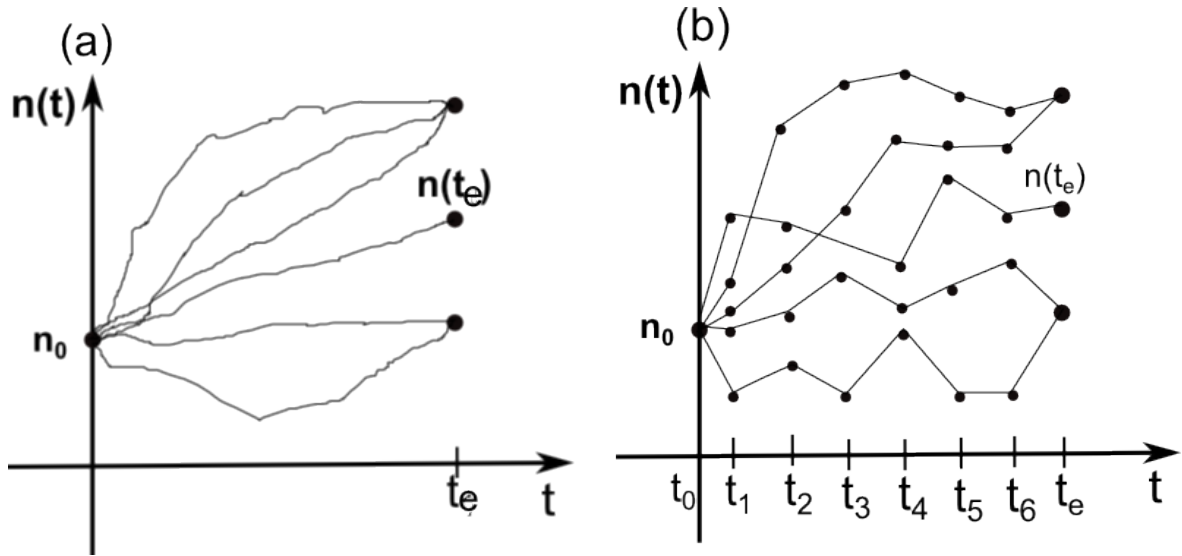


Abbildung 4.7: Mögliche Pfade von einem Zustand \mathbf{n}_0 zur Zeit t_0 zu einem Zustand $\mathbf{n}(t_e)$ zur Zeit t_e (a) kontinuierlich (b) diskret

definieren, wobei die Summe über alle Pfade läuft. Bei den diskretisierten Pfaden wird diese Summe zu einer N -fach Summe über alle möglichen Werte der Pfadpunkte,

$$\begin{aligned} & \langle A[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_e)} A[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] P[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Da die Werte der Pfadpunkte kontinuierlich sind, wird dies zu einem N -fach Integral,

$$\begin{aligned} & \langle A[\mathbf{n}(t_1), \mathbf{n}(t_2), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] \rangle \\ &= \int d\mathbf{n}(t_e) \prod_{k=1}^{N-1} d\mathbf{n}(t_k) A[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] P[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] \quad , \end{aligned} \quad (4.23)$$

wobei die Integration über den gesamten Zustandsraum läuft. Durch den Grenzprozess $N \rightarrow \infty$ wird die Diskretisierung der Pfade wieder aufgehoben,

$$\begin{aligned} & \langle A[\mathbf{n}(t)] \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int d\mathbf{n}(t_e) \prod_{k=1}^{N-1} d\mathbf{n}(t_k) A[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] P[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] \\ &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A[\mathbf{n}(t)] P[\mathbf{n}(t)]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Im letzten Schritt wurde das Integralmaß \mathcal{D} eingeführt, welches die Summation über alle Pfade symbolisiert und eine abkürzende Schreibweise darstellt. $\int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) \dots$ ist ein

