

Stochastische Thermodynamik kohärenter Oszillationen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

LUKAS OBERREITER

aus Rottweil

Hauptbericht: Prof. Dr. Udo Seifert
Mitbericht: Prof. Dr. Jörg Main
Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Jörg Wrachtrup

Tag der Einreichung: 28.07.2022
Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2022

II. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2022

EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, 15. Dezember 2022

Lukas Oberreiter

PUBLIKATIONEN

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- [1] L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Subharmonic oscillations in stochastic systems under periodic driving*, *Physical Review E* **100**, 012135 (2019).

© 2019 American Physical Society. Teile der Kapitel 2 und 4 basieren auf dieser Publikation.

- [2] L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Stochastic Discrete Time Crystals: Entropy Production and Subharmonic Synchronization*, *Physical Review Letters* **126**, 020603 (2021).

© 2021 American Physical Society. Teile des Kapitels 4 basieren auf dieser Publikation.

- [3] L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Universal minimal cost of coherent biochemical oscillations*, *Physical Review E* **106**, 014106 (2022).

© 2022 American Physical Society. Teile des Kapitels 3 basieren auf dieser Publikation.

ZUSAMMENFASSUNG

Lebende Systeme befinden sich stets außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Damit dem auch so bleibt, hält ein Organismus eine Vielzahl an Nichtgleichgewichtsprozessen im Gange, deren Energiebedarf typischerweise durch die Hydrolyse von Adenosintriphosphat gedeckt wird. Eine wichtige Klasse dieser Nichtgleichgewichtsprozesse sind biochemische Rhythmen. Dabei wird durch oszillatorisches Verhalten eine innere Uhr simuliert anhand derer diverse Funktionen gesteuert werden. Solche biochemischen Uhren bestehen beispielsweise aus einem chemischen Reaktionsnetzwerk von Enzymreaktionen. Diese Systeme sind so klein, dass thermische Fluktuationen eine stochastische Dynamik verursachen, was sich negativ auf die Präzision der Uhr auswirkt. Zur Erfüllung ihrer Funktionen sind biochemische Uhren allerdings auf eine gewisse Präzision angewiesen.

Wir nutzen in dieser Arbeit den Werkzeugkasten der stochastischen Thermodynamik, einer Erweiterung der statistischen Mechanik auf fluktuierende Systeme, um oszillierende Dynamiken auf einem diskreten Markovnetzwerk zu beschreiben. Gesetzmäßigkeiten von diskreten Markovsystemen lassen sich direkt auf biochemische Oszillatoren anwenden, da Letztere durch Markovnetzwerke beschrieben werden können. Für autonome Systeme wurde bereits eine universelle Schranke an die Präzision von Oszillationen gefunden. Doch obwohl sich ein reger Forschungszweig der Biophysik mit der Präzision diverser Prozesse und deren energetischen Kosten beschäftigt, war die Frage nach einem minimal erforderlichen Energiebudget für kohärente Oszillationen ungeklärt. Diese Lücke schließen wir in dieser Arbeit.

Neben den autonomen Systemen legen wir unser Hauptaugenmerk auf extern periodisch getriebene Systeme, da über deren oszillatorisches Verhalten noch wenig bekannt war. Wir zeigen, dass solch ein Systeme eine zur Anregungsperiode subharmonische Oszillation haben kann, welche die für autonome Systeme geltenden Restriktionen an Präzision und thermodynamischen Kosten bricht. Das Auftreten subharmonischer Oszillationen motiviert gegen Ende der Arbeit die Konstruktion eines sogenannten stochastischen diskreten Zeitkristalls, welcher die diskrete Zeittranslationssymmetrie bricht.

Diese schriftliche Ausarbeitung ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 1 wird das Thema motiviert. Kapitel 2 führt die theoretischen Grundlagen ein. Die Hauptresultate für autonome Systeme werden in Kapitel 3 und für periodisch getriebene

Systeme in Kapitel 4 präsentiert. Zuletzt wird in Kapitel 5 resümiert. Die Kapitel 2 bis 4 werden nun kurz zusammengefasst.

KAPITEL 2: STOCHASTISCHE THERMODYNAMIK AUF DISKRETEN NETZWERKEN

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der stochastischen Thermodynamik auf diskretisierten Zuständen diskutiert und oszillierende Systeme klassifiziert. Wir starten mit einem System in Kontakt mit einem Wärmebad aus der Perspektive der statistischen Mechanik und führen das kanonische Ensemble ein. Wir vergrößern den Zustandsraum auf mesoskopische Variablen, indem mehrere mikroskopische Zustände zu einem Mesozustand zusammengefasst werden. Unter der Annahme, dass die Verweilzeit innerhalb eines Mesozustands größer ist als die Equilibrationszeit der zugehörigen mikroskopischen Zustände, folgt die Markov Eigenschaft auf dem Level der Mesozustände. Unser System ist geschlossen und befindet sich daher im Langzeitlimit im thermodynamischen Gleichgewicht. Aus dieser Forderung formulieren wir die Relation des lokalen detaillierten Gleichgewichts, welche auf Mesozustandsebene die Übergangsraten in Relation zu den Freien Energien setzt.

Um Nichtgleichgewichtsprozesse beschreiben zu können wird das geschlossene System durch die Kopplung an zwei Arbeitsreservoirs geöffnet. Die erste Form von Arbeit ist eine extern verursachte zeitliche Veränderung der mikroskopischen Energien. Die zweite Arbeitsform ist die bei einem Wechsel zwischen Mesozuständen involvierte Änderung chemischer Energie, welche über ein Reservoir chemischer Spezies vermittelt wird. Entlang einer einzelnen mesoskopischen Trajektorie definieren wir thermodynamische Größen wie Arbeit, Wärme und Entropie und zeigen, wie deren Ensemblemittel berechnet werden kann.

Für die Systemklasse mit einem chemischen Reservoir aber ohne externes Treiben, i. e. autonome Systeme, demonstrieren wir anhand der allgemeinen Lösung der Mastergleichung die Relaxation der Mesozustandsbesetzungswahrscheinlichkeiten in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand. Für diesen stationären Zustand definieren wir die ensemblemittelte Entropieproduktionsrate. Während der Relaxation können zeitliche Oszillationen der Wahrscheinlichkeiten auftreten, die sich durch komplexe Eigenwerte des Markovgenerators manifestieren. Über den zweitgrößten Eigenwert definieren wir die Anzahl kohärenter Oszillationen, ein Maß für die Präzision der Oszillation, und veranschaulichen diese Größe mit einem Beispielsystem.

In dieser Arbeit untersuchen wir außerdem Systeme ohne gekoppeltem chemischem Reservoir aber mit externem zeitperiodischem Treiben. Ein Exkurs in die Floquet-Theorie ermöglicht es uns die zugehörige Mastergleichung zu lösen. Im Langzeitlimit

konvergiert die Wahrscheinlichkeit gegen den periodisch stationären Zustand, dessen zeit- und ensemblegemittelte Entropieproduktion wir berechnen. Wir zeigen, dass zeitliche Korrelationsfunktionen eine zu der Anregungsperiode subharmonische Oszillation aufweisen können und definieren die Anzahl subharmonischer kohärenter Oszillationen als Präzisionsmaß.

Zuletzt führen wir den Gillespie-Algorithmus, einen zeitkontinuierlichen Monte-Carlo Algorithmus, ein, der uns als numerisches Werkzeug für die Berechnung von stochastischen Einzeltrajektorien auf dem mesoskopischen Level dient.

KAPITEL 3: OSZILLATIONEN AUTONOMER SYSTEME

In diesem Kapitel betrachten wir oszillierende autonome Systeme und stellen Schranken an die Kohärenz und Energiedissipation auf. Zunächst stellen wir eine Schranke an die Anzahl kohärenter Oszillationen aus Referenz [4] vor. Für Netzwerktopologien bestehend aus einem Ring diskreter Zustände wird die Anzahl kohärenter Oszillationen bei homogenen Vor- und Rückwärtsraten extremal. Die Kohärenz von Oszillationen auf dem Ring ist durch die Anzahl an Zuständen und der Affinität begrenzt. Außerdem stellen wir die Generalisierung der Schranke auf multizyklische Topologien vor.

In der zweiten Hälfte des Kapitels bestimmen wir durch eine numerische Minimierung die minimal erforderliche Entropieproduktion für Oszillationen mit einer gewissen Präzision. Bei einer gegebenen Anzahl an Zuständen beziehen wir zunächst alle Übergangsraten zwischen Zuständen als Kontrollparameter der Minimierung mit ein. Jedoch konvergiert die numerische Optimierung stets gegen eine unizyklische Netzwerktopologie, weshalb Minimierungen mit vielen Zuständen für die unizyklische Topologie durchgeführt werden. Aus den minimierten Entropien von Ringsystemen verschiedener Größen bilden wir die Extrapolation zu einem unendlich großen System. Das infinite System bildet eine untere Schranke an die Entropie. Mit der Ausnahme eines Bereichs sehr kleiner Kohärenzen wächst die Entropieschranke linear mit der Kohärenz an. Wir testen unsere Schranke für ein Modell eines biochemischen Oszillators.

KAPITEL 4: SUBHARMONISCHE OSZILLATIONEN PERIODISCH GETRIEBENER SYSTEME

In diesem Kapitel untersuchen wir das Phänomen von subharmonischer Resonanz in zeitlich periodisch getriebenen Systemen. Da für autonome Systeme eine fundamentale Schranke an die Kohärenz gefunden wurde, stellen wir uns zunächst die

Frage, ob auch die Kohärenz von periodisch getriebenen Systemen beschränkt ist. Dazu konstruieren wir für ein endliches Ringsystem ein zeitperiodisches Protokoll für die Übergangsraten. Indem wir einen gewissen Limes der Kontrollparameter dieses Protokolls bilden, wird die Dynamik deterministisch und beschreibt eine subharmonische Bewegung. Diese Bewegung korrespondiert zu einer divergierenden Anzahl subharmonischer Oszillationen. Über verschiedene Modellvariationen finden wir Oszillationen mit divergierender Kohärenz wobei die Periodendauern der Oszillationen stets ein Vielfaches der Treiberperiode sind. Die Allgemeingültigkeit dieses Zusammenhangs zeigen wir, indem wir die Eigenwerte von stochastischen Matrizen in Kombination mit der Forderung, dass die stochastische Matrix einbettbar in einen inhomogenen zeitkontinuierlichen Markovprozess ist, untersuchen.

In einem weiteren Abschnitt dieses Kapitels führen wir ein zweites periodisch getriebenes Modell für diskrete Zustände auf einem Ring ein, welches durch ein auf dem Ring rotierendes symmetrisches Doppelmuldenpotential bestimmt wird. Es resultiert eine zwei-periodische Dynamik auf dem Ring. Indem wir das Potential zu diskreten Zeiten sprunghaft rotieren und die Zeitdifferenz zwischen Rotationen so groß wählen, dass die einzelnen Mulden equilibriert sind, leiten wir für die Entropieproduktion und die Kohärenz der Oszillation analytische Ausdrücke in Abhängigkeit der Potentiallandschaft her. Durch numerische Minimierung der Entropie als Funktional des Potentials zeigen wir, dass dissipationslose subharmonische Oszillationen bei beliebiger Kohärenz möglich sind. Ein notwendiges Kriterium dafür ist eine divergierende Anzahl an diskreten Zuständen auf dem Ring. Einen Beweis von diesem numerischen Resultat erbringen wir mit der Bildung des Kontinuumslimes. Das Kontinuumsystem dissipiert keine Energie solange das Doppelmuldenpotential stetig ist.

Persistente subharmonische Oszillationen sind eine definierende Eigenschaft sogenannter diskreter Zeitkristalle. Zum Abschluss dieser Arbeit präsentieren wir ein stochastisches Vielteilchensystem, das einen diskreten Zeitkristall bildet. Dazu werden mehrere schwach subharmonisch oszillierende Untereinheiten über eine ferromagnetische Wechselwirkung gekoppelt. Wir betrachten zwei Modellvarianten. In der ersten Modellvariante sind die Untereinheiten voll vernetzt – jede Einheit wechselwirkt mit allen anderen Einheiten. Bei der zweiten Modellvariante werden die Untereinheiten auf einem zweidimensionalen Gitter platziert und können nur mit nächsten Nachbarn wechselwirken. Wir simulieren diese Systeme mithilfe des Gillespie-Algorithmus und berechnen die Anzahl kohärenter Oszillationen, den Kuramoto Ordnungsparameter, die Entropieproduktion und den Fano-Faktor. Für das vollständig vernetzte Modell tritt bei einer kritischen Kopplungsstärke ein Phasenübergang auf. Bei kleinen Kopplungsstärken und im thermodynamischen Limes verschwindet der Ordnungsparameter und die Kohärenz saturiert gegen einen endlichen Wert. Oberhalb der kritischen Kopplung ist der Ordnungsparameter größer als

Null und die Kohärenz der subharmonischen Oszillation divergiert. Am Phasenübergang zu der zeitkristallinen Phase hat die Entropieproduktion eine Diskontinuität. In dem zweidimensionalen Modell tritt im thermodynamischen Limes ebenfalls eine zeitkristallinen Phase, definiert durch die Divergenz der Kohärenz, auf. Jedoch ist in dieser Phase keine globale Ordnung vorhanden. Der Phasenübergang lässt sich hier nicht durch die Entropieproduktion bestimmen, da diese und deren Ableitung keine Nichtanalytizitäten haben. Jedoch können wir den kritische Wert anhand der Divergenz des Fano-Faktors bestimmen.

ABSTRACT

Living systems do always operate outside thermodynamic equilibrium. To maintain the non-equilibrium, an organism keeps running a variety of non-equilibrium processes, whose energy budget is typically delivered by the hydrolysis of Adenosine triphosphate. One important class of those non-equilibrium processes are biochemical rhythms. By an oscillating behaviour they do simulate an inner clock, which again can control miscellaneous biological functions. Typically, such biochemical clocks rely on chemical reaction networks, for example based on enzyme reactions. Because of the small size of a biochemical clock thermal fluctuations cause a stochastic dynamics, which hits the precision of the clock.

In this thesis we use the toolbox of stochastic thermodynamics, which is an extension of statistical mechanics towards fluctuating systems, to describe oscillating dynamics on a discrete Markov network. The universal laws we find for discrete Markovian networks can directly be transferred to biochemical oscillators, since they can be described by Markov networks. A universal bound on the precision of oscillations was already found for autonomous systems. Although there is a quite active research branch of biophysics that investigates the relation between the precision and energy dissipation in diverse processes, the question “Which is the minimal required energy for coherent oscillations?” remains unanswered. This gap will be closed in this thesis.

Besides autonomous systems our main focus lies on externally periodically driven systems, because less was known about their oscillating behaviour. We show that such systems can have oscillations that are subharmonic with respect to the driving period and whose precision and thermodynamic cost beats the restrictions valid for autonomous systems. At the end of this work, the occurrence of subharmonic oscillations motivates the construction of a so-called stochastic discrete time crystal—a system that breaks the discrete time-translation symmetry.

This dissertation is structured as follows: In Chapter 1 we motivate the topic. Chapter 2 introduces the theoretical basics. The main results are presented in Chapter 3 for autonomous systems and in Chapter 4 for periodically driven systems. Finally we draw the conclusion in Chapter 5. Now we give abstracts for the Chapters 2 to 4.

In this chapter the theoretical basics of stochastic thermodynamics on discrete networks will be discussed and oscillating systems will be classified. We start from the perspective of statistical mechanics with a system in contact with a heat reservoir and introduce the canonical ensemble. We coarse-grain to the level of mesostates by lumping together many microstates to mesostate variables. Under the assumption that the residence time within a mesostate is much higher than the transient time to local equilibrium of the comprising microstates, the Markov property is established on the level of mesostates. Our system is closed and therefore obeys in the long-time limit an equilibrium distribution. This claim implies the local detailed balance relation, which relates the transition rates with free energy differences on the level of mesostates.

In order to describe non-equilibrium processes the closed system is opened by the coupling to two kinds of work reservoirs. The first kind of work is caused externally by the temporal variation of the microscopic energies, the second kind of work is the change of chemical energy which is involved by a change of mesostates. The chemical energy is delivered by a reservoir containing chemical species. Along a single mesoscopic trajectory we define thermodynamic quantities like work, heat and entropy and we show how to evaluate their ensemble averages.

For a system that is coupled to a chemical reservoir but without external driving, i. e., an autonomous system, we demonstrate the relaxation of the mesostate probabilities towards a non-equilibrium steady state on the basis of the general solution of the master equation. For this stationary state we define the ensemble-averaged entropy production rate. During the relaxation process, there may occur temporal oscillations of the probabilities, which manifest itself by complex-valued eigenvalues of the Markov generator. By the second largest eigenvalue we define the number of coherent oscillations, which is a measure for the precision of oscillations, and illustrate this quantity with an example system.

Furthermore, we investigate in this thesis systems without a coupling to a chemical reservoir but with an exertion of time-periodic driving. By an excursion to Floquet's theory we solve the corresponding master equation. In the long-time limit the distribution converges towards the periodic stationary state. We evaluate the time- and ensemble-averaged entropy production in this state. We show that inside temporal correlation functions subharmonic (compared to the driving period) oscillations may emerge and define the number of coherent subharmonic oscillations as a measure of precision.