Pfadintegral. Der Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ ist problematisch, da die Anzahl der möglichen Pfade sich vergrößert, wenn die Diskretisierung der Pfade verfeinert wird, weshalb das Integral in der Regel nicht konvergiert. Durch die Einführung eines Normierungsfaktors $K(N)$ wird dies behoben,

$$\begin{aligned} \langle A[\mathbf{n}(t)] \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int \frac{d\mathbf{n}(t_e)}{K(N)} \prod_{k=1}^{N-1} \frac{d\mathbf{n}(t_k)}{K(N)} A[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] P[\mathbf{n}(t_1), \dots, \mathbf{n}(t_{N-1}), \mathbf{n}(t_e)] \\ &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A[\mathbf{n}(t)] P[\mathbf{n}(t)]. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Der Faktor wird so gewählt, dass die Pfadwahrscheinlichkeit $P[\mathbf{n}(t)]$ normiert ist,

$$\int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) P[\mathbf{n}(t)] = 1. \quad (4.26)$$

4.3.2 Lineare Antworttheorie mit Pfadintegralen

Statt nur ein Funktional $A[\mathbf{n}(t)]$ werden M verschiedene Funktionale $A^{\alpha_1}[\mathbf{n}(t)], \dots, A^{\alpha_M}[\mathbf{n}(t)]$ betrachtet. Die Störung des Systems mit einem schwachen Störfeld $\delta\mathbf{f}(t)$ wirkt sich in linearer Ordnung auf die Pfadwahrscheinlichkeit nach einer Zeit $t \rightarrow \infty$ wie folgt aus:

$$P[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)] = P_0[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)] + \sum_{k=1}^M \int_0^{+\infty} dt' \delta f^{\alpha_k}(t') \left. \frac{\delta P[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)]}{\delta(\delta f^{\alpha_k}(t'))} \right|_{\delta\mathbf{f}(t)=0}, \quad (4.27)$$

wobei die Störung aus einem stationären Zustand, der durch eine Kraft \mathbf{f}_0 eingestellt wurde, erfolgt. In linearer Ordnung der Störung berechnet sich der Mittelwert von $A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)]$ für eine zeitlich konstante Störung $\delta\mathbf{f}$ schließlich zu

$$\begin{aligned} \langle A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \rangle &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] P[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)] \\ &= \langle A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \rangle_0 + \sum_{k=1}^M \delta f^{\alpha_k} \int_0^{+\infty} dt' \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \left. \frac{1}{P_0[\mathbf{n}(t)]} \frac{\delta P[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)]}{\delta(\delta f^{\alpha_k}(t'))} \right|_{\delta\mathbf{f}(t)=0} P_0[\mathbf{n}(t)] \\ &= \langle A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \rangle_0 + \sum_{k=1}^M \delta f^{\alpha_k} \int_0^{+\infty} dt' \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \left[- \left. \frac{\delta S[\mathbf{n}(t), \delta\mathbf{f}(t)]}{\delta(\delta f^{\alpha_k}(t'))} \right|_{\delta\mathbf{f}(t)=0} \right] P_0[\mathbf{n}(t)] \\ &= \langle A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] \rangle_0 + \sum_{k=1}^M \delta f^{\alpha_k} \int_0^{+\infty} dt' \int \mathcal{D}\mathbf{n}(t) A^{\alpha_j}[\mathbf{n}(t)] C_p^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t), t'] P_0[\mathbf{n}(t)], \end{aligned} \quad (4.28)$$

mit der Pfadentropie

$$S[\mathbf{n}(t), \mathbf{f}(t)] = - \ln \left\{ P[\mathbf{n}(t), \mathbf{f}(t)] \right\} \quad (4.29)$$

und der Variablen

$$C_p^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t), t'] = - \frac{\delta S[\mathbf{n}(t), \mathbf{f}(t)]}{\delta(\delta f^{\alpha_k}(t'))} \Big|_{\delta \mathbf{f}(t)=0}. \quad (4.30)$$

Die Funktionale $A^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t)]$ hängen im Folgenden nicht von dem gesamten Pfad, sondern nur von einem Zustand zur Zeit t_e ab,

$$A^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t)] \rightarrow A^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t_e)] \rightarrow A^{\alpha_k}(t_e). \quad (4.31)$$

Dies ist bspw. bei der Stromobservablen $\hat{j}_n^{\alpha_k}(t)$ der Fall. Wegen der Kausalität ist der Zustand $\mathbf{n}(t')$ zur Zeit t' von den Zuständen zu Zeiten $t > t'$ stochastisch unabhängig. Folglich ist $C_p^{\alpha_k}[\mathbf{n}(t), \mathbf{f}(t)]$ nur von den Zuständen $\mathbf{n}(t)$ mit $t \leq t'$ abhängig. (4.28) lässt sich somit in der Form

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(t) \rangle_0 + \int_0^{+\infty} dt' \langle A(t) C_p(t') \rangle_0 \quad (4.32)$$

schreiben, wobei

$$C_p(t') = - \frac{\delta S[\mathbf{n}(t), \delta \mathbf{f}(t)]}{\delta(\delta f(t'))} \Big|_{\delta \mathbf{f}(t)=0} \quad (4.33)$$

die konjugierte Variable zum Feld \mathbf{f} ist.

4.3.3 Lineare Antworttheorie für Markov-Prozesse

Die Pfadwahrscheinlichkeit $P[\mathbf{n}(t)]$ lässt sich für Markov-Prozesse leicht herleiten. Ein System verbleibt mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - r_n \tau$ für eine Zeit τ in einem Zustand \mathbf{n} , wobei

$$r_n = \sum_{m \neq n} \omega_{nm} \quad (4.34)$$

die Austrittsrate aus dem Zustand \mathbf{n} ist. Das System starte in einem Zustand \mathbf{n}_0 mit einer Wahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{n}_0}$. Von dort geht es mit einer Wahrscheinlichkeit $(1 - r_{\mathbf{n}_0} \Delta \tau_0) \omega_{\mathbf{n}_0 \mathbf{n}_1}$ nach einer Zeit $\Delta \tau_0$ in einen Zustand \mathbf{n}_1 über. Von dem Zustand \mathbf{n}_1 gelangt es mit einer Wahrscheinlichkeit $(1 - r_{\mathbf{n}_1} \Delta \tau_1) \omega_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}$ nach einer Zeit $\Delta \tau_1$ in einen Zustand \mathbf{n}_2 usw. Auf diese Weise kann man einen Pfad von einer Zeit $t_0 = 0$ bis zu einer Zeit t_e nach N Übergängen ablaufen. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Pfad setzt sich multiplikativ aus den Wahrscheinlichkeiten der Übergänge zwischen zwei Pfadpunkten zusammen,

$$\begin{aligned} P[\mathbf{n}(t)] &= p_{\mathbf{n}_0} (1 - r_{\mathbf{n}_0} \Delta \tau_0) \omega_{\mathbf{n}_0 \mathbf{n}_1} (1 - r_{\mathbf{n}_1} \Delta \tau_1) \omega_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} \dots (1 - r_{\mathbf{n}_{N-1}} \Delta \tau_{N-1}) \omega_{\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N} \\ &= p_{\mathbf{n}_0} \prod_{k=1}^N (1 - r_{\mathbf{n}_{k-1}} \Delta \tau_{k-1}) \prod_{k=1}^N \omega_{\mathbf{n}_{k-1} \mathbf{n}_k}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Für kleine Zeiten $\Delta\tau_k$ kann dies in der Form

$$P[\mathbf{n}(t)] = p_{\mathbf{n}_0} \exp \left\{ - \int_0^t d\tau r_{\mathbf{n}(\tau)} \right\} \prod_{k=1}^N \omega_{\mathbf{n}_{k-1}\mathbf{n}_k} \quad (4.36)$$

geschrieben werden. Dies wird in (4.33) eingesetzt und man erhält die *Path-Probability-Form* der konjugierten Variablen,

$$C_p^{\alpha_k}(t) = - \sum_{\mathbf{m}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{n}(t)\mathbf{m}}}{\partial (\delta f^{\alpha_k})} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0} + \sum_j \delta(t - \tau_j) \frac{\partial \ln(\omega_{\mathbf{n}_{j-1}\mathbf{n}_j})}{\partial (\delta f^{\alpha_k})} \Big|_{\delta \mathbf{f}=0}. \quad (4.37)$$

Die *Path-Probability-Form* (4.37) hat im Gegensatz zur Agarwal-Form den Vorteil, dass die Mikrozustandsverteilungen $p_{0,\mathbf{n}}$ nur noch implizit über die Mittelwertbildung enthalten sind. Zudem bildet sie wegen des zweiten Terms die Sprungdynamik besser ab.