Finally we introduce the Gillespie algorithm, which is a time-continuous Monte-Carlo algorithm, that serves as our numerical tool to simulate single stochastic trajectories on the mesoscopic level.

CHAPTER 3: OSCILLATIONS OF AUTONOMOUS SYSTEMS

In this chapter we study oscillating autonomous systems and impose bounds for the coherence and the energy dissipation. First, we revise a bound on the number of coherent oscillations from reference [4]. For network topologies consisting of discrete states on a ring, the number of coherent oscillations becomes extremal for uniform forward and backward rates. The coherence of oscillations on the ring is bounded by the number of discrete states and by the cycle affinity. Furthermore we revise the generalization to a bound for multi-cyclic network topologies.

In the second half of this chapter we compute the minimal required entropy production for oscillations having a certain precision. This computation is done by a numerical minimization of the entropy production per period of oscillation while keeping the coherence of the oscillation at a fixed value. For a given number of states, we first take all the transition rates between states as valid control parameters of the minimization. However, the numerical minimization always converges towards a uni-cyclic network topology, and thus, we only perform minimizations on uni-cyclic networks when dealing with large system sizes. From the minimized entropy production of ring systems at different sizes we extrapolate towards an infinite system. The infinite system incorporates a universal lower bound on the entropy. Only with the exception of the region of very small coherences the entropic bound grows linear with the coherence. We test our bound for a model of a biochemical oscillator.

CHAPTER 4: SUBHARMONIC OSCILLATIONS OF PERIODICALLY DRIVEN SYSTEMS

In this chapter we investigate the phenomenon of subharmonic resonance in periodically driven systems. Since for autonomous systems a fundamental bound on the coherence has been found we first ask whether such a bound also holds in periodically driven systems. To this end, we construct for a finite ring system a time-periodic protocol for the transition rates. For drawing a certain limit of the control parameters of this protocol, the stochastic dynamics becomes deterministic and describes a subharmonic movement. This movement corresponds to a diverging number of coherent oscillations. With the help of variations of our driving protocol we find oscillations with diverging coherences where the period of the oscillation is always a multiple of the driving period. We show the generality of this relation by

analysing the eigenvalues of stochastic matrices in combination with the demand that the stochastic matrix is embeddable by an inhomogeneous time-continuous Markov process.

In a further section of this chapter we introduce a second periodically driven model of discrete states on a ring, which is characterised by a rotating symmetric double-well potential on the ring. This setup results in a two-periodic motion on the ring. By changing the potential only at discrete times in a discontinuous way and choosing the time difference between those discrete times so much long so that the single wells do equilibrate, we derive analytical expressions for the entropy production and the coherence of oscillations with respect to the potential landscape. By a numerical minimization of the entropy, which is a functional of the potential, we show that subharmonic oscillations with an arbitrary coherence can take place at vanishing energy dissipation. A necessary condition for dissipationless subharmonic oscillations is a diverging number of states on the ring. An analytical proof of this numerical result is given by taking the continuum limit. The continuous system does not dissipate energy, as long as the double-well potential is continuous.

Persistent subharmonic oscillations are a defining property of so-called discrete time crystals. We finish this chapter by presenting a stochastic many-body system, which becomes a discrete time crystal under certain conditions. To do so, several units of weak subharmonic oscillators will be coupled by a ferromagnetic interaction. We will study two model variants. In the first model variant, the subunits are fully connected—each unit is interacting with all the other units. In the second model variant, the subunits are placed on a two-dimensional grid and a unit is interacting only with its four next neighbours. We simulate these systems with the Gillespie algorithm and compute the number of coherent oscillations, the Kuramoto order parameter, the entropy production and the Fano factor. In the fully connected model at a critical coupling strength, there is a phase transition. At small coupling strengths and in the thermodynamic limit, the order parameter vanishes and the coherence of oscillations converges towards a finite value. Above the critical coupling, the order parameter is greater than zero and the coherence diverges. At the phase transition to the time-crystalline phase, the entropy production has a discontinuity. In the two-dimensional model the thermodynamic limit also reveals a time-crystalline phase, which is defined by a diverging coherence. However, in that phase, no global order is present. Here, the phase transition cannot be identified by the entropy production, since the entropy production and their derivative do not show non-analytical behaviour. Instead, we determine the critical value with the help of the Fano factor.

INHALTSVERZEICHNIS

Ehrenwörtliche Erklärung	3
Publikationen	5
Zusammenfassung	7
Abstract	13
1 Motivation	19
2 Stochastische Thermodynamik auf diskreten Netzwerken	23
2.1 System im Wärmebad	23
2.2 System in Kontakt mit Wärmebad und Arbeitsreservoirs	26
2.3 Thermodynamik entlang einer Trajektorie	27
2.4 Thermodynamik im Ensemble	29
2.5 Der stationäre Nichtgleichgewichtszustand	30
2.5.1 Entropieproduktion im stationären Nichtgleichgewichtszustand	30
2.5.2 Kohärente Oszillationen im stationären Nichtgleichgewichtszustand	31
2.6 Der periodisch stationäre Zustand – Floquet-Theorie	33
2.6.1 Entropieproduktion im periodisch stationären Zustand	36
2.6.2 Kohärente Oszillationen im periodisch stationären Zustand	37
2.7 Gillespie-Algorithmus	38
3 Oszillationen autonomer Systeme	41
3.1 Einleitung	41
3.2 Obere Schranke an die Anzahl kohärenter Oszillationen	43
3.3 Thermodynamische Kosten kohärenter Oszillationen	45
3.3.1 Universelle Schranke an die Entropieproduktion	45
3.3.2 Anwendung der Schranke	50
3.4 Zusammenfassung & Ausblick	52
4 Subharmonische Oszillationen periodisch getriebener Systeme	55
4.1 Einleitung	55
4.2 Unbegrenzte subharmonische Oszillationen	58
4.2.1 Allgemeine Situation	58
4.2.2 Spezifisches Modell	58
4.2.3 Verbindung zur Energiedissipation	63
4.2.4 Mögliche Periodendauern für unbeschränkte subharmonische Oszillationen	65
4.3 Subharmonische Oszillationen und ihre minimalen Kosten	69
4.3.1 Modell: Ein Doppelmuldenpotential	69

INHALTSVERZEICHNIS

4.3.2	Optimales Protokoll	73
4.3.3	Kontinuumsimes	77
4.4	Ein stochastischer diskreter Zeitkristall	79
4.4.1	Einleitung	79
4.4.2	Modelldefinition	80
4.4.3	Observablen zur Charakterisierung des Phasenübergangs . . .	85
4.4.4	Resultate für das vollständig vernetzte Modell	87
4.4.5	Resultate für das zweidimensionale Modell	89
4.5	Zusammenfassung & Ausblick	94
5	Resümee	97
	Literatur	101
	Abbildungsverzeichnis	113
	Danksagung	115

MOTIVATION

Die Thermodynamik ist ein breites und stark verzweigtes Gebiet der Physik. Die Anfänge der Thermodynamik sind von phänomenologischer Natur und ihre Bekanntheit erlangte sie vor allem durch die Beschreibung von Dampfmaschinen, welche ganzen Nationen zur Industrialisierung verhalf. Ein makroskopisches Gleichgewichtssystem lässt sich durch wenige Zustandsgrößen, wie beispielsweise Druck, Temperatur und innere Energie, charakterisieren. Anhand der Dampfmaschine wird klar, dass thermodynamische Systeme oftmals durch externe Prozesse temporär aus ihrem Gleichgewicht gebracht werden, beispielsweise durch die thermische Kopplung des Systems an ein zweites System oder dem Einwirken mechanischer Arbeit. Nach dem Wirken solcher Prozesse stellt sich nach einer gewissen Zeit ein neuer Gleichgewichtszustand ein. Im Rahmen der Thermodynamik lassen sich dessen neue Zustandsgrößen und die mit dem Prozess verbundenen Änderungen von Wärme, Arbeit und Energie bestimmen.

Auf mikroskopischer Ebene besteht ein thermodynamisch Gleichgewichtssystem aus einer Vielzahl von mindestens 10^{22} Freiheitsgraden, deren Dynamik nicht berechenbar ist. Der Ansatz der statistischen Mechanik ist es nicht die exakte Dynamik heranzuziehen, sondern die statistische Verteilung der Freiheitsgrade auszuwerten. Mit diesem Vorgehen lassen sich die thermodynamischen Potentiale und daraus die bereits bekannten, den Gleichgewichtszustand definierenden Zustandsgrößen herleiten. Die statistische Mechanik stellt also das theoretische Grundgerüst der phänomenologischen Thermodynamik dar und ermöglicht ein tieferes Verständnis.

Machen wir ein Gedankenexperiment. Nehmen wir eine wärmeleistungsbetriebene Dampflok und schrumpfen diese in ihrer Größe. Nicht auf die Größe einer Modelleisenbahn, sondern auf den Größenordnungsbereich Mikrometer bis Nanometer. Dann gewinnen thermische Einflüsse an Relevanz: Die Moleküle des Umgebungsmediums Luft stoßen mit der Karosserie der Lok und sorgen für eine Impulsaufnahme der Lok in Schienenrichtung. Auch das Gas als Arbeitsmedium des Motors sorgt durch Stöße für eine nicht-konstante Motorkolbenbewegung. Die sanfte Fahrt in einer

makroskopischen Lok, begleitet von einem gleichmäßigen Rhythmus des Motors, wird unter dieser Längenskalierung zu einer ruckeligen Angelegenheit. Im Gegensatz zur Nanolok sind reale Beispiele für mesoskopische Systeme zum einen molekulare Motoren, welche zu der Synthese von Adenosintriphosphat beitragen und wiederum unter Umwandlung von Adenosintriphosphat Muskelkontraktionen bewirken, und zum anderen biochemische Oszillatoren, welche als inneres Uhrwerk fungieren.

Solche mesoskopische Systeme sind zwar klein, jedoch noch immer so groß, dass eine exakte Beschreibung durch die Hamiltonschen oder quantenmechanischen Bewegungsgleichungen unmöglich ist. Auch die oben eingeführten konventionellen Techniken der Thermodynamik stoßen hier an ihre Grenzen, da das System derartig fluktuiert, dass eine Beschreibung durch Mittelwerte nicht mehr hinreichend ist. Lassen sich in dem System schnelle und langsame Freiheitsgrade identifizieren (in unserem obigen Beispiel sind die langsamen Freiheitsgrade die Positionen von Lok und Kolben und die schnellen Freiheitsgrade die einzelnen Moleküle der Gase) so lassen sich diese beiden Zeitskalen separieren, indem die langsamen, mesoskopischen Variablen den Einfluss der schnellen, mikroskopischen Variablen lediglich als Rauschen wahrnehmen. Dadurch ist auf der Mesozustandsebene die Dynamik berechenbar, welche sich jedoch wegen des Rauschens nicht deterministisch verhält. Stochastische Trajektorien sind der Grundbaustein der Theorie der stochastischen Thermodynamik. Begrifflichkeiten wie Wärme, Energie und Arbeit können als Funktional entlang von einzelnen Trajektorien formuliert werden und fluktuieren daher ebenfalls. Seit nunmehr zwei Jahrzehnten entwickelt sich die stochastische Thermodynamik und profitiert dabei maßgeblich von den Fortschritten experimenteller Methoden, wie der optischen Pinzette [5], wodurch mesoskopische Einzeltrajektorien gemessen werden können und die Aussagen der stochastischen Thermodynamik überprüfbar sind.

Die Stochastizität in der Dynamik sorgt dafür, dass viele Prozesse mit beschränkter Präzision ablaufen. Versetzen wir uns in die Perspektive der stochastischen Lok, so geht beispielsweise deren Ankunftszeit am Endbahnhof mit einer starken Varianz einher. Ein wichtiger Zweig der stochastischen Thermodynamik beschäftigt sich mit den Grenzen von Präzision und den einhergehenden Voraussetzungen. Das prominenteste Beispiel ist die thermodynamische Unschärferelation [6]. Sie bringt die Präzision eines Zeit-antisymmetrischen Stromes in Verbindung mit der produzierten Entropie des zugrundeliegenden autonomen Systems. Demzufolge ist für einen präzisen, varianzarmen Strom eine notwendige Voraussetzung das Bezahlen hoher entropischer Kosten. Eine Anwendung dieser Relation ist die Effizienzabschätzung von molekularen Motoren [7].

Biochemische Oszillatoren übernehmen in lebenden Organismen vielerlei Funktionen. In der deterministischen Beschreibung eines makroskopischen biochemischen Oszillators tritt die oszillierende Phase über eine Hopf-Bifurkation auf, wobei ein Grenzzyklus entsteht [8]. Bei kleineren Systemgrößen ist diese deterministische Be-

schreibung allerdings nicht mehr gültig und die stochastische Thermodynamik findet Anwendung. Fluktuationen mindern die Präzision eines biochemischen Oszillators. In [4] wurde eine obere Schranke an die Präzision aufgestellt.

In dieser Thesis stellen wir eine universelle Relation zwischen der Präzision von autonomen Oszillatoren und deren Entropieproduktion her und erweitern den Werkzeugkoffer der stochastischen Thermodynamik damit um eine weitere Präzision/Kosten-Relation.

Neben autonomen Systemen sind extern periodisch getriebene Systeme eine zweite Klasse von nicht-Gleichgewichtssystemen. Mit periodischem Treiben können äußere Rhythmen, wie zum Beispiel der 24-stündige Tages/Nacht-Zyklus, dargestellt werden. In dieser Thesis werden wir sehen, dass stochastische, periodisch getriebene Systeme die Fähigkeit besitzen subharmonisch zu oszillieren. Eine subharmonische Systemantwort tritt auch in anderen Bereichen auf: Die logistische Abbildung geht in einer Periodenverdopplungskaskade über in eine chaotische Dynamik [9]; der Pferdeschwanz einer Joggerin geht beim Überschreiten einer gewissen Schrittfrequenz von einer ein-periodischen Auf- und Ab-Bewegung über in eine zwei-periodische Seitwärtsbewegung [10].

Der Hauptaugenmerk in dieser Arbeit richtet sich auf die Präzision von subharmonischen Oszillationen. Wir werden sehen, dass durch periodisches Treiben die Grenzwerte, welche für autonome Systeme gelten, gebrochen werden können und wir untersuchen die Relation zwischen der Präzision von subharmonischen Oszillationen und den thermodynamischen Kosten.

Mit der Suche nach einem Zeitkristall ist in den letzten Jahren ein populärer Forschungszweig entstanden. In einem Zeitkristall wird die kontinuierliche Zeittranslationsinvarianz gebrochen. Leider ist diese Symmetriebrechung für quantale Vielteilchensysteme im Grundzustand nicht realisierbar. Jedoch kann in periodisch getriebenen Quantensystemen, sogenannten Floquet-Systemen, die zeitdiskrete Translationsymmetrie durch eine persistente subharmonische Observable gebrochen werden. Einem solchen *diskreten* Zeitkristall widmen wir uns gegen Ende dieser Thesis aus dem Blickwinkel der stochastischen Thermodynamik. Wir bestimmen die Menge an dissipierter Energie und nutzen zur Charakterisierung der Synchronität Methoden des berühmten Kuramoto-Modells [11] und entdecken beim Eintritt in den neuen zeitkristallinen Materiezustand spannende Phänomene.

2

STOCHASTISCHE THERMODYNAMIK AUF DISKRETEN NETZWERKEN

Zur Beschreibung der erforderlichen Grundlagen aus dem Gebiet der stochastischen Thermodynamik orientieren wir uns an [12–17] und beginnen auf dem Level der statistischen Mechanik [18] im kanonischen Ensemble.

2.1 SYSTEM IM WÄRMEBAD

Wir betrachten zwei grundlegende Systemtypen: Zum einen ein Hamiltonsches System mit Ω^k Teilchen, dessen *kontinuierlicher* Mikrozustand sich durch den Phasenraumvektor ζ^k beschreibt und eine Energie in Form der Hamiltonfunktion $\mathcal{H}^k(\zeta^k)$ besitzt. Zum anderen ein System bestehend aus Ω^d räumlich *diskretisierten* Zuständen ζ^d mit der Energie $\mathcal{H}^d(\zeta^d)$. Für die Beschreibung von Systemen ist entweder eine der beiden Mikrozustandstypen, oder gar eine Kombination aus diskreten und kontinuierlichen Zuständen von Nöten. Daher definieren wir einen kombinierten Mikrozustand $\zeta \equiv (\zeta^k, \zeta^d)^T$ und Energie $\mathcal{H}(\zeta) \equiv \mathcal{H}^k(\zeta^k) + \mathcal{H}^d(\zeta^d)$. Das System steht in schwacher Wechselwirkung mit einem Wärmebad der inversen Temperatur $\beta \equiv 1/(k_B \mathcal{T})$. Hierbei sind \mathcal{T} die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante, welche fortan auf $k_B = 1$ gesetzt wird. Im Gleichgewicht ist der Mikrozustand ζ mit der Wahrscheinlichkeit

$$p^{\text{mik}}(\zeta) \equiv \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\zeta)}}{\mathcal{Z}(\beta)} \quad (2.1)$$

anzutreffen, wobei die Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(\beta) \equiv \sum_{\zeta} e^{-\beta \mathcal{H}(\zeta)} \quad (2.2)$$

die Gesamtheit aller Wahrscheinlichkeiten normiert. Die kombinierte Summation und Integration $\int_{\zeta} \bullet \equiv \sum_{\zeta^d} \int d\zeta^k / (h^{3\Omega^k}) \bullet$ beinhaltet die beliebige Konstante h ,

deren Dimension eine Wirkung ist, sodass die Gibbssche Wahrscheinlichkeit (2.1) dimensionslos bleibt. Aus der Zustandssumme lassen sich die Freie Energie

$$F \equiv -\frac{\ln(\mathcal{Z}(\beta))}{\beta}, \quad (2.3)$$

innere Energie

$$U \equiv \partial_\beta(\beta F(\beta)) \quad (2.4)$$

und Entropie

$$S \equiv \beta(U - F) = -\sum_{\xi} p^{\text{mik}}(\xi) \ln(p^{\text{mik}}(\xi)) \quad (2.5)$$

des Systems ableiten. Die Entropie S lässt sich dabei als die Shannon Entropie der kanonischen Verteilung identifizieren.