4.3.4 Die *Path-Probability-Form* im Multikomponenten-ASEP-Modell

Die konjugierte Variable des Multikomponenten-ASEP-Modells in der *Path-Probability-Form* erhält man durch Einsetzen der Raten (2.26) in (4.37),

$$\begin{aligned} C_p^{\alpha_k}(t) &= -\frac{1}{2} \hat{\mathcal{J}}_0^{\alpha_k}(t) \\ &- \frac{1}{2} \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \sum_j \delta(t - \tau_j) \frac{\sum_{i=1}^L (n_{j-1,i}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,i+1} - n_{j-1,i+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,i}) \delta_{\mathbf{n}_j \mathbf{n}_{j-1}^{(i,i+1)}}}{\sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^L (\Gamma_0^{+\alpha_k} n_{j-1,l}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,l+1} + \Gamma_0^{-\alpha_k} n_{j-1,l+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,l}) \delta_{\mathbf{n}_j \mathbf{n}_{j-1}^{(l,l+1)}}}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

wobei $n_{j,i}^{\alpha_k}$ die Anzahl der α_k -Teilchen nach dem j -ten Sprung am Platz i ist. Die Zustände nach dem Sprung $j-1$ und dem Sprung j unterscheiden sich nur in einer Vertauschung der Plätze r_j und r_j+1 , weshalb sich (4.38) zu

$$\begin{aligned} C_p^{\alpha_k}(t) &= -\frac{1}{2} \hat{\mathcal{J}}_0^{\alpha_k}(t) \\ &- \frac{1}{2} \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \sum_j \delta(t - \tau_j) \frac{n_{j-1,r_j}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j+1} - n_{j-1,r_j+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j}}{\sum_{k=1}^M (\Gamma_0^{+\alpha_k} n_{j-1,r_j}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j+1} + \Gamma_0^{-\alpha_k} n_{j-1,r_j+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j})} \\ &= -\frac{1}{2} \hat{\mathcal{J}}_0^{\alpha_k}(t) - \frac{1}{2} \sum_j \delta(t - \tau_j) \gamma_{0,j}^{\alpha_k}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

vereinfacht, wobei beim j -ten Sprung zwischen den Plätzen r_j und r_j+1 getauscht wird. Es ist

$$\gamma_{0,j}^{\alpha_k} = \gamma_0^{\alpha_k}(\tau_j) = \bar{\Gamma}_0^{\alpha_k} \frac{n_{j-1,r_j}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j+1} - n_{j-1,r_j+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j}}{\sum_{k=1}^M (\Gamma_0^{+\alpha_k} n_{j-1,r_j}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j+1} + \Gamma_0^{-\alpha_k} n_{j-1,r_j+1}^{\alpha_k} \tilde{n}_{j-1,r_j})}. \quad (4.40)$$

Der Korrelator $\langle \hat{j}_0^{\alpha_i}(t) C_p^{\alpha_k}(t') \rangle_0$ kann wegen der Deltafunktion nur in Verbindung mit dem Integral über der Zeit t' ausgewertet werden,

$$\int_0^t dt' \langle \hat{j}_0^{\alpha_i}(t) C_p^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = -\frac{1}{2} \int_0^t dt' \langle \hat{j}_0^{\alpha_i}(t) \hat{j}_0^{\alpha_k}(t') \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_j \langle \hat{j}_0^{\alpha_i}(t) \gamma_0^{\alpha_k}(\tau_j) \rangle_0. \quad (4.41)$$

Die verbliebenen Korrelatoren werden als Zeitmittel über die Simulation ausgewertet. Man erhält für die beiden Kreuzkoeffizienten die Werte $L^{AB} = 0,067$ und $L^{BA} = 0,124$.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der Tabelle 4.2 sind die Onsager-Koeffizienten für die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden zusammengetragen. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