Mikrozustände leben in einem hochdimensionalen Raum. Die Zustandsdynamik ist im Allgemeinen nicht lösbar, und aus experimenteller Sicht sind manche Mikrozustände gar nicht sichtbar, oder ändern sich schneller als die Erfassungsdauer instantaner Zustände. Daher werden mehrere dieser Mikrozuständen $\{\xi\}_i$ zu sich langsam verändernden und beobachtbaren „grobkörnigen“ (engl. *coarse-grained*) Mesozuständen i zusammengefasst. Einem Mesozustand i wird dabei im Falle von diskreten Zuständen eine Untermenge diskreter Zustände zugeordnet, und im kontinuierlichen Falle werden räumliche Regionen zugeordnet – und zwar so, dass jeder einzelne Mikrozustand auf genau einen Mesozustand abgebildet wird. Ω sei die Anzahl unterschiedlicher Mesozustände. Befindet sich das Gesamtsystem im Gleichgewicht, ist der Mesozustand i mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_i^{\text{eq}} = \sum_{\xi \in i} p^{\text{mik}}(\xi) = \sum_{\xi \in i} e^{-\beta(\mathcal{H}(\xi) - F)} \equiv e^{-\beta(F_i - F)} \quad (2.6)$$

okkupiert, wobei durch letzte Äquivalenz die Freie Energie F_i des Mesozustands i definiert ist. Ist das System im Gleichgewicht und befindet sich im Mesozustand i , so ist die bedingte Wahrscheinlichkeit für den Mikrozustand ξ

$$p^{\text{mik}}(\xi|i) = \begin{cases} \frac{p_\xi}{p_i^{\text{eq}}} & , \text{ für } \xi \in i \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases} \quad (2.7)$$

Damit lassen sich die innere Energie

$$U_i \equiv \sum_{\xi} p^{\text{mik}}(\xi|i) \mathcal{H}(\xi) = \partial_\beta(\beta F_i(\beta)) \quad (2.8)$$

und intrinsische Entropie

$$S_i \equiv \beta(U_i - F_i) = - \sum_{\xi \in i} p^{\text{mik}}(\xi|i) \ln \left(p^{\text{mik}}(\xi|i) \right) \quad (2.9)$$

des Mikrozustands i definieren.

Nun widmen wir uns der Dynamik des Systems. Einer zeitlichen Entwicklung der Mikrozustände $\xi(t)$ ist eine Trajektorie $i(t) = (i_0, t_0) \rightarrow (i_1, t_1) \rightarrow \dots \rightarrow (i_N, t_N)$ zugeordnet, welche aufgrund der Komplexität der Mikrodynamik stochastisch erscheint. Zur Vereinfachung der Dynamik betrachten wir nur solche Systeme, für die eine Zeitskalenseparation zwischen der Mikrozustandsdynamik innerhalb eines Mesozustands und der Dynamik zwischen Mesozuständen existiert. Es wird also angenommen, dass die Equilibrationsdauer der Mikrozustände innerhalb eines Mesozustands kürzer ist als die charakteristische Dauer jenen Mesozustand zu verlassen. Daraus resultiert die Markov-Eigenschaft, die zukünftige Dynamik einer Trajektorie hängt lediglich von dem aktuellen Mesozustand, nicht jedoch von zuvor besetzter Zustände, ab. Für $i(t)$ bedeutet das

$$p((i_{N+1}, t_{N+1})|i(t)) = p((i_{N+1}, t_{N+1})|(i_N, t_N)). \quad (2.10)$$

Betrachten wir einen generischen Übergang von $(i, t) \rightarrow (j, t + \Delta t)$. Für den Grenzfall Δt nach Null ergibt sich eine Übergangsrate

$$w_{ij} \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p((j, t + \Delta t)|(i, t))}{\Delta t} \quad (2.11)$$

von Zustand i nach j . Aufgrund der Zeittranslationsinvarianz ist w_{ij} unabhängig von der Zeit t . Die Übergangsraten besitzen jedoch andere Abhängigkeiten: Gleichgewichtssysteme besitzen keinen Zeitpfeil – Vorwärts- und Rückwärtstrajektorien sind gleich wahrscheinlich, und damit auch Vorwärts- und Rückwärtsflüsse:

$$w_{ij} p_i^{\text{eq}} = w_{ji} p_j^{\text{eq}}. \quad (2.12)$$

Mit der Gleichgewichtswahrscheinlichkeit (2.6) ergibt sich also eine Einschränkung an die Übergangsraten der Form

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = e^{-\beta(F_j - F_i)}, \quad (2.13)$$

dem sogenannten lokalen detaillierten Gleichgewicht (engl.: *local detailed balance*).

Für ein Markov-System lässt sich die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Ensembles durch die Master-Gleichung

$$\partial_t p_i(t) = \sum_{j \neq i} (-p_i(t) w_{ij} + p_j(t) w_{ji}) \equiv \sum_{j \neq i} (-j_{ij}(t)) \quad (2.14)$$

beschreiben. Hierbei ist der Strom j_{ij} zwischen den beiden Zuständen i und j definiert. Unabhängig von der anfänglichen Verteilung $\{p_i(t=0)\}$ des Ensembles konvergiert $p_i(t)$ im Langzeitlimites gegen die Equilibriumsverteilung (2.6). Die Invarianz der Equilibriumsverteilung lässt sich daran erkennen, dass in (2.14) jeder Summand einzeln verschwindet, aufgrund der Relation (2.13).

2.2 SYSTEM IN KONTAKT MIT WÄRMEBAD UND ARBEITSRESERVOIRS

Durch das Hinzufügen von Arbeitsreservoirs gehen wir nun über zu Nichtgleichgewichtssystemen. Es werden im folgenden zwei Quellen von Arbeit diskutiert: Zum einen wird durch einen zeitabhängigen externen Treiber Arbeit vermittelt, und zum anderen liefern chemische Reservoirs Arbeit in Form von chemischer Energie, wie beispielsweise bei der Hydrolyse von Adenosintriphosphat.

Durch externes Treiben werden die Mikrozustandsenergien $\mathcal{H}(\xi, \lambda^t)$ durch den Kontrollparameter $\lambda^t \equiv \lambda(t)$ nun explizit abhängig von der Zeit. Unter der Annahme, dass durch das Treiben die Zuordnung von Mikrozuständen zu Mesozuständen invariant bleibt, und außerdem das Treiben langsamer vonstatten geht als die Equilibrierungsdauer innerhalb der Mesozustände, lässt sich in analoger Weise wie in Abschnitt (2.1) die Freie Energie

$$F_i(\lambda^t) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{\xi \in i} e^{-\beta \mathcal{H}(\xi, \lambda^t)} \right), \quad (2.15)$$

innere Energie

$$U_i(\lambda^t) \equiv \sum_{\xi} p^{\text{mik}}(\xi, \lambda^t | i) \mathcal{H}(\xi, \lambda^t) = \partial_{\beta}(\beta F_i(\lambda^t, \beta)) \quad (2.16)$$

und intrinsische Entropie

$$S_i(\lambda^t) \equiv \beta(U_i(\lambda^t) - F_i(\lambda^t)) = - \sum_{\xi \in i} p^{\text{mik}}(\xi, \lambda^t | i) \ln \left(p^{\text{mik}}(\xi, \lambda^t | i) \right) \quad (2.17)$$

definieren, die nun jedoch explizit von dem Protokoll λ^t abhängen. Wird das externe Protokoll bei einem konstanten Wert λ „eingefroren“, so muss das System gegen die entsprechende Gleichgewichtsverteilung (2.6) konvergieren. Somit gilt die Relation

$$\frac{w_{ij}(\lambda^t)}{w_{ji}(\lambda^t)} = e^{-\beta(F_j(\lambda^t) - F_i(\lambda^t))}, \quad (2.18)$$

wodurch die Übergangsraten nun explizit von der Zeit abhängen.

Zusätzlich zu dem zeitabhängigen Treiben wird das System nun an ein chemisches Reservoir gekoppelt. Dieses Reservoir enthält verschiedene Moleküle der Sorte α mit dem chemischen Potential μ_α , welches den Einfluss des externen Treibens nicht spürt. Sind bei einem Mesozustandswechsel von i nach j die Aufnahme oder Abgabe von Teilchen involviert, so ändert sich die Freie Energie (zusätzlich zur intrinsischen Änderung $F_j(\lambda^t) - F_i(\lambda^t)$) um

$$F_j^{\text{chem}} - F_i^{\text{chem}} \equiv - \sum_{\alpha} d_{ij}^{\alpha} \mu^{\alpha}, \quad (2.19)$$

wobei $d_{ij}^{\alpha} \in \mathbb{Z}$ die Anzahl aufgenommener ($d_{ij} > 0$) oder abgegebener ($d_{ij} < 0$) Teilchen α ist, $d_{ji}^{\alpha} = -d_{ij}^{\alpha}$ und $d_{ii}^{\alpha} = 0$. Daraus ergibt sich die Modifikation

$$\frac{w_{ij}(\lambda^t)}{w_{ji}(\lambda^t)} = e^{-\beta(F_j(\lambda^t) - F_i(\lambda^t) - \sum_{\alpha} d_{ij}^{\alpha} \mu^{\alpha})} \quad (2.20)$$

der lokalen detaillierten Gleichgewichtsrelation.

In analoger Weise gehorcht die Ensembledynamik der Mastergleichung

$$\partial_t p_i(t) = \sum_{j \neq i} (-p_i(\lambda^t) w_{ij}(\lambda^t) + p_j(\lambda^t) w_{ji}(\lambda^t)) \equiv \sum_j \mathcal{L}_{ij}(\lambda^t) p_j(\lambda^t) \quad (2.21)$$

mit zeitabhängigen Raten. Der stochastische Generator $\mathcal{L} \in \mathbb{R}^{\Omega \times \Omega}$ ist dabei definiert als

$$\mathcal{L}_{ij}(\lambda^t) \equiv w_{ji}(\lambda^t) - \delta_{ij} \sum_k w_{ik}(\lambda^t). \quad (2.22)$$

2.3 THERMODYNAMIK ENTLANG EINER TRAJEKTORIE

Entlang einer Trajektorie $i(t)$ lässt sich die innere Energie als Zustandsgröße in der Form

$$U(\lambda^t) = \sum_j \delta_{i(t)j} E_j(\lambda^t) \quad (2.23)$$

darstellen. Die instantane Änderung der inneren Energie

$$\frac{d}{dt} U(\lambda^t) = \sum_j \left[\left(\partial_t \delta_{i(t)j} \right) E_j(\lambda^t) + \delta_{i(t)j} \partial_{\lambda^t} E_j(\lambda^t) \partial_t \lambda^t \right] \quad (2.24)$$

setzt sich zusammen aus dem Wechsel zwischen Mesozuständen und dem Treiben der Energien des besetzten Mesozustands. Im Falle eines Sprunges zur Zeit t besteht die Ableitung des Kronecker-Deltas $\partial_t \delta_{i(t),j}$ aus zwei Delta-Distributionen bei t mit

entgegengesetzten Vorzeichen. Mittels zweier unterschiedlicher Mechanismen wird dem System Arbeit zugeführt. Zum einen nimmt das System bei einem Mesozustandswechseln von j nach k chemische Arbeit in Form der Freien Energie Differenz $\sum_{\alpha} d_{jk}^{\alpha} \mu^{\alpha}$ auf. Mit dem Funktional $n_{jk}[i(t)]$, welches die Anzahl an Sprüngen von Mesozustand j nach k entlang der Trajektorie $i(t)$ zählt, lässt sich die instantane Arbeitsrate des chemischen Reservoirs

$$\frac{d}{dt} W^{\text{chem}}(\lambda^t) = \sum_{j \neq k} \partial_t n_{jk}[i(t)] \sum_{\alpha} d_{jk}^{\alpha} \mu^{\alpha} \quad (2.25)$$

beschreiben. Zum anderen lässt sich mit

$$\frac{d}{dt} W^{\text{ext}}(\lambda^t) = \sum_{\xi \in i(t)} e^{-\beta(\mathcal{H}(\xi, \lambda^t) - F_{i(t)}(\lambda^t))} \partial_{\lambda^t} \mathcal{H}(\xi, \lambda^t) \partial_t \lambda^t. \quad (2.26)$$

die instantane Änderung der vermittelten Arbeit durch externes Treiben beschreiben. Dabei ist $\partial_{\lambda^t} \mathcal{H}(\xi, \lambda^t) \partial_t \lambda^t$ die Arbeit, wenn das System in dem Mikrozustand ξ bei t ist. Diese Arbeit wird gemittelt über das kanonische Ensemble der Mikrozustände ξ , konditioniert auf den aktuellen Mesozustands $i(t)$. Gleichung (2.26) lässt sich in kompakter Form schreiben als

$$\frac{d}{dt} W^{\text{ext}}(\lambda^t) = \sum_j \delta_{i(t)j} \partial_{\lambda^t} F_j(\lambda^t) \partial_t \lambda^t \quad \text{mit } F_j(\lambda^t) = U_j(\lambda^t) - S_j(\lambda^t) / \beta. \quad (2.27)$$

Mittels des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich die Rate der dissipierten Wärme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} Q(\lambda^t) &\equiv \frac{d}{dt} W^{\text{ext}}(\lambda^t) + \frac{d}{dt} W^{\text{chem}}(\lambda^t) - \frac{d}{dt} U(\lambda^t) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_j \delta_{i(t)j} \frac{d}{dt} S_j(\lambda^t) + \sum_{j \neq k} \partial_t n_{jk}[i(t)] \sum_{\alpha} d_{jk}^{\alpha} \mu^{\alpha} - \sum_j \partial_t \delta_{i(t)j} E_j(\lambda^t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

identifizieren. Die letzten beiden Terme in (2.29) tragen lediglich bei Zustandssprüngen bei, wohingegen der erste Term – hervorgerufen durch externes Treiben – selbst dann beiträgt, wenn das System im gleichen Zustand verweilt.

Entlang der Trajektorie $i(t)$ setzt sich die totale Entropieproduktion

$$S_{\text{tot}}(\lambda^t) \equiv S_{\text{res}}(\lambda^t) + S(\lambda^t) \quad (2.30)$$

zusammen aus der Entropie des Reservoirs

$$S_{\text{res}}(\lambda^t) \equiv \beta Q(\lambda^t), \quad (2.31)$$

welche sich über die Wärme identifizieren lässt, und der Systementropie

$$S(\lambda^t) \equiv S_{i(t)}(\lambda^t) + S_{\text{sto}}(\lambda^t), \quad (2.32)$$

die wiederum die trajektorienspezifische intrinsische Entropie $S_{i(t)}$ und die sogenannte stochastische Entropie

$$S_{\text{sto}}(\lambda^t) \equiv \ln p_{i(t)}(\lambda^t) \quad (2.33)$$

beinhaltet. Zur Berechnung der stochastischen Entropie genügt die Information, welche sich entlang einer Trajektorie sammeln lässt, nicht. Zusätzlich zur Trajektorie $i(t)$ muss die Ensemblewahrscheinlichkeit $p_{i(t)}(t)$, die Lösung der Mastergleichung (2.21), bekannt sein. Die instantane Änderung der totalen Entropie lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{d}{dt} S_{\text{tot}}(\lambda^t) = \beta \frac{d}{dt} Q(\lambda^t) + \frac{d}{dt} S(\lambda^t) \quad (2.34)$$

$$= \sum_{j \neq k} \partial_t n_{jk}[i(t)] \left[-\beta \left(F_j(\lambda^t) - F_k(\lambda^t) - \sum_{\alpha} d_{jk}^{\alpha} \mu^{\alpha} \right) \right] + \frac{d}{dt} \ln p_{i(t)} \quad (2.35)$$

$$= \underbrace{\sum_{j \neq k} \partial_t n_{jk}[i(t)] \ln \frac{w_{jk}(\lambda^t)}{w_{kj}(\lambda^t)}}_{= \sum_{j < k} (\partial_t n_{jk}[i(t)] - \partial_t n_{kj}[i(t)]) \ln \frac{p_j(t) w_{jk}(\lambda^t)}{p_k(t) w_{kj}(\lambda^t)}} + \sum_{j \neq k} \partial_t n_{jk}[i(t)] \ln \frac{p_j(t)}{p_k(t)} + \sum_j \delta_{i(t)j} \frac{\partial_t p_j(t)}{p_j(t)}. \quad (2.36)$$

Hierbei wird die Relation des lokalen detaillierten Gleichgewichts (2.20) und für die Zustandsindikatorfunktion die Schreibweise $\delta_{i(t)j} = \sum_k (n_{kj}[i(t)] - n_{jk}[i(t)])$ verwendet.

2.4 THERMODYNAMIK IM ENSEMBLE

Oftmals gilt das Interesse nicht einer einzelnen Trajektorie, sondern der Dynamik und Statistik eines Ensembles. Einen Ensemblemittelwert notieren wir mit $\langle \bullet \rangle$. Mit der Identifikation $\langle \delta_{i(t)j} \rangle = p_j(t)$ und $\langle \partial_t n_{jk}[i(t)] \rangle = p_j(t) w_{jk}(\lambda^t)$ lassen sich alle Mittelwerte der Observablen des vorigen Abschnitts 2.3 berechnen. Insbesondere ist im Ensemble die totale Entropieproduktionsrate (2.36)

$$\left\langle \frac{d}{dt} S_{\text{tot}}(\lambda^t) \right\rangle = \sum_{j < k} (p_j(t) w_{jk}(\lambda^t) - p_k(t) w_{kj}(\lambda^t)) \ln \frac{p_j(t) w_{jk}(\lambda^t)}{p_k(t) w_{kj}(\lambda^t)}. \quad (2.37)$$

Die mittlere Entropieproduktion ist nichtnegativ, da für jeden Summanden der Form $(x - y) \ln(x/y) \geq 0$ gilt.

2.5 DER STATIONÄRE NICHTGLEICHGEWICHTSZUSTAND

Wir betrachten nun Systeme, welche durch die Anbindung an chemische Reservoirs aus dem Gleichgewicht gebracht werden, jedoch nicht extern zeitlich getrieben werden, i. e. $\partial_t \lambda^t = 0$. Hierbei handelt es sich also um ein autonomes System. Die Lösung der Mastergleichung (2.21) mit zeitunabhängiger Generatormatrix \mathcal{L} lässt sich formal schreiben als

$$\mathbf{p}(t) = e^{\mathcal{L}t} \mathbf{p}(0) \equiv \sum_{j=1}^{\Omega} c_j e^{\mathcal{L}t} \mathbf{v}_j = \sum_{j=1}^{\Omega} c_j e^{\mu_j t} \mathbf{v}_j, \quad (2.38)$$

wobei hier die Eigenvektoren und Eigenwerte des Generators

$$\mathcal{L} \mathbf{v}_i = \mu_i \mathbf{v}_i \quad (2.39)$$

eingeführt werden und die Entwicklungskoeffizienten c_j über die spektrale Zerlegung der Anfangsbedingung $\mathbf{p}(0) = \sum_j c_j \mathbf{v}_j$ bestimmt sind.

Nach dem Theorem von Perron und Frobenius [19] besitzt der Generator den größten Eigenwert $\lambda_1 = 0$. Da alle anderen Eigenwerte kleiner als λ_1 sind konvergiert die Wahrscheinlichkeit $\mathbf{p}(t)$ im Langzeitlimites gegen den rechten Eigenvektor $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{p}(t) \equiv \mathbf{p}^{\text{ss}} = \mathbf{v}_1$. Die stationäre Verteilung \mathbf{p}^{ss} lässt sich auch aus dem linearen Gleichungssystem

$$0 = \sum_j (p_j^{\text{ss}} w_{ji} - p_i^{\text{ss}} w_{ij}) \equiv - \sum_j (j_{ij}^{\text{ss}}) \quad \forall i \quad (2.40)$$

bestimmen. Hierbei kann das Verschwinden der Summe aller Ströme in den Zustand i als Kirchhoff-Regel identifiziert werden. Im Gegensatz zu einem Gleichgewichtssystem ist das Charakteristikum dieses stationären Zustands jedoch, dass die einzelnen stationären Ströme j_{ij}^{ss} entlang Verbindungen im Allgemeinen nicht verschwinden. Es handelt sich um einen stationären Nichtgleichgewichtszustand (engl. *non-equilibrium steady state*). Mit der Kirchhoff-Schnakenberg-Hill-Konstruktion [20, 21] existiert eine weitere grafische Bestimmungsmethode des stationären Zustands \mathbf{p}^{ss} , welche sich für kleine Graphen anbietet.

2.5.1 Entropieproduktion im stationären Nichtgleichgewichtszustand

Die Systementropie (2.32) ist eine Zustandsgröße; daher ist deren Ensemble-Mittelwert über den stationären Zustand konstant, und die Änderung $\langle \frac{d}{dt} S \rangle = 0$. Im stationären

Nichtgleichgewichtszustand lässt sich die Änderung der totalen Entropie also durch die Änderung der Entropie des Reservoirs identifizieren und schreiben als

$$\sigma \equiv \lim_{t' \rightarrow \infty} \left\langle \frac{d}{dt} S_{\text{tot}}(t) \middle| t' \right\rangle = \sum_{j < k} (p_j^{\text{ss}} w_{jk} - p_k^{\text{ss}} w_{kj}) \ln \frac{p_j^{\text{ss}} w_{jk}}{p_k^{\text{ss}} w_{kj}} \quad (2.41)$$

$$= \sum_{j < k} (p_j^{\text{ss}} w_{jk} - p_k^{\text{ss}} w_{kj}) \ln \frac{w_{jk}}{w_{kj}} = \beta \lim_{t' \rightarrow \infty} \left\langle \frac{d}{dt} Q(t) \middle| t' \right\rangle. \quad (2.42)$$

2.5.2 Kohärente Oszillationen im stationären Nichtgleichgewichtszustand

Betrachten wir die allgemeine Lösung für die Wahrscheinlichkeit (2.38), so zeigt sich, dass Abweichungen von der stationären Verteilung durch Moden der Form $\exp(\mu_i t)$ (mit $i = 2, \dots, \Omega$) zerfallen. Der Betrag des Realteils des Eigenwerts beschreibt die Zerfallsrate der Mode. Die Eigenwerte μ_i werden folgendermaßen nach Ihrer Größe sortiert:

$$0 = \text{Re } \mu_1 \geq \text{Re } \mu_2 \geq \dots \geq \text{Re } \mu_\Omega. \quad (2.43)$$

Die langlebigste der relaxierenden Moden ist diejenige mit dem größten Realteil des Eigenwerts μ_2 . Ist dieser Eigenwert

$$\mu_2 \equiv -X_R \pm X_I i \equiv -\frac{1}{\tau_{\text{dec}}} \pm \frac{2\pi}{\tau_{\text{osc}}} i \quad (2.44)$$

komplexwertig, tritt eine gedämpfte Oszillation mit der Lebensdauer τ_{dec} und der Periodendauer τ_{osc} in den stationären Zustand auf. Die Güte dieser Oszillation wird charakterisiert über das Eigenwertverhältnis [22, 23]

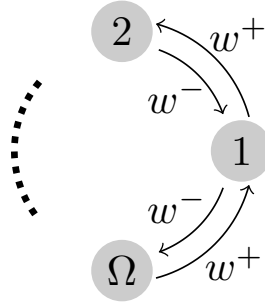
$$\mathcal{R} \equiv \frac{X_I}{X_R} \quad (2.45)$$

oder proportional dazu über die Anzahl kohärenter Oszillationen [24–26]

$$\mathcal{N} \equiv \frac{\tau_{\text{dec}}}{\tau_{\text{osc}}} = \frac{\mathcal{R}}{2\pi}. \quad (2.46)$$

\mathcal{N} beschreibt jedoch nicht nur die Kohärenz von Oszillationen bei solch einer Relaxation, sondern auch die Kohärenz von Oszillationen in Zeitkorrelationsfunktionen beliebiger Zustandsobservablen im stationären Nichtgleichgewichtszustand. Betrachten wir dazu die allgemeine Observable

$$A(t) = A(i(t)) \equiv \sum_j \delta_{i(t)j} a_j \quad (2.47)$$


 Abbildung 2.1: Ring mit Ω Zuständen und homogenen Raten.

mit zustandsabhängigen Gewichten a_j . Die zeitliche Korrelationsfunktion im stationären Zustand

$$C_A(t) \equiv \frac{\langle (A(t) - \langle A(t) \rangle)(A(0) - \langle A(0) \rangle) \rangle}{\langle (A(0) - \langle A(0) \rangle)^2 \rangle} = \frac{\langle A(t)A(0) \rangle - \langle A(0) \rangle^2}{\langle A(0)A(0) \rangle - \langle A(0) \rangle^2} \quad (2.48)$$

enthält als Zeitabhängigkeit die Korrelation $\langle A(t)A(0) \rangle$; es ist hier $\langle \bullet \rangle$ das Ensemblemittel über den stationären Zustand. Der Korrelationsterm

$$\langle A(t)A(0) \rangle = \sum_{j_2} \sum_{j_1} a_{j_2} a_{j_1} \langle \delta_{i(t)j_2} \delta_{i(0)j_1} \rangle \quad (2.49)$$

$$\text{mit } \langle \delta_{i(t)j_2} \delta_{i(0)j_1} \rangle = p(j_2, t; j_1, 0) = p(j_2, t | j_1, 0) p_{j_1}^{\text{ss}} \quad (2.50)$$

enthält wiederum die konditionierten Wahrscheinlichkeiten $p(j_2, t | j_1, 0) = [e^{\mathcal{L}t} e_{j_1}]_{j_2}$, die Lösung der Mastergleichung (2.38) mit dem j_1 -ten kartesischen Einheitsvektor $p(0) = e_{j_1}$ als Anfangsbedingung. Damit ist die Korrelationsfunktion

$$C_A(t) = \sum_{j=2}^{\Omega} \tilde{c}_j e^{\mu_j t} \quad (2.51)$$

ebenfalls eine Superposition der Moden $e^{\mu_j t}$ und die Kohärenz der Oszillationen der Observablen A werden bestimmt durch (2.45) und (2.46).

2.5.2.1 Beispiel: Ring mit uniformen Raten

Ein wichtiges Beispielsystem ist der Ring mit Ω Zuständen und homogenen Raten, dargestellt in Abbildung 2.1. Die Übergangsrate von Zustand i nach $i + 1$ ist $w_{i,i+1} \equiv w^+$ und die entsprechende Rückwärtsrate $w_{i+1,i} \equiv w^-$. Alle anderen Raten sind Null. Für die Ringtopologie sorgen periodische Randbedingungen, i. e., Zustand $\Omega + 1 \rightarrow 1$ und $0 \rightarrow \Omega$. Der stochastische Generator $\mathcal{L}_{ij} = w^+ \delta_{i-1,j} + w^- \delta_{i+1,j} - (w^+ + w^-) \delta_{i,j}$ stellt in diesem Fall eine zyklische Matrix dar, deren analytischen Eigenwerte

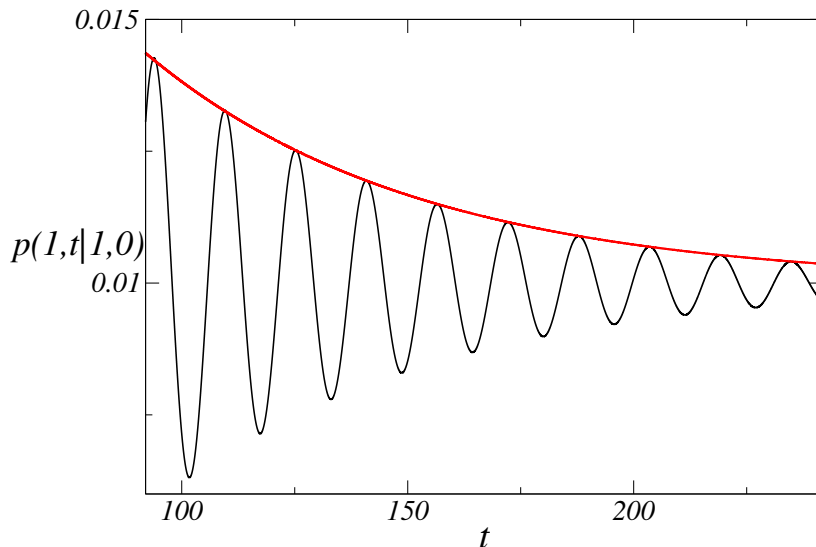


Abbildung 2.2: Die konditionierte Wahrscheinlichkeit $p(1, t | 1, 0)$ für den homogenen Ring mit den Parametern $\Omega = 100$, $\mathcal{A} = 200$ und $w^- = 1$. Daraus ergibt sich $X_I \simeq 0.401$, $\tau_{\text{osc}} \simeq 15.66$; $X_R \simeq 0.01655$, $\tau_{\text{dec}} \simeq 60.42$. Die rote Kurve beschreibt den exponentiellen Zerfall mit der Zerfallsrate X_R . Modifiziert aus [4].

bekannt sind [4, 27]. Aus dem zweiten Eigenwert $\mu_2 = [1 - \cos(2\pi/\Omega)](w^+ + w^-) + \sin(2\pi/\Omega)(w^+ - w^-)i$ lässt sich für dieses Ringsystem die Kohärenz

$$\mathcal{R} = \cot\left(\frac{\pi}{\Omega}\right) \tanh\left(\frac{\mathcal{A}}{2\Omega}\right) \quad (2.52)$$

bestimmen, wobei die Affinität des Ringes $\mathcal{A} \equiv \prod_{i=1}^{\Omega} w_{i,i+1}/w_{i+1,i}$ ist. In Abbildung 2.2 ist der zeitliche Verlauf der bedingten Wahrscheinlichkeit $p(1, t | 1, 0)$ für den homogenen Ring mit $\Omega = 100$ Zuständen und den Übergangsraten $w^- = 1$, $w^+ = w^- \exp(\mathcal{A}/\Omega) = \exp(2)$ mit $\mathcal{A} = 200$ gezeigt. Der Oszillation kann die Periodendauer $\tau_{\text{osc}} = 2\pi/X_I = 15.66$ zugeordnet werden und die rote Einhüllende ist ein exponentieller Zerfall mit der Lebensdauer $\tau_{\text{dec}} = 1/X_R = 60.42$. Die Anzahl kohärenter Oszillationen beträgt somit $\mathcal{N} = \tau_{\text{dec}}/\tau_{\text{osc}} \simeq 3.86$.

2.6 DER PERIODISCH STATIONÄRE ZUSTAND – FLOQUET-THEORIE

Neben den in Abschnitt 2.5 behandelten autonomen Systemen, welche in einem stationären Nichtgleichgewichtszustand resultieren, gibt es eine weitere prominente Systemklasse fernab des Gleichgewichts: periodisch getriebene Systeme. Zur Definition periodisch getriebener Systeme betrachten wir die in Abschnitt 2.2 vorliegenden Begebenheiten und eliminieren das chemische Reservoir, i. e. $\mu^\alpha = 0 \forall \alpha$. Übrig bleibt

das System, in Kontakt mit einem Wärmebad und externem Treiben. Das externe Treiben, gesteuert über den zeitabhängigen Parameter λ^t erfolgt dabei zeitperiodisch mit der Periode τ , i. e. $\lambda^{t+\tau} = \lambda^t$. Diese Periodizität überträgt sich mit der Relation (2.20) auch auf die Übergangsraten $w_{ij}(t + \tau) = w_{ij}(t)$.