Zu bemerken ist, dass beliebige Linearkombinationen der Agarwal-Form und der Path-Probability-Form zu beliebig vielen weiteren möglichen konjugierten Variablen führen, die unter Berücksichtigung einer Normierung, ebenfalls eine korrekte Beschreibung liefern. $C'_{x,m}{}^{\alpha_k}$ sei eine derartige Linearkombination, d.h. es ist

$$C'_{x,m}{}^{\alpha_k} = a C_{a,m}^{\alpha_k} + b C_{a,m}^{\alpha_k}, \quad (4.42)$$

so dass für den Zweipunkt-Korrelator mit $\langle A_0^{\alpha_i}(t) C_x^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_p^{\alpha_k}(t') \rangle_0$ die Beziehung

$$\langle A_0^{\alpha_i}(t) C_x^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = a \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_a^{\alpha_k}(t') \rangle_0 + b \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_p^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = (a+b) \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_a^{\alpha_k}(t') \rangle_0 \quad (4.43)$$

folgt. Somit liefert die Variable $C_{x,m}^{\alpha_k} = \frac{C'_{x,m}{}^{\alpha_k}}{a+b}$ für beliebige a und b wegen

$$\langle A_0^{\alpha_i}(t) C_x^{\alpha_k}(t') \rangle_0 = \langle A_0^{\alpha_i}(t) C_a^{\alpha_k}(t') \rangle_0 \quad (4.44)$$

eine weitere mögliche Form.

	L^{AB}	L^{BA}
Regression	0,065	0,129
Agarwal-Form	0,065	0,133
Path-Probability-Form	0,067	0,124

Tabelle 4.2: Vergleich der Kreuzkoeffizienten aus den unterschiedlichen Methoden

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Reaktion von Systemen in linearer Ordnung und Fluktuations-Dissipations-Theoreme bei einer Störung aus einem stationären Nicht-Gleichgewichtssystem anhand von Teilchenströmen in einem ASEP-Modell mit mehreren Teilchensorten, die sich in ihren Mobilitäten unterscheiden, untersucht. Die Resultate wurden für ein Zwei-Komponenten-System mit einer Simulation überprüft.

Bei einer Störung aus einem Gleichgewichtszustand konnte gezeigt werden, dass die Reaktion in linearer Ordnung als Zweipunkt-Korrelator mit einer zum Störfeld konjugierten Variable dargestellt werden kann. Zudem konnten die onsagerschen Reziprozitätsrelationen bestätigt werden. Für Störungen aus einem Nicht-Gleichgewichtszustand konnte die Reaktion in linearer Ordnung wieder als Zweipunkt-Korrelator geschrieben werden, jedoch ist die konjugierte Variable komplizierter und nicht eindeutig, so dass es mehrere mögliche Formen der Variablen gibt von denen die zwei Wichtigsten vorgestellt wurden. Die onsagerschen Reziprozitätsrelationen sind nicht mehr gültig, wobei anhand eines einfachen Beispiels veranschaulicht werden konnte, dass diese Relationen nicht mehr erfüllt sein können.

Im Folgenden werden ein paar Anregungen für weitere Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten, vorgeschlagen.

Wiederherstellung des Fluktuations-Dissipations-Theorems

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem des stationären Nicht-Gleichgewichtssystems nimmt nicht die gleiche Form wie das des Gleichgewichtssystems an. In [7] und [21] konnte für Systeme mit einer Langevin-Dynamik gezeigt werden, dass sich die zur Störung konjugierte Variable des stationären Nicht-Gleichgewichtssystems additiv aus der mittleren Teilchengeschwindigkeit der Teilchen des ungestörten Systems und der konjugierten Variablen des Gleichgewichtszustandes zusammensetzt. Eventuell ist eine derartige Zerlegung auch beim Multikomponenten-ASEP-Modell möglich.

offene Randbedingungen

In dieser Arbeit wurden nur Systeme mit periodischen Randbedingungen betrachtet. Dieselben Untersuchungen können auch in Systemen mit offenen Randbedingungen durchgeführt werden.