Die dynamische Gleichung der Verteilung

$$\partial_t \mathbf{p}(t) = \mathcal{L}(t) \mathbf{p}(t) \quad (2.53)$$

ist eine Differentialgleichung erster Ordnung mit einer (zeit-)periodischen Koeffizientenmatrix $\mathcal{L}(t + \tau) = \mathcal{L}(t)$. Die Floquet-Theorie [28–32] widmet sich der Struktur der Lösung von Gleichungen des Typus (2.53). Die Haupt-Fundamentalmatrix $\Phi(t) \in \mathbb{R}^{\Omega \times \Omega}$ ist Lösung von

$$\partial_t \Phi(t) = \mathcal{L}(t) \Phi(t) \quad , \text{ mit } \Phi(0) \equiv \mathbb{1}, \quad (2.54)$$

und fungiert als Propagator der Wahrscheinlichkeit

$$\mathbf{p}(t) = \Phi(t) \mathbf{p}(0). \quad (2.55)$$

Der Propagator um eine Periode τ wird auch Monodromiematrix $\mathcal{M} \equiv \Phi(\tau)$ genannt. Hintereinanderausführung der Monodromiematrix liefert die stroboskopische Dynamik gemäß

$$\mathbf{p}(n\tau) = \Phi(n\tau) \mathbf{p}(0) = \Phi((n-1)\tau) \underbrace{\Phi(\tau) \mathbf{p}(0)}_{\mathbf{p}(\tau)} = \cdots = \Phi^n(\tau) \mathbf{p}(0), \quad (2.56)$$

mit $n \in \mathbb{N}$. Um die Fundamentalmatrix an beliebigen Zeitpunkten t , nicht notwendigerweise ein Vielfaches der Periode, auszuwerten, definieren wir zunächst über das Matrixexponential

$$\mathcal{M} \equiv e^{\tau \mathcal{B}} \quad (2.57)$$

die Matrix $\mathcal{B} \in \mathbb{C}^{\Omega \times \Omega}$. Als Ansatz für die Fundamentalmatrix wählen wir $\Phi(t) \equiv \mathcal{P}(t) \exp(t\mathcal{B})$ mit einer (unbekannten) zeitabhängigen Matrix $\mathcal{P}(t)$. An den stroboskopischen Zeitpunkten $t = n\tau$ ist dieser Ansatz mit $\mathcal{P}(n\tau) \equiv \mathbb{1}$ korrekt. Zudem zeigt sich, dass die Matrix \mathcal{P} nicht nur bei den stroboskopischen, sondern auch bei beliebigem Zeiten τ -periodisch ist:

$$\mathcal{P}(t + \tau) = \Phi(t + \tau) \underbrace{e^{-(t+\tau)\mathcal{B}}}_{=\mathcal{M}^{-1}e^{-t\mathcal{B}}} = \Phi(t) e^{-t\mathcal{B}} = \mathcal{P}(t). \quad (2.58)$$

Die Faktorisierung der Fundamentalmatrix

$$\Phi(t) = \mathcal{P}(t) e^{t\mathcal{B}} \quad , \text{ mit } \mathcal{P}(t) = \mathcal{P}(t + \tau) \text{ und } \mathcal{P}(0) = \mathbb{1} \quad (2.59)$$

ist als Floquetsche Normalform bekannt. Die Eigenwerte und Eigenvektoren der beiden Matrizen \mathcal{M} und \mathcal{B} seien definiert als

$$\mathcal{M}\mathbf{m}_i = \rho_i\mathbf{m}_i \quad \text{und} \quad \mathcal{B}\mathbf{b}_i = \mu_i\mathbf{b}_i, \quad (2.60)$$

wobei die Eigenwerte ρ_i Floquet-Multiplikatoren und die μ_i Floquet-Exponenten genannt werden. Damit lässt sich die Lösung der Mastergleichung für periodisch getriebene Systeme in die Form

$$\mathbf{p}(t) = \Phi(t)\mathbf{p}(0) \stackrel{(2.59)}{=} \mathcal{P}(t)e^{t\mathcal{B}} \underbrace{\mathbf{p}(0)}_{\equiv \sum_{i=1}^{\Omega} c_i\mathbf{b}_i} = \sum_i c_i e^{\mu_i t} \mathcal{P}(t)\mathbf{b}_i \quad (2.61)$$

bringen, welche der Form der Lösung für autonome Systems (2.38) ähnelt. Die Koeffizienten c_i sind Lösung des linearen Gleichungssystems $\mathbf{p}(0) = \sum_i c_i\mathbf{b}_i$. Es sei darauf hingewiesen, dass Floquet-Exponenten μ_i nicht eindeutig sind; zu einem festen Floquet-Multiplikator ρ_i können aufgrund des (komplexen) Logarithmus $\mu_i = \ln(\rho_i)/\tau$ unendlich viele Floquet-Exponenten gefunden werden. Das ist darauf zurückzuführen, dass bereits die Definition (2.57) des Operators \mathcal{B} nicht eindeutig ist. Für eine kohärente Wahl der Matrix \mathcal{B} und dessen Eigenwerte μ_i bleibt die Lösung (2.61) eindeutig. Ist die Entwicklung der Fundamentalmatrix $\Phi(t)$ für die Dauer eine Periode $t \in [0, \tau]$ bekannt, so erlaubt es die Floquet-Theorie die Dynamik der Wahrscheinlichkeit, gemäß Gleichung (2.61), für beliebige Zeiten t zu berechnen. Die Bestimmungsgleichung für die Fundamentalmatrix $\Phi(t)$ ist die Differentialgleichung (2.54), deren Lösung auch als zeitgeordnetes Exponential

$$\Phi(t) = \mathbb{T} \left\{ e^{\int_{t'=0}^t \mathcal{L}(t') dt'} \right\} \quad (2.62)$$

geschrieben werden kann, wobei \mathbb{T} der Zeitordnungsoperator ist. Im Allgemeinen ist es nicht möglich einen analytischen Ausdruck für dieses zeitgeordnete Exponential zu finden. Um die Fundamentalmatrix $\Phi(t)$ auf numerischem Wege zu bestimmen betrachten wir die i -te Zeile von Gleichung (2.54):

$$\partial_t \Phi_i = \mathcal{L}(t)\Phi_i \quad \text{mit} \quad \Phi_i(0) = \mathbf{e}_i. \quad (2.63)$$

Hierbei ist $\Phi_i \in \mathbb{R}^{\Omega}$ die i -te Spalte von Φ . Es treten keine Kopplungen unter den $\{\Phi_i\}$ auf, wodurch sich die Ω Mastergleichungen (2.63) mit den kartesischen Einheitsvektoren als Anfangsbedingung mittels einer numerischen Routine aufintegrieren lassen. Eine alternative numerische Methode besteht in der Simulation von Einzeltrajektorien zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten in der Gestalt $[\Phi_j]_k = p(j, t|k, 0) = \langle \delta_{i(t),j} \rangle_k$, wobei in dem Ensemblemittel $\langle \bullet \rangle_k$ alle Trajektorien in Zustand k bei $t = 0$ starten. Zur Erzeugung solcher Trajektorien wird der in Abschnitt (2.7) beschriebene Gillespie-Algorithmus verwendet.

Für den Spezialfall einer stückweise konstanten Ratenmatrix

$$\mathcal{L}(t) \equiv \begin{cases} \mathcal{L}_1 = \text{const.} & , \text{ für } 0 \equiv t_0 \leq t < t_1 \\ \mathcal{L}_2 = \text{const.} & , \text{ für } t_1 \leq t < t_2 \\ \dots & \\ \mathcal{L}_n = \text{const.} & , \text{ für } t_{n-1} \leq t < t_n \equiv \tau \end{cases} \quad (2.64)$$

und $\mathcal{L}(t + \tau) = \mathcal{L}(t)$ lässt sich das zeitgeordnete Exponential (2.62) für $t \in [0, \tau]$ schreiben als

$$\Phi(t) = e^{\mathcal{L}_n \Delta t_n(t)} e^{\mathcal{L}_{n-1} \Delta t_{n-1}(t)} \dots e^{\mathcal{L}_1 \Delta t_1(t)}, \quad (2.65)$$

wobei $\Delta t_i(t) \equiv (\min(t, t_i) - t_{i-1}) \Theta(\min(t, t_i) - t_{i-1})$ die Dauer ist, welche der i -te Protokollschritt innerhalb des Zeitintervalls $[0, t]$ aktiv war, und $\Theta(x)$ die Stufenfunktion ist, mit $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\Theta(x) = 1$ für $x \geq 0$.

Neben der Dynamik der Wahrscheinlichkeit (2.61) für beliebige Zeiten ist insbesondere deren Langzeitlimes von Interesse. Um eine Aussage über die Floquet-Multiplikatoren ρ_i , den Eigenwerten der Monodromiematrix \mathcal{M} , treffen zu können, betrachten wir zunächst die Differentialgleichung (2.63) der i -ten Spalte Φ_i von Φ . Da per Definition (2.22) des Generators \mathcal{L} die Eigenschaft $\sum_i \mathcal{L}_{ij}(t) = 0$ gilt, i. e. die Summe über eine Spalte von \mathcal{L} verschwindet, lassen sich daraus die Eigenschaften $\sum_j [\Phi_i(t)]_j = \sum_j [\Phi_i(0)]_j = 1$ und $[\Phi_i(t)]_j \geq 0 \forall j$ folgern [20, 31]. Es handelt sich bei der Fundamentalmatrix $\Phi(t)$, und insbesondere bei der Monodromiematrix $\mathcal{M} = \Phi(\tau)$, also um eine stochastische Matrix. Es lässt sich wieder das Perron-Frobenius Theorem [19] anwenden, womit der dominante Eigenwert $\rho_1 = 1$ gegenüber den restlichen Eigenwerten $|\rho_i| < 1$ die Dynamik (2.61) für große Zeiten bestimmt. Wann diese „großen Zeiten“ eintreten wird durch den zweitdominanten Eigenwert ρ_2 bestimmt, da dessen Mode wie $\exp(t/\tau \ln |\rho_2|)$ exponentiell abklingt. Die Langzeitdynamik konvergiert gegen

$$\mathbf{p}(t) \stackrel{\left(\frac{t}{\tau} \gg -\ln |\rho_2|\right)}{\simeq} \mathcal{P}(t) \mathbf{b}_1 \equiv \mathbf{p}^{\text{PSS}}(t), \quad (2.66)$$

den sogenannten periodisch stationären Zustand $\mathbf{p}^{\text{PSS}}(t) = \mathbf{p}^{\text{PSS}}(t + \tau)$.

2.6.1 Entropieproduktion im periodisch stationären Zustand

Wir betrachten nun wie sich die in Abschnitt 2.3 eingeführten thermodynamischen Größen im periodisch stationären Zustand verhalten. Die Systementropie

$$S(\lambda^t) = \sum_j \delta_{i(t)j} (S_j(\lambda^t) + \ln p_j(\lambda^t)) \quad (2.67)$$

und innere Energie (2.23) sind Zustandsgrößen. Deren Ensemblemittel über den periodisch stationären Zustand ergibt eine zeitperiodische Funktion mit der Periode τ . Demzufolge ist die Änderung entlang einer Periode dieser beiden Ensemblemittel Null. Daraus lässt sich für die totale Entropie, Wärme und Arbeit die Zeit- und Ensemblemittel

$$\sigma \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left\langle \frac{d}{dt} S_{\text{tot}}(\lambda^t) \right\rangle \stackrel{(2.34)}{=} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left\langle \frac{d}{dt} \beta Q(\lambda^t) \right\rangle \stackrel{(2.27)}{=} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left\langle \frac{d}{dt} \beta W^{\text{ext}}(\lambda^t) \right\rangle \quad (2.68)$$

$$= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{j < k} \left(p_j^{\text{pss}}(t) w_{jk}(t) - p_k^{\text{pss}}(t) w_{kj}(t) \right) \ln \frac{w_{jk}(t)}{w_{kj}(t)} \quad (2.69)$$

berechnen, wobei hier $\langle \bullet \rangle$ als das Ensemblemittel über den periodisch stationären Zustand zu verstehen ist.

2.6.2 Kohärente Oszillationen im periodisch stationären Zustand

Es werden nun Oszillationen und deren Güte für periodisch getriebene Systeme diskutiert. Beim Betrachten der Lösung der Mastergleichung (2.61) lassen sich zweierlei Quellen oszillatorischen Verhaltens erkennen: zum Einen sorgen die zeitabhängigen Vektoren $\mathcal{P}(t) \mathbf{b}_i$ für eine Modulation der Periode τ , und zum Anderen sorgen komplexe Floquet-Exponenten μ_i für gedämpfte Oszillationen. Wird die Wahrscheinlichkeit in kontinuierlicher Zeit betrachtet, so existieren durch den periodisch stationären Zustand ungedämpfte Oszillationen der Periode τ . Um diese generische τ -periodische Korrelation zu unterdrücken kann die stroboskopische Dynamik

$$\mathbf{p}(n\tau) = \sum_i c_i e^{\mu_i n \tau} \mathbf{b}_i = \sum_i c_i \rho_i^n \mathbf{b}_i \quad (2.70)$$

herangezogen werden. Die Darstellung der Floquet-Multiplikatoren in ihrer Polarform $\rho_i = |\rho_i| \exp(i \arg(\rho_i))$ lässt uns Oszillationen durch $\arg(\rho_i) \neq 0$ erkennen. Werden die Floquet-Multiplikatoren betragsmäßig gemäß

$$1 = |\rho_1| \geq |\rho_2| \geq \dots \geq |\rho_\Omega| \quad (2.71)$$

sortiert, lässt sich über ρ_2 die dominante Oszillation charakterisieren. Die Zerfallsdauer n_{dec} in Einheiten der Periode τ beträgt

$$|\rho_2^{n_{\text{dec}}}| \stackrel{!}{=} \frac{1}{e} \Leftrightarrow n_{\text{dec}} = -\frac{1}{\ln |\rho_2|} = \frac{1}{\tau \text{Re } \mu_2} \quad (2.72)$$

und die Oszillationsdauer n_{osc} in Einheiten der Periode τ ist

$$e^{i \arg(\rho_2) n_{\text{osc}}} \stackrel{!}{=} e^{i 2\pi} \Leftrightarrow n_{\text{osc}} = \frac{2\pi}{\arg(\rho_2)} = \frac{2\pi}{\tau \text{Im } \mu_2}. \quad (2.73)$$

Damit lässt sich durch den Floquet-Multiplikator ρ_2 beziehungsweise den Floquet-Exponenten μ_2 die Anzahl kohärenter Oszillationen

$$\mathcal{N} = \frac{n_{\text{dec}}}{n_{\text{osc}}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\arg(\rho_2)}{-\ln|\rho_2|} = \frac{1}{2\pi} \frac{\text{Im } \mu_2}{\text{Re } \mu_2} = \frac{1}{2\pi} \mathcal{R} \quad (2.74)$$

berechnen.

Wird im allgemeineren Sinne wieder eine generische Besetzungsobservable $A(t) = \sum_j a_j \delta_{i(t),j}$ betrachtet, so wird deren stroboskopische Autokorrelationsfunktion

$$C_A(n\tau) = \frac{\langle (A(n\tau) - \langle A(n\tau) \rangle) (A(0) - \langle A(0) \rangle) \rangle}{(A(0) - \langle A(0) \rangle)^2} = \sum_{i=2}^{\Omega} \tilde{c}_i \rho_i^n \quad (2.75)$$

durch Terme der Form ρ_i^n bestimmt, womit die Kohärenz der Oszillationen der Observablen A ebenso durch Gleichung (2.74) quantifiziert ist.

2.7 GILLESPIE-ALGORITHMUS

Das direkte Lösen der Mastergleichungen (2.61) oder (2.38) ist in den meisten Fällen analytisch sowie numerisch nicht möglich. Insbesondere erweisen sich chemische Mastergleichungen aufgrund ihrer hohen Dimensionalität als eine solche Systemklasse. Eine alternative Lösungsmethode dieser Systeme wurde mit dem Gillespie-Algorithmus [33, 34] 1976 eingeführt. Dabei handelt sich um einen stochastischen Simulationsalgorithmus zur Erzeugung von Einzeltrajektorien $i(t)$. Aus einem Ensemble simulierter Trajektorien lässt sich zum Beispiel die Wahrscheinlichkeit $p_j(t) = \langle \delta_{i(t),j} \rangle$ berechnen. Das Simulieren von Trajektorien erfordert, basierend auf dem aktuellen Zustand i_1 des Systems zur Zeit t , die Bestimmung des Folgezustands i_2 zur Zeit $t + \Delta t$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieses Ereignisses sei gegeben durch $p((i_1, t) \rightarrow (i_2, t + \Delta t))$ und lässt sich in der Form

$$p((i_1, t) \rightarrow (i_2, t + \Delta t)) = \left(\Gamma_{i_1}(t + \Delta t) e^{-\int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{i_1}(t') dt'} \right) \left(\frac{w_{i_1 i_2}(t + \Delta t)}{\Gamma_{i_1}(t + \Delta t)} \right) \quad (2.76)$$

faktorisieren [13, 33]. Der erste Faktor ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass der auf den Zustand i_1 zur Zeit t folgende Zustandswechsel zur Zeit $t + \Delta t$ passiert, und zwar unabhängig vom Zielzustand. Unter der Nebenbedingung, dass zur Zeit $t + \Delta t$ irgendein Zustandswechsel vollzogen wird, beschreibt $w_{i_1 i_2}(t + \Delta t) / \Gamma_{i_1}(t + \Delta t)$ die Verzweigungswahrscheinlichkeit dafür, dass der neue Zustand i_2 ist. Die Normierung

$$\sum_{i_2 \neq i_1} \int_0^{\infty} d(\Delta t) e^{-\int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{i_1}(t') dt'} w_{i_1 i_2}(t + \Delta t) = \left[-e^{-\int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{i_1}(t') dt'} \right]_{\Delta t=0}^{\infty} = 1 \quad (2.77)$$

wird über die Gesamtheit aller Ereignisse vorgenommen. Die sogenannte „direkte Methode“ des Gillespie-Algorithmus macht sich die Faktorisierung der kombinierten Wahrscheinlichkeitsdichte für Δt und i_2 durch Gleichung (2.76) zunutze, indem zunächst ein zufälliges Δt und daraufhin ein zufälliger Zustand i_2 gemäß ihrer Verteilungen erzeugt werden. Es wird zunächst eine zufällige Wartezeit Δt bis zum nächsten Zustandswechsel aus der Dichte $\Gamma_{i_1}(t + \Delta t) \exp(-\int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{i_1}(t') dt')$ gezogen, indem mittels der uniformen Zufallszahl $r_1 \in [0, 1]$ die Wartezeit aus

$$\int_t^{t+\Delta t} \Gamma_{i_1}(t') dt' = \ln \frac{1}{r_1} \quad (2.78)$$

bestimmt wird [35, 36]. Hängen die Übergangsraten w_{ij} nicht von der Zeit ab, was dem Fall entspricht, für den der Algorithmus erstmals entwickelt wurde, so folgt nach Invertierung der direkte Ausdruck $\Delta t = \ln(1/r_1)/\Gamma_{i_1}$. Falls jedoch die implizite Gleichung (2.78) für Δt nicht analytisch lösbar ist, kann die gesuchte Nullstelle mittels einer numerischen Bisektion gefunden werden. Die Auswahl des zufälligen Zielzustands i_2 zur Zeit $t + \Delta t$ entsprechend der diskreten Verteilung der Verzweigungswahrscheinlichkeiten $w_{i_1,k}(t + \Delta t)/\Gamma_{i_1}(t + \Delta t)$ erfolgt durch Ziehen einer uniformen Zufallszahl $r_2 \in [0, 1]$ und anschließender Ermittlung des Zustands i_2 , für welchen die Vorgabe

$$\sum_{k=1}^{j_2-1} \frac{w_{i_1,k}(t + \Delta t)}{\Gamma_{i_1}(t + \Delta t)} < r_2 \leq \sum_{k=1}^{j_2} \frac{w_{i_1,k}(t + \Delta t)}{\Gamma_{i_1}(t + \Delta t)} \quad (2.79)$$

erfüllt ist. Die Gillespie-Simulation einer Einzeltrajektorie $i(t)$ erfolgt durch Anwenden folgender Schritte:

1. Zur Initialisierung wird $t = 0$ gesetzt und der Anfangszustand $i(0)$ definiert.
2. Die Zeitdifferenz Δt bis zum nächsten Zustandswechsels wird über (2.78) gezogen.
3. Ziehen des zufälligen neuen Zustands nach (2.79).
4. Überschreiben der Ortszeit: $i(t) \rightarrow i(t + \Delta t)$ und $t \rightarrow t + \Delta t$
5. Wiederholen der Schritte 2. bis 4. oder Abbruch der Simulation.