A Anhang

Die Codierung der aus dem Kapitel 4 gewählten relativen Ordnung der A - und B -Teilchen. Die Hochzahlen geben die Anzahl der A - bzw. der B Teilchen an, die folgen werden bis ein Teilchen der jeweils anderen Sorte auftritt. A^n bedeutet, dass n A -Teilchen in Folge auftreten, während bei B^n n B -Teilchen in Folge auftreten werden.

$B^1 A^3 B^1 A^1 B^2 A^1 B^2 A^5 B^2 A^1 B^1 A^2 B^2 A^1 B^2 A^{12} B^1 A^5 B^1 A^5 B^3 A^3 B^1 A^4 B^1 A^8 B^2 A^1 B^1 A^1 B^1 A^9$
 $B^1 A^1 B^3 A^3 B^1 A^5 B^2 A^2 B^1 A^1 B^1 A^4 B^1 A^2 B^2 A^1 B^2 A^2 B^1 A^5 B^2 A^4 B^2 A^2 B^1 A^1 B^1 A^6 B^1 A^3 B^4 A^2$
 $B^1 A^4 B^1 A^2 B^1 A^2 B^1 A^5 B^1 A^6 B^1 A^2 B^3 A^2 B^1 A^5 B^1 A^3 B^1 A^7 B^4 A^8 B^1 A^2 B^1 A^1 B^2 A^3 B^1 A^3 B^2 A^5$
 $B^1 A^3 B^1 A^1 B^1 A^1 B^1 A^8 B^5 A^5 B^2 A^4 B^2 A^3 B^2 A^1 B^2 A^3 B^1 A^1 B^1 A^2 B^1 A^3 B^1 A^{15} B^1 A^1 B^1 A^3 B^1 A^2$
 $B^2 A^2 B^1 A^2 B^1 A^2 B^1 A^7 B^3 A^2 B^2 A^3 B^1 A^5 B^1 A^1 B^2 A^9 B^1 A^{13} B^1 A^4 B^1 A^5 B^2 A^6 B^3 A^2 B^2 A^5 B^2 A^3$
 $B^2 A^3 B^1 A^2 B^2 A^5 B^1 A^1 B^1 A^2 B^2 A^6 B^1 A^5 B^1 A^3 B^5 A^4 B^1 A^7 B^1 A^2 B^1 A^5 B^1 A^6 B^2 A^3 B^1 A^1 B^1 A^3$
 $B^1 A^2 B^1 A^2 B^3 A^6 B^1 A^{10} B^3 A^1 B^1 A^2 B^1 A^4 B^1 A^3 B^1 A^2 B^1 A^7 B^2 A^3 B^1 A^1 B^1 A^8 B^1 A^2 B^1 A^{16} B^1 A^2$
 $B^1 A^1 B^1 A^1 B^1 A^3 B^1 A^5 B^1 A^2 B^1 A^2 B^1 A^1 B^1 A^1 B^2 A^2 B^1 A^6 B^1 A^3 B^1 A^4 B^1 A^1 B^2 A^{10} B^4 A^1 B^1 A^3$
 $B^1 A^9 B^1 A^1 B^1 A^1 B^1 A^{10} B^1 A^8 B^1 A^1 B^1 A^1 B^3$