3

OSZILLATIONEN AUTONOMER SYSTEME

3.1 EINLEITUNG

Alle Organismen – angefangen beim Bakterium bis zu den Säugetieren – müssen sich außerhalb des Gleichgewichts befinden um am Leben zu bleiben. Eine wichtige Klasse solcher Nichtgleichgewichtsprozesse stellen biologische Rhythmen dar. Der bekannteste Vertreter biologischer Oszillatoren ist der zirkadische Rhythmus, welcher mit einer mittleren Dauer von 24 Stunden mitunter die Antizipation der Tageslänge erlaubt. Der am besten verstandene zirkadische Oszillator ist KaiC, ein Protein, welches die innere Uhr von Cyanobakterien steuert [37–39]. *In vitro* lässt sich das KaiC Protein mit Adenosintriphosphat und ein paar anderen Molekülen kombinieren und bildet damit ein endliches chemisches Reaktionsnetzwerk mit einer oszillierenden KaiC Phosphorylierung. Bedingt durch die Vielfältigkeit der erforderlichen Funktionen eines Organismus existieren biologische Rhythmen über ein breites Spektrum an Periodendauern [40]. Weitere Beispiele für biologische Rhythmen sind der Zellzyklus [41] und die Genexpression bei der Somitogenese [42]. Darüber hinaus lassen sich mit synthetisch hergestellten genetischen Kreisläufen oszillatorisches Verhalten erzeugen [43–45].

Betrachten wir ein autonomes biochemisches System, bestehend aus einer endlichen Anzahl an Molekülen, das oszilliert. Solch ein System lässt sich als ein diskretes Markov Netzwerk beschreiben [46, 47]. Thermische Fluktuationen können dafür sorgen, dass die Präzision des biochemischen Oszillators verloren geht, i. e. verschiedene Realisierungen des Systems dephasieren nach einer gewissen Zeit. Ein Maß zur Beschreibung der Präzision des Oszillators ist die Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{N} , definiert als das Verhältnis der Zerfalls- und Periodendauer von Zeitkorrelationsfunktionen [22–26]. In Abschnitt 2.5.2 ist \mathcal{N} für allgemeine diskrete Markov Systeme definiert. Zur Veranschaulichung dieser Kenngröße \mathcal{N} stelle man sich eine biologische Uhr mit einem 24 Stunden Rhythmus vor. Um Mitternacht wird diese Uhr in einen isolierten „dunklen Raum“, i. e. ohne externes periodisches Treiben,

gebracht. Nach etwa \mathcal{N} Oszillationen funktioniert die biologische Uhr nicht mehr, in dem Sinne, dass sie die realen Mitternächte nicht mehr präzise abbildet.

Biochemische Oszillationen aus der Perspektive der stochastischen Thermodynamik wurden in einigen Arbeiten studiert [4, 22, 48–55]. Von Barato und Seifert wurde in Referenz [4] ein fundamentaler Zusammenhang zwischen der Kohärenz eines biochemischen Oszillators und dessen Markovscher Netzwerkstruktur hergestellt. Die Zerlegung des Netzwerks in Unterzyklen, die charakterisiert werden durch deren Anzahl an Zuständen und den thermodynamischen Kräften, welche das System aus dem Gleichgewicht treiben, erlaubt es eine obere Schranke an die Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{N} des Gesamtsystems zu finden. Dieses Hauptresultat wird in Abschnitt 3.2 kurz beleuchtet, da es den Ausgangspunkt für unsere weiteren Forschungen darstellt.

Biochemische Oszillatoren operieren außerhalb des Gleichgewichts und konsumieren Freie Energie in Form von Adenosintriphosphat oder einem anderen chemischen „Treibstoff“. Eine Frage, die sich aufdrängt ist: Welche minimalen Kosten, bestimmt durch die Entropieproduktion (2.42), benötigt ein biochemischer Oszillator mit einer Präzision quantisiert durch \mathcal{N} ? Diese Art von Fragestellung – dem Zusammenhang zwischen Präzision eines Prozesses und dessen energetischen Kosten – ist seit nun 10 Jahren Gegenstand intensiver Forschung auf dem Gebiet der Biophysik [56–58], wie zum Beispiel bei kinetischem Korrekturlesen [59], Adaption [60], zellulärer Wahrnehmung [61–68], Informationsverarbeitung [69–73] und bei Brownschen Uhren [74].

Trotz all dieser Arbeiten wurde die oben aufgeworfene Frage noch nicht beantwortet. Deshalb zeigen wir in Abschnitt 3.3 die untere Schranke

$$\Delta S \geq 4\pi^2 \mathcal{N}, \quad \text{für } \mathcal{N} > \frac{1}{2\pi}, \quad (3.1)$$

an die mittlere Entropieproduktion pro Oszillation ΔS . Diese universelle Relation (3.1) gilt für diskrete Markov-Systeme beliebiger Topologie, insbesondere für biochemische Oszillatoren.

3.2 OBERE SCHRANKE AN DIE ANZAHL KOHÄRENTER OSZILLATIONEN

Dieser Abschnitt wiederholt in Kürze die fundamentalen Erkenntnisse aus Referenz [4]. Betrachten wir zunächst die einfache Topologie eines Ringes mit Ω Zuständen und den Übergangsraten $w_{i,i+1} = w_i^+$ und $w_{i,i-1} = w_i^-$ mit periodischen Randbedingungen. Die Übergangsraten sollen der Nebenbedingung $\prod_{i=1}^{\Omega} w_i^+ / w_i^- \stackrel{!}{=} \mathcal{A}$ gehorchen. Eine notwendige Bedingung für die Existenz von Oszillationen ist eine nichtverschwindende Affinität $\mathcal{A} \neq 0$ des Zyklus, die das System aus dem Gleichgewicht bringt. Um die Frage zu beantworten, welches die maximal mögliche Anzahl kohärenter Oszillationen in diesem Ringnetzwerk ist, werden in [4] bei festgehaltener Systemgröße Ω und Affinität \mathcal{A} die $2\Omega - 1$ unabhängigen Übergangsraten variiert, um die Anzahl kohärenter Oszillationen zu maximieren. Es stellt sich heraus, dass das extremierende System das Beispielsystem aus Abschnitt 2.5.2.1 ist: der Ring mit homogenen Vorwärts- ($w_i^+ = w^+ \forall i$) und Rückwärtsraten ($w_i^- = w^- \forall i$). Für diese einfache Ringtopologie existiert die obere Schranke

$$\mathcal{R} \leq \cot \frac{\pi}{\Omega} \tanh \frac{|\mathcal{A}|}{2\Omega} \equiv f(\mathcal{A}, \Omega) \quad (3.2)$$

an die Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{R} in Form der Funktion $f(\mathcal{A}, \Omega)$. Betrachten wir ein endliches System mit $\Omega < \infty$, so bleibt dessen maximale Kohärenz $f(\mathcal{A}, \Omega)$ endlich. Selbst unter divergierenden thermodynamischen Kräften vermag die Kohärenz den Wert $\lim_{\mathcal{A} \rightarrow \infty} f(\mathcal{A}, \Omega) = \cot(\pi/\Omega)$ nicht zu überschreiten.

Als nächstes betrachten wir kompliziertere Topologien in Form von multi-zyklischen Netzwerken. Ein Beispiel für solch ein Netzwerk, angelehnt an [4], ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Für ein multi-zyklisches Netzwerk lassen sich darin befindliche Unterzyklen finden (cf. Abbildung 3.1). Für den Unterzyklus \mathcal{C} definieren wir dessen Anzahl an Zuständen $\Omega_{\mathcal{C}}$ und dessen Affinität $\mathcal{A}_{\mathcal{C}} \equiv \sum_{i \rightarrow j \in \mathcal{C}} w_{ij} / w_{ji}$. Letztere Definition erfordert die Festlegung einer Richtung für den Zyklus \mathcal{C} . Damit lässt sich auch für multi-zyklische Systeme gemäß

$$\mathcal{R} \leq \max_{\alpha} f(\mathcal{A}_{\alpha}, \Omega_{\alpha}) \equiv f(\mathcal{A}^*, \Omega^*) \quad (3.3)$$

eine obere Schranke an die Anzahl kohärenter Oszillationen finden [4]. Die Kohärenz des gesamten multi-zyklischen Netzwerkes wird durch die Kohärenz eines einzelnen Unterzyklus \mathcal{C}^* beschränkt. Dieser Zyklus \mathcal{C}^* ist derjenige Zyklus, welcher unter Isolation vom Rest des Netzwerkes die größtmögliche Kohärenz gemäß der uni-zyklischen Schranke (3.2) aufweist.

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei Gleichung (3.3) um einen numerischen Befund handelt, jedoch noch kein mathematischer Beweis existiert. In Referenz [75] wird diese numerische Evidenz weiter ausgebaut und zusätzlich mittels Störungstheorie um das homogene uni-zyklische Netzwerk die Schranke (3.2) lokal bewiesen.

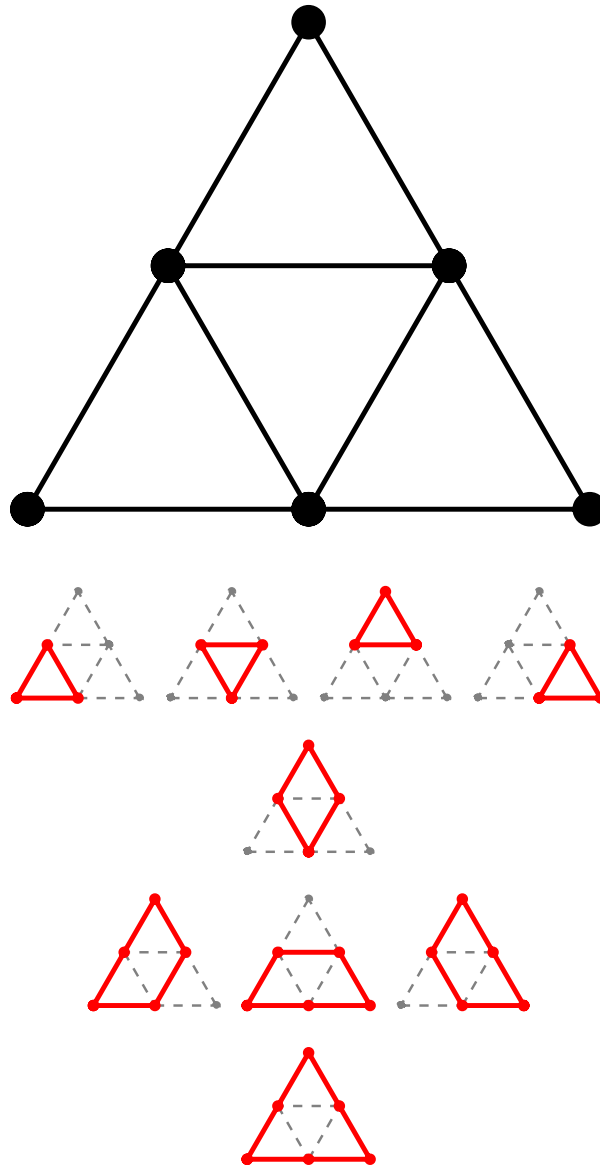


Abbildung 3.1: Beispiel für ein Markov-System mit einer multi-zyklischen Netzwerktopologie.
In rot sind alle neun enthaltenen Unterzyklen dargestellt.

3.3 THERMODYNAMISCHE KOSTEN KOHÄRENTER OSZILLATIONEN

Im vorangehenden Abschnitt haben sich bei gegebener Netzwerktopologie die Anzahl an Zuständen Ω_C und Affinitäten \mathcal{A}_C der Zyklen des Netzwerks als gute Schätzer für die Güte \mathcal{R} von Oszillationen des Systems erwiesen. Die Relation (3.3) lässt sich jedoch auch in umgekehrter Reihenfolge anwenden, um bei gegebener Kohärenz \mathcal{R} die minimalen Anforderungen an Größe Ω^* und Affinität \mathcal{A}^* des kohärentesten Zyklus des Systems \mathcal{C}^* zu bestimmen. Ist die Größe des Systems nicht bekannt, so lässt sich dennoch die Abschätzung

$$\frac{|\mathcal{A}^*|}{2\pi} = \lim_{\Omega^* \rightarrow \infty} f(\mathcal{A}^*, \Omega^*) \geq f(\mathcal{A}^*, \Omega^*) \geq \mathcal{R} \quad (3.4)$$

machen. Im Zusammenhang eines biochemischen Oszillators mit der Güte \mathcal{R} lässt sich damit die minimal erforderliche Anzahl an Adenisontriphosphat für das Durchlaufen des kohärentesten Zyklus des Systems abschätzen. In den meisten Fällen ist man jedoch daran interessiert die thermodynamischen Kosten, welche sich aus den freien Energien der chemischen Spezies ergeben, des Gesamtsystems zu bestimmen oder zumindest nach oben abzuschätzen.

3.3.1 *Universelle Schranke an die Entropieproduktion*

Im stationären Nichtgleichgewichtszustand ist die Rate dieser thermodynamischen Kosten äquivalent zu der totalen Entropieproduktionsrate σ (cf. Gleichung (2.42)). Die Entropierate σ hängt von der Zeitskala des Systems ab. Als Eichung verwenden wir die Dauer einer Periode τ_{osc} und definieren mit

$$\Delta S \equiv \sigma \tau_{\text{osc}}, \quad \text{wobei } \tau_{\text{osc}} = \frac{2\pi}{\text{Im } \mu_2}, \quad (3.5)$$

die benötigten thermodynamischen Kosten ΔS für die Dauer eine Oszillation τ_{osc} . Die Fragestellung, der wir uns nun widmen ist die folgende: Welche minimalen Kosten, quantifiziert durch ΔS , sind erforderlich um eine Oszillation mit der Kohärenz \mathcal{N} zu erzeugen? Diese Frage wird durch unser Hauptresultat dieses Abschnittes

$$\Delta S \geq 4\pi^2 \mathcal{N} = 2\pi \mathcal{R}, \quad (3.6)$$

demzufolge für die Erzeugung von Oszillationen einer gewissen Kohärenz \mathcal{N} eine Mindestmenge an thermodynamischen Kosten ΔS erforderlich sind, beantwortet. Wird beispielsweise ein biochemischer Oszillator mit der Güte $\mathcal{N} = 10$ betrachtet, lässt sich mit Gleichung (3.6) pro Oszillation eine Mindestmenge an dissipierter Energie von $395k_B \mathcal{T}$ inferieren. Unsere Abschätzung (3.6) lässt sich lediglich in dem

Kohärenzbereich $\mathcal{N} \in [0, 1/(2\pi)]$ verletzen. Oszillationen solch geringer Güte sind in einem numerischen oder realen Experiment kaum detektierbar, womit die Abschätzung (3.6) ihre Gültigkeit für alle praktisch relevanten Fälle behält. Im Folgenden zeigen wir mit numerischen Methoden die Gültigkeit der Schranke (3.6).

Die verwandte Schranke (3.2) wird durch den uni-zyklischen Ring mit homogenen Raten ($w_{i,i+1} = w^+$ und $w_{i,i-1} = w^-$) gesättigt. Daher bietet sich die Arbeitshypothese an, dieses System auch als beschränkendes System für die Minimierung der Kosten ΔS bei fester Kohärenz \mathcal{N} zu testen. Für den uniformen Ring haben wir die Anzahl kohärenter Oszillationen

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2\pi} \cot\left(\frac{\pi}{\Omega}\right) \tanh\left(\frac{\mathcal{A}}{2\Omega}\right) \quad (3.7)$$

bereits in Abschnitt 2.5.2.1 berechnet und die Entropie pro Periode ist

$$\Delta S_{\text{ur}} = \sigma \tau_{\text{osc}} \equiv j^{\text{ss}} \mathcal{A} \frac{2\pi}{\text{Im } \mu_2} = \frac{(w^+ \leftarrow w^-)}{\Omega} \mathcal{A} \frac{2\pi}{\sin\left(\frac{2\pi}{\Omega}\right) (w^+ \leftarrow w^-)}, \quad (3.8)$$

mit $j_{i,i+1}^{\text{ss}} \equiv j^{\text{ss}} \forall i$.

Invertierung von Gleichung (3.7) nach der Affinität \mathcal{A} und Anwenden von Gleichung (3.8) liefert die Kosten ΔS_{ur} in Abhängigkeit der Kohärenz \mathcal{N} und Ringgröße Ω :

$$\Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega) = \frac{4\pi}{\sin\left(\frac{2\pi}{\Omega}\right)} \text{arctanh}\left[2\pi\mathcal{N} \tan\left(\frac{\pi}{\Omega}\right)\right] \geq 4\pi^2\mathcal{N}. \quad (3.9)$$

Zur Herleitung der Ungleichung wird verwendet, dass $\Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega) > \Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega + 1)$ und $\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega) = 4\pi^2\mathcal{N}$.

Für die globale Minimierung betrachten wir zwei Arten von Systemen. Zum einen betrachten wir ein System mit Ω Zuständen, welche vollständig miteinander vernetzt sind und somit die Dimension des durch die Übergangsraten $\{w_{i,j}\}$ aufgespannten Kontrollparameterraums $\Omega(\Omega - 1)$ beträgt. Zum anderen wird ein Ringsystem mit Ω Zuständen betrachtet, deren 2Ω Parameterraumdimensionen lediglich linear mit der Systemgröße steigen. Die zu minimierende Kostenfunktion $\Delta S(\{w_{i,j}\})|_{\mathcal{N}}$ ist abhängig von den Übergangsraten $\{w_{i,j}\}$. Jedoch besitzt auch die Nebenbedingung an \mathcal{N} eine Abhängigkeit von den Raten $\{w_{i,j}\}$. Die Umsetzung dieses Minimierungsproblems erfolgt mit der Python Routine `scipy.optimize.minimize`, deren Methode `trust-constr` es erlaubt, die nichtlineare Nebenbedingung an \mathcal{N} direkt zu implementieren. Zur Vermeidung einer Konvergenz in ein lokales Minimum der Kostenlandschaft $\Delta S(\{w_{i,j}\})|_{\mathcal{N}}$ wird die Minimierung für 200 zufällige Anfangswerte der Raten durchgeführt und das Minimum dieser 200 Minima gewählt.

In Abbildung 3.2 wird die minimierte Entropie $\min_{\{w_{i,j}\}} \Delta S(\{w_{i,j}\})|_{\mathcal{N}}$ für das vollständig vernetzte System und das Ringsystem mit dem analytischen Ausdruck (3.9)

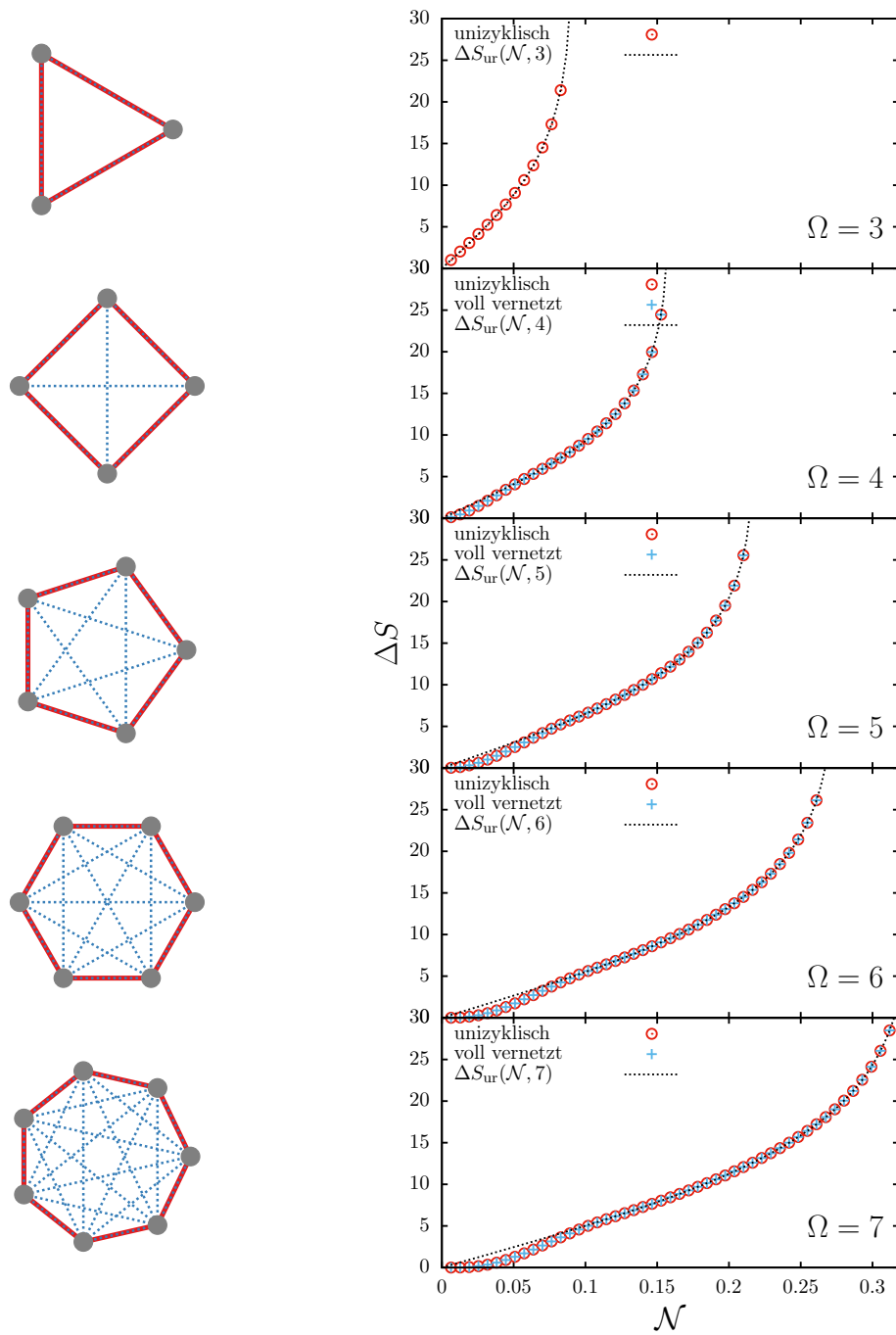


Abbildung 3.2: Für die auf der linken Seite skizzierten voll vernetzten und uni-zyklischen Systeme zeigt die rechte Seite deren numerisch minimierte Kosten ΔS als Funktion der Nebenbedingung $\mathcal{N}(\{w_{ij}\}) \stackrel{!}{=} \mathcal{N}$. Zum Vergleich sind außerdem die analytischen Kurven des homogenen Ringes $\Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega)$ nach Gleichung (3.9) gestrichelt dargestellt.

für den homogenen Ring verglichen. Für die kleinstmögliche Systemgröße mit nicht-verschwindenden Oszillationen $\Omega = 3$, besteht zwischen dem vollständig vernetzten und dem Ringsystem per Konstruktion kein Unterschied. Die nichttriviale Erkenntnis ist jedoch, dass für eine beliebig festgehaltene Kohärenz \mathcal{N} uniforme Raten die Entropie extremieren. Für Systemgrößen $\Omega > 3$ besteht nun ein Unterschied in der Topologie zwischen dem vereinfachtem Ringsystem und dem vollständig vernetzten System. Da Übergangsraten $w_{i,j} \in \mathbb{R}^+$ jedoch auch den Wert Null annehmen können stellt die Ringtopologie ein Spezialfall des vollständig vernetzten Systems dar. Darüber hinaus sind jegliche Netzwerktopologien, welche sich mit Ω oder weniger Zuständen realisieren lassen, in dem vollständig vernetzten Modell inkludiert. In Abbildung 3.2 lässt sich bei Systemgrößen $\Omega \in \{4, 5, 6, 7\}$ eine Kongruenz zwischen den Extremwerten beider Modelltypen – voll vernetzt und uni-zyklisch – beobachten. Mit der Erwartungshaltung, dass auch für beliebige Systemgrößen Ω ein uni-zyklisches System die Entropie bei fester Kohärenz minimiert, betrachten wir von nun an nur uni-zyklische Systeme, da deren numerische Berechnungsdauer die Ordnung $\mathcal{O}(\Omega)$ besitzt und damit im Vergleich zu der Ordnung $\mathcal{O}(\Omega^2)$ von vollständig vernetzten Systemen besser skaliert. Für $\Omega > 3$ stimmen die optimierten Kosten nun nicht mehr für alle Kohärenzen \mathcal{N} mit denen des homogenen Rings überein. Für sehr kleine \mathcal{N} ergeben sich Abweichungen. Dieser \mathcal{N} -Bereich nimmt mit der Ringgröße Ω zu. Findet dieser abweichende Bereich für $\Omega \rightarrow \infty$ ein Limit?

Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir die optimierten Kurven $\Delta S|_{\mathcal{N}}$ für große Systeme $\Omega \in \{4, \dots, 55\}$ in Abbildung 3.3. Die Extrapolation des Limits $\Omega \rightarrow \infty$ dieser Kurven ergibt die (rot gestrichelte) asymptotische Kurve. Es zeigt sich, dass die im vorigen Absatz identifizierte Abweichung der numerisch minimierten Entropie von der Entropie des uniformen Ringes lediglich in dem sehr kleinen Kohärenzbereich $\mathcal{N} < 1/(2\pi)$ Bestand hat. Für $\mathcal{N} > 1/(2\pi)$ stellen die numerisch minimierten Raten den Fall des homogenen Ringes dar. Insbesondere lässt sich für den Limes $\Omega \rightarrow \infty$ die fundamentale untere Schranke (3.6) an die Entropie aufstellen.

Wir erläutern nun die Extrapolationstechnik, welche für die Berechnung der asymptotischen Kurve in Abbildung 3.3 genutzt ist. Werden in Abbildung 3.4 für einen festen Wert \mathcal{N} die numerisch minimierten $\Delta S|_{\mathcal{N}}$ gegen die Ringgröße Ω aufgetragen, zeigt sich ein funktionaler Zusammenhang der Form

$$f_{\mathcal{N}}(\Omega) = a_{\mathcal{N}} \cdot \Omega^{b_{\mathcal{N}}} + c_{\mathcal{N}}. \quad (3.10)$$

Die gesuchten asymptotischen Kosten im Limes $\Omega \rightarrow \infty$ sind durch den Parameter $c_{\mathcal{N}}$ gegeben, der zusammen mit $a_{\mathcal{N}}$ und $b_{\mathcal{N}}$ durch einen Fit mit der Funktion (3.10) bestimmt wird.

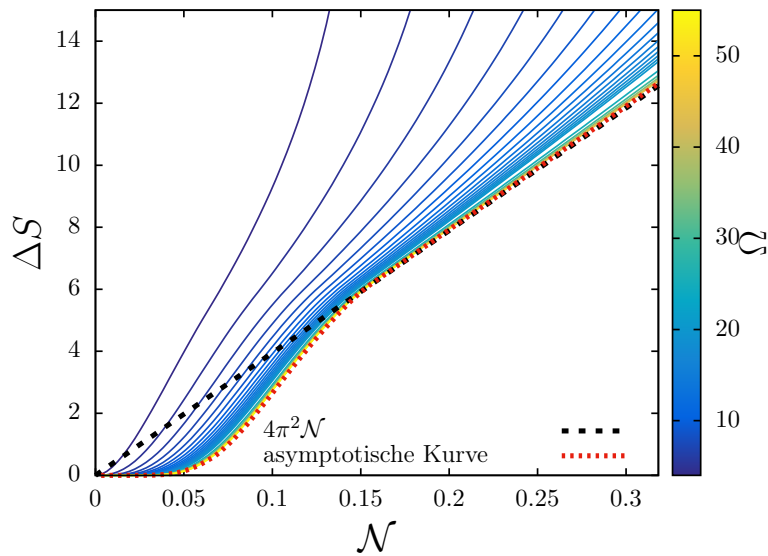


Abbildung 3.3: Numerisch minimierte Kosten ΔS von uni-zyklischen Netzwerken mit einer Systemgrößen von $\Omega = 4, \dots, 55$ als Funktion der festgehaltenen Kohärenz \mathcal{N} . Die rot gestrichelte asymptotische Kurve ist die Extrapolation $\Omega \rightarrow \infty$ der numerischen Minimierung für ΔS . Schwarz gestrichelt sind die Kosten $\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \Delta S_{\text{ur}}(\mathcal{N}, \Omega) = 4\pi^2 \mathcal{N}$ aus Gleichung (3.9) dargestellt.

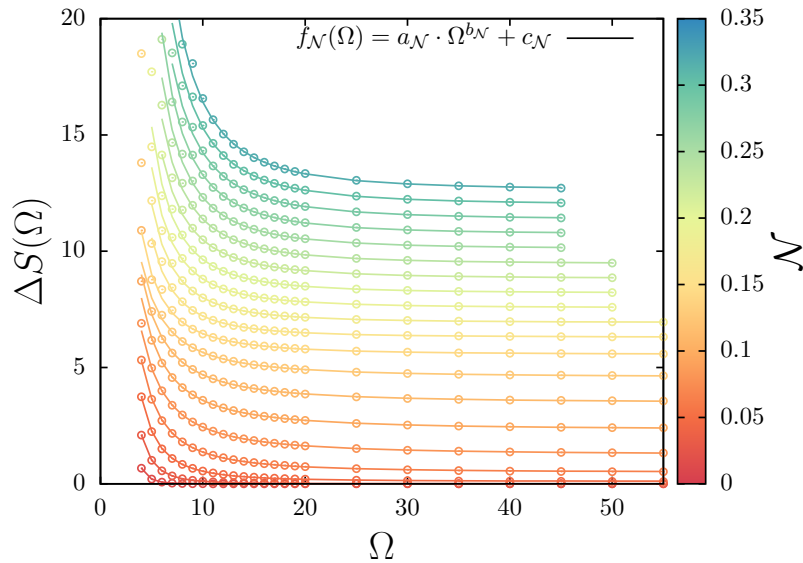


Abbildung 3.4: Minimiertes ΔS aufgetragen gegen die Systemgröße Ω des uni-zyklischen Netzwerks bei verschiedenen Kohärenzen \mathcal{N} . Durch Fit der Daten $\Delta S(\Omega)$ mit $f_{\mathcal{N}}(\Omega) = a_{\mathcal{N}} \cdot \Omega^{b_{\mathcal{N}}} + c_{\mathcal{N}}$ ergibt sich durch den Parameter $c_{\mathcal{N}}$ die asymptotische Kurve in Abbildung 3.3.

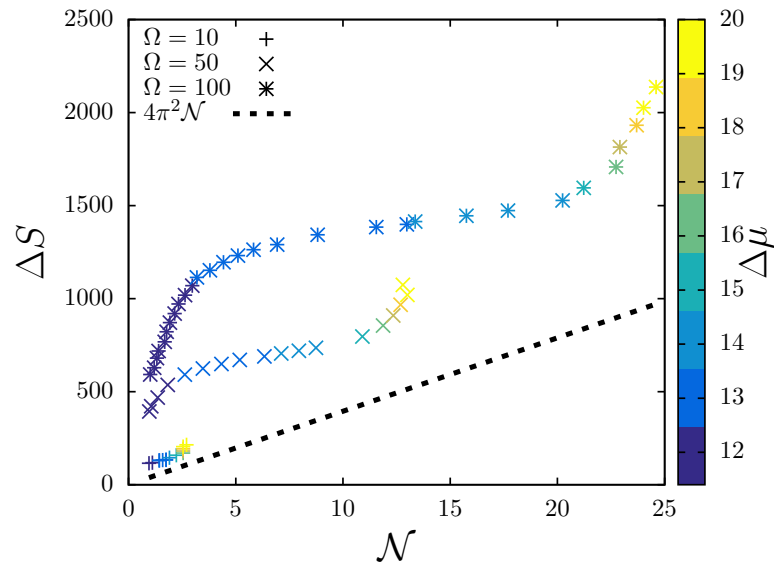


Abbildung 3.5: Veranschaulichung und Test der unteren Schranke (3.6) mit dem Modell für ein System aus Ω KaiC Molekülen. Das Modell und der verwendete Simulationscode stammen aus Referenz [48]. Der Parameter $\Delta\mu$ beschreibt die Freie Energie Differenz für das Durchlaufen des größten Zyklus.