Literaturverzeichnis

- [1] KRUG, J. ; SPOHN, H. ; C.GODRECHE (Hrsg.): *Molecular electronics: Some views of transport junctions and beyond*. Proc. Natl. Acad. Sci USA, 1991
- [2] MACDONALD, C. T. ; GIBBS, J. H. ; PIPKIN, A. C.: Kinetics of biopolymerization on nucleic acid templates. In: *Biopolymers* 6 (1968), S. 1–25
- [3] MACDONALD, C. T. ; GIBBS, J. H.: Concerning the Kinetics of polypeptide synthesis on polyribosomes. In: *Biopolymers* 7 (1969), S. 707–725
- [4] SCHADSCHNEIDER, A.: Statistical physics of traffic flow. In: *Physica A* (2000)
- [5] HELBING, D.: Traffic and related self-driven many particle systems. In: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001), S. 1067
- [6] JOACHIM, C. ; RATNER, M. A.: Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005), S. 8801
- [7] SEIFERT, U. ; SPECK, T.: Fluctuation-dissipation theorem in non-equilibrium steady states. In: *A Letters Journal Exploring The Frontiers of Physics* 89 (2010), S. 10007
- [8] DERRIDA, B.: An exactly soluble non-equilibrium system: The asymmetric simple exclusion process. In: *Physics Reports* 301(1-3) (1998), S. 65–83
- [9] DERRIDA, B. ; EVANS, M. R. ; HAKIM, V. ; PASQUIER, V.: Exact solution of a 1D asymmetric exclusion model using a matrix formulation. In: *Journal of Physics A* 26(7) (1993), S. 1493
- [10] BLYTHE, R. A. ; EVANS, M. R.: Nonequilibrium steady states of matrixproduct form: a solver’s guide. In: *Journal of Physics A* 40(46) (2007), S. R333–R441
- [11] EVANS, M. R.: Bose-Einstein condensation in disordered exclusion models and relation to traffic flow. In: *Europhys. Lett.* 36 (1996), S. 13–18
- [12] SANDBRINK, Matthias: *Getriebener Transport von Mischungen harter Staebel*, Universitaet Osnabrueck, Diplomarbeit, 2011
- [13] GOUYET, J. F. ; PLAPP, M. ; DIETERICH, W. ; MAASS, P.: Description of Far-From-Equilibrium Processes by Mean-Field Lattice Gas Models. In: *Adv. Phys.* 52 (2003), S. 523

- [14] WOELKI, Marko: *Exact solution for driven diffusive systems: Excess-mass formation and phase transitions*, Universitaet Duisburg, Diss., 2009
- [15] SCHUETZ, G. M.: Critical phenomena and universal dynamics in one-dimensional driven diffusive systems with two species of particles. In: *J. Phys. A: Math.Gen.* 36 (2003), S. R339–R379
- [16] BORTZ, A. B. ; KALOS, M. H. ; LEBOWITZ, J. L.: New algorithm for Monte Carlo simulations of Ising spin systems. In: *J. Comp. Phys.* 17 (1975), S. 10–18
- [17] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M. ; LANDAU, L. D. (Hrsg.): *Lehrbuch der Theoretischen Physik V Statistische Physik Teil 1*. Verlag Harri Deutsch, 2007
- [18] KUBO, R. ; TODA, M. ; HASHITSUME, N. ; KUBO, R. (Hrsg.): *Statistical Physik II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, 1998
- [19] SCHNAKENBERG: Network theory of microscopic and macroscopic behaviour of master equation systems. In: *Rev. Mod. Phys.* 48(4) (1976), S. 571–585
- [20] CHAICHIAN, M. ; DEMICHEV, A. ; CHAICHIAN, M. (Hrsg.): *Path Integrals in Physics : Volume II Quantum Field Theory, Statistical Physics and other Modern Applications*. Institute of Physics: Series in mathematical and computational physics, 2001
- [21] SPECK, T. ; SEIFERT, U.: Restoring a Fluctuation-dissipation theorem in a non-equilibrium steady state. In: *Europhys. Lett.* 74(3) (2006), S. 391–396

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen mich bei all den Personen zu bedanken, die mich beim Entstehen dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank geht an meinen Betreuer Prof. Dr. Philipp Maaß, der den Vorschlag zu diesem interessanten Thema gemacht hat. Ich möchte mich an dieser Stelle bei ihm ganz herzlich für seine Betreuung und die vielen interessanten sowie hilfreichen Gespräche bedanken.

Weiterer besonderer Dank gebührt Marcel Dierl, der mir über den gesamten Entstehungsprozess dieser Arbeit tatkräftig zur Seite stand und mir bei Schwierigkeiten immer weiterhelfen konnte.

Auch möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe *statistische Physik* für die tägliche Unterstützung bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Petr Chvosta für die vielen hilfreichen Gespräche und die Versorgung mit themenrelevanter Literatur bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die eingereichte Master-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.

Osnabrück, den 13. September 2014

(Bernd Siemer)