3.3.2 Anwendung der Schranke

Wir wollen nun die Schranke (3.6) auf ein etabliertes Modell für die Beschreibung eines Systems aus KaiC Molekülen anwenden. Das Resultat ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Zur Gewinnung dieser Daten wurde auf die Simulationscodes aus der Veröffentlichung [48] zurückgegriffen. Für eine detaillierte Definition des KaiC Modells sei auf diese Referenz verwiesen. Hier erfolgt lediglich eine kurzer Umriss für das Verständnis von Abbildung 3.5. In der Nomenclatur gemäß Referenz [48] beschreibt Ω die Anzahl der im System enthaltenen KaiC Moleküle – im Gegensatz zu der in dieser Dissertation verwendeten Gesamtheit aller Zustände. Jedes KaiC Molekül besitzt sechs Stellen, an denen eine Phosphorylierung stattfinden kann. Für das Durchlaufen des größten Zyklus des KaiC-Netzwerks, bei dem alle Stufen der (De-)Phosphorylierung durchlaufen werden, ist die Freie Energie Differenz $\Delta\mu$ nötig. Die oszillierende Observable ist das Phosphorylierunglevel aller KaiC Moleküle.

Wie zu erwarten, liegen die Kosten ΔS dieses komplexen KaiC Modells über der unteren Schranke (3.6). Je kleiner die Systemgröße ist, desto näher liegt der exakte Wert an unserer Schranke. Selbst für große Systemgrößen liegen die exakten Kosten ΔS weniger als eine Größenordnung oberhalb der Schranke. Das zeigt, dass auch ein realistisches Modell für einen biochemischen Oszillator dicht an der Schranke (3.6) liegen kann.

Neben der Einordnung eines Systems relativ zu unserer unteren Schranke lässt sich die Ungleichung auch aus einem anderem Blickwinkel interpretieren. Betrachten wir dazu einen biochemischen Oszillator mit einer oszillierenden chemischen Spezies, deren Autokorrelationsfunktion messbar ist. Aus dieser Korrelationsfunktion ist die Güte \mathcal{N} bestimmbar und zusammen mit unserer Schranke (3.6) ergibt sich eine untere Abschätzung an die benötigte Freie Energie pro Oszillation. Für diese Abschätzung ist die einzige Informationsquelle die Güte \mathcal{N} , keine detaillierteren Kenntnisse über das System sind von Nöten. Als anschauliches Beispiel wenden wir unsere Abschätzung auf bestehende experimentelle Daten an, nämlich den Repressilator aus Referenz [45]. Die Abbildungen 1e und 2c in dieser Referenz zeigen Autokorrelationsfunktionen korrespondierend zu zwei unterschiedlichen Situationen. Für Abbildung 1e lässt sich die Kohärenz $\mathcal{N} \simeq 0.57$ bestimmen, was die minimale Entropie pro Oszillation $22.5k_B\mathcal{T}$ impliziert. Im zweiten Fall folgen aus $\mathcal{N} \simeq 1.42$ die minimalen Entropiekosten $56.0k_B\mathcal{T}$.

3.4 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein biochemischer Oszillator Anforderungen erfüllen muss, um eine gewisse Anzahl kohärenter Oszillationen aufweisen zu können. Zum Einen muss die dem Markov-Netzwerk zugrundeliegende Struktur einen Zyklus mit entsprechender Größe und Affinität besitzt (cf. Gleichung (3.3)). Zum Anderen muss der Oszillator eine Mindestmenge an Freier Energie dissipieren, welche durch Gleichung (3.6) definiert ist. Diese Schranke (3.6) stellt ein weiteres universelle Gesetz für biochemische Oszillatoren dar und kann als Werkzeug benutzt werden, um aus der Messung der Zerfallszeit und der Periodendauer einer biochemischen Uhr eine untere Schranke an deren energetische Kosten aufzustellen.

Aus der Sichtweise der stochastischen Thermodynamik sind Fluktuationen nicht frei, sondern obliegen gewissen universellen Restriktionen. Zwei der prominentesten Vertreter solcher Relationen sind Fluktuationstheoreme [76–83] und die thermodynamische Unschärferelation [6]. Letztere Relation ist eine der größten Errungenschaften der stochastischen Thermodynamik und rief eine Welle an Untersuchungen nach sich [7, 84–106]. Die thermodynamische Unschärferelation stellt eine untere Schranke an die Entropieproduktionsrate in Abhängigkeit der Varianz eines thermodynamischen Stromes dar. Ähnlich zu unserer Relation (3.6) wird also durch ein Energiebudget die Präzision eines Prozesses beschränkt. In Hinblick auf biochemische Oszillationen stellt die Varianz eines Stromes jedoch keine geeignete Messgröße dar, um die Präzision der Oszillationen zu quantifizieren [48]. Insofern fügt unsere Schranke (3.6) der stochastischen Thermodynamik eine weitere nützliche Relation hinzu: die Anzahl kohärenter Oszillationen, wie sie in Korrelationsfunktionen auftritt, ist durch die Entropieproduktion beschränkt.

Da unsere Ungleichung nicht nur für biochemische Oszillatoren, sondern für allgemeine Markov-Netzwerk gilt, auch für solche, die nur partiell beobachtbar sind, könnte ein weiterer Verwendungszweck der Relation (3.6) das Identifizieren von Entropie in versteckten Zyklen sein. Das Auffinden nicht sichtbarer Entropie in Netzwerken ist ein junger Zweig in der stochastischen Thermodynamik [107–111].

Die hier aufgestellte Schranke (3.6) basiert auf einer numerischen Untersuchung. Ein strikter mathematischer Beweis stellt ein noch offenes Problem dar. Unsere Erkenntnis, dass lediglich für $\mathcal{N} > 1/(2\pi)$ ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen ΔS und \mathcal{N} existiert, ist eine Hilfestellung für das Finden eines analytischen Beweises. In dem Sinne eines ganzheitlichen Verständnisses stellt sich außerdem die Frage, ob sich die hier eingeführte Schranke und die thermodynamische Unschärferelation aus einer gemeinsamen Relation herleiten lassen. Mögliche Anwendungen unserer Schranke sind, *inter alia*, das Schlussfolgern auf Freie Energie Dissipation und das Optimieren der Anzahl kohärenter Oszillationen mit einem begrenzten Freien Energie Budget.

Außerdem stellt die Untersuchung, ob reale biochemische Uhren nahe an der unteren Schranke liegen, eine interessante Fragestellung für die Zukunft dar.

4

SUBHARMONISCHE OSZILLATIONEN PERIODISCH GETRIEBENER SYSTEME

4.1 EINLEITUNG

Eine wichtige Klasse der Nichtgleichgewichtssysteme sind solche, die zeitperiodisch getrieben werden. Dies beinhaltet zum einen Systeme, die in Kontakt mit einem Wärmebad stehen und mittels der stochastischen Thermodynamik beschrieben werden [74, 112, 113], und zum anderen geschlossene Quantensysteme mit einem zeitperiodischen Hamilton-Operator [114]. In periodisch getriebenen Systemen treten interessante Phänomene auf. Beispielsweise wurde kürzlich eine mikroskopische Wärmekraftmaschine für Systeme in Kontakt mit einem Wärmebad realisiert [115–117] und für geschlossene Quantensysteme die Vielteilchen-Lokalisierung entdeckt [118–120].

Ein weiteres interessantes Phänomen, das bisher noch nicht im Detail untersucht wurde und dem wir uns in diesem Kapitel widmen werden, ist das Auftreten von subharmonischen Oszillationen, i. e. zeitlichen Oszillationen einer Observablen mit einer Periodendauer größer als derer des externen zeitperiodischen Treibens, das auf ein System in Kontakt mit einem Wärmebad wirkt.

In endlichen autonomen Systemen sorgen thermische Fluktuation für eine fundamentale obere Schranke an die Präzision von Oszillationen. Gibt es auch für endliche zeitperiodisch getriebene Systeme solch eine Beschränkung der Präzision subharmonischer Oszillationen? Und falls ja: Wie lange können die Oszillationen kohärent bleiben? Welche Relation existiert zwischen der Präzision subharmonischer Oszillationen und der dafür notwendigen dissipierten Energie?

Diese Art von Fragestellungen sind vor allem relevant im Kontext von biochemischen Oszillatoren. Zumeist werden diese als autonomes System betrachtet. Jedoch finden biophysikalische Oszillationen wiederum häufig in einer sich periodisch verändernden Umgebung statt. Tatsächlich ist eine auffällige Eigenschaft von biologischen Oszillationen, dass sich deren Periodendauern über viele Größenordnungen

erstrecken [40]. Betrachten wir zum Beispiel eine Zelle, so spielen sich darin Kalziumoszillationen [121] mit einer Periodendauer der Größenordnung Minuten ab, wohingegen zirkadische Uhren Periodendauern von einem Tag aufweisen. Daher ist eine relevante Frage, ob ein schnelles periodisches Signal die Präzision von Oszillationen, welche sich auf einer langsameren Zeitskala abspielen, beeinflussen kann. Oder in anderen Worten: Kann ein schnelles Signal mit einer Periodendauer von Sekunden oder Minuten zu langsamen subharmonischen Oszillationen von der Dauer eines Tages führen?

Diesen Fragen wenden wir uns in Abschnitt 4.2 im Kontext eines stochastischen periodisch getriebenen Systems zu. Das Hauptresultat dieses Abschnittes ist, dass ein endliches System, obgleich es unter dem Einfluss von thermischen Fluktuation steht, subharmonische Oszillationen mit beliebiger Lebensdauer aufweisen kann. Es gibt keine fundamentale Beschränkung an die Präzision subharmonischer Oszillationen, ganz im Gegensatz zu der Präzision von Oszillationen in endlichen autonomen Systemen [4]. Unser Hauptresultat zeigen wir mithilfe eines einfachen Modells, welches in einem speziellen Limes eine divergierende Anzahl subharmonischer Oszillationen zeigt. Für ein System mit Ω diskreten Zuständen beträgt im Rahmen unseres einfachen Protokolls die Periodendauer von Oszillationen mit divergierender Präzision genau ein Vielfaches der Anregungsperiode, nämlich $\tau_{\text{osc}} = m\tau$ mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$. Dass diese Restriktionen an die Oszillationsperiodendauer nicht modellspezifisch sind, sondern universell gelten, zeigen wir mit einer Betrachtung des Eigenwertspektrums von Fundamentalmatrizen im Zusammenhang mit der Floquet-Theorie. Darüber hinaus betrachten wir für unser Modell das Zusammenspiel von thermodynamischen Kosten und der Anzahl kohärenter Oszillationen. Im Bereich einer hohen Kohärenz wächst die dissipierte Energie logarithmisch mit der Präzision der Oszillation.

Für das einfache Modell aus Abschnitt 4.2 sind divergente subharmonische Oszillationen nur unter divergierenden thermodynamischen Kosten realisierbar. Ist dieses Verhalten universell? Oder ist es möglich, perfekt kohärente subharmonische Oszillationen mit endlichen oder gar verschwindenden Ressourcen zu erzeugen? Die thermodynamische Unschärferelation [6], gültig für autonome Systeme, beantwortet eine ähnliche Frage: Sie fordert für eine gewisse Präzision eines Stromes, gemessen an seiner relativen Varianz, eine Mindestmenge an Entropieproduktion. Für periodisch getriebene Systeme verliert die Unschärferelation ihre Gültigkeit. Es ist sogar möglich das externe Treiben so zu implementieren, dass eine endliche Strompräzision mit verschwindenden thermodynamischen Kosten einhergeht [74].

Inspiziert von der Arbeit [74] wird in Abschnitt 4.3 ein weiteres Modell eingeführt, anhand dessen sich zeigen lässt, dass subharmonische Oszillationen beliebiger Kohärenz tatsächlich bei verschwindender Entropieproduktion auftreten können. Dieser Befund wird zum einen numerisch gezeigt, wobei sich herausstellt, dass ein not-

wendiges Kriterium für dissipationslose Oszillationen die Divergenz der Anzahl an diskreten Zuständen des Markov-Modells ist. Mit dieser Kenntnis berechnen wir zum anderen den analytischen Kontinuumslimes, welcher nochmals eine verschwindende Entropieproduktion für eine gewisse Symmetrie der Übergangsraten aufweist.

Als Anwendung eines subharmonisch oszillierenden Systems konstruieren wir in Abschnitt 4.4 ein Modell eines sogenannten diskreten Zeitkristalls auf dem Gebiet der stochastischen Thermodynamik.

4.2 UNBEGRENZTE SUBHARMONISCHE OSZILLATIONEN

4.2.1 Allgemeine Situation

Wir betrachten ein periodisch getriebenes Markov-Netzwerk mit Ω diskreten Zuständen, welches in seiner allgemeinen Form in Abschnitt 2.6 beschrieben ist. Hier wollen wir nochmals in kondensierter Form die notwendigen Schritte zur Bestimmung der Kohärenz von subharmonischen Oszillationen wiederholen. Die Entwicklung der Wahrscheinlichkeit wird beschrieben durch die Mastergleichung (2.53) mit der Generatormatrix $[\mathcal{L}(t)]_{ji} \equiv (1 - \delta_{ij})w_{ij}(t) - \delta_{ij} \sum_k w_{ki}(t)$, welche die zeitperiodischen Übergangsraten $w_{ij}(t) = w_{ij}(t + \tau)$ beinhaltet. Von der Floquet-Matrix

$$\mathcal{M} = \mathbb{T} \left\{ e^{\int_{t=0}^{\tau} \mathcal{L}(t') dt'} \right\} \quad (4.1)$$

ist im Speziellen deren zweitgrößter Eigenwert, i. e. Floquet-Multiplikator, ρ_2 von Nöten. Daraus lässt sich die Lebensdauer $\tau_{\text{dec}} = -\tau / \ln |\rho_2|$ und Periodendauer $\tau_{\text{osc}} = 2\pi\tau / \arg(\rho_2)$ der Oszillation bestimmen. Aus der Winkeleigenschaft $\arg(\rho_2) \in [0, 2\pi)$ lässt sich die Subharmonizität $\tau_{\text{osc}} \geq \tau$ der angeregten Oszillation erkennen. Schlussendlich ergibt sich als Maß für deren Präzision die Anzahl kohärenter Oszillationen aus dem Verhältnis

$$\mathcal{R} = 2\pi \frac{\tau_{\text{dec}}}{\tau_{\text{osc}}} = \frac{\arg \rho_2}{-\ln |\rho_2|}. \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.1 sind die Konturlinien für konstante Werte von \mathcal{R} im komplexen Raum des Eigenwerts ρ_2 gemäß Gleichung (4.2) dargestellt. Subharmonische Oszillationen treten auf sobald $\arg(\rho_2) \neq 0$. Auf dem Einheitskreis, für $|\rho_2| = 1$, divergiert die Lebensdauer τ_{dec} und subharmonische Oszillationen zerfallen nicht in der Zeit ($\mathcal{R} \rightarrow \infty$). Im Folgenden führen wir ein Modell mit einer endlichen Anzahl an Zuständen ein, dessen Eigenwert ρ_2 sich in einem bestimmten Limes auf dem Einheitskreis befindet.

4.2.2 Spezifisches Modell

Unser Modell ist charakterisiert durch eine ringförmige Netzwerktopologie bestehend aus Ω diskreten Zuständen, wie in Abbildung 4.2 für $\Omega = 3$ und $\Omega = 4$ dargestellt. Solch ein System könnte beispielsweise als ein kolloidales Teilchen auf einem Ring unter dem Einfluss von thermischem Rauschen und externem periodischen Treiben interpretiert werden. Daher gehen wir im Folgenden teils zu einer umgangssprachlichen Beschreibung des Markov-Netzwerks über, in der ein Markov-Zustand als die

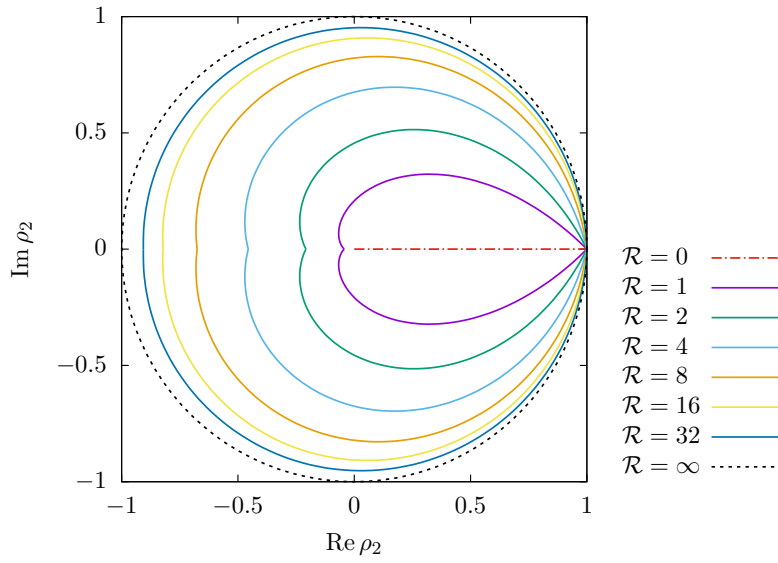


Abbildung 4.1: Konturlinien für einen konstanten Wert \mathcal{R} in der komplexen Ebene des Floquet-Multiplikators ρ_2 . Eigenwerte auf der positiven reellen Achse korrespondieren zu Systemen ohne subharmonischen Oszillationen und für die auf dem Einheitskreis lebenden Eigenwerte divergiert die Kohärenz subharmonischer Oszillationen \mathcal{R} .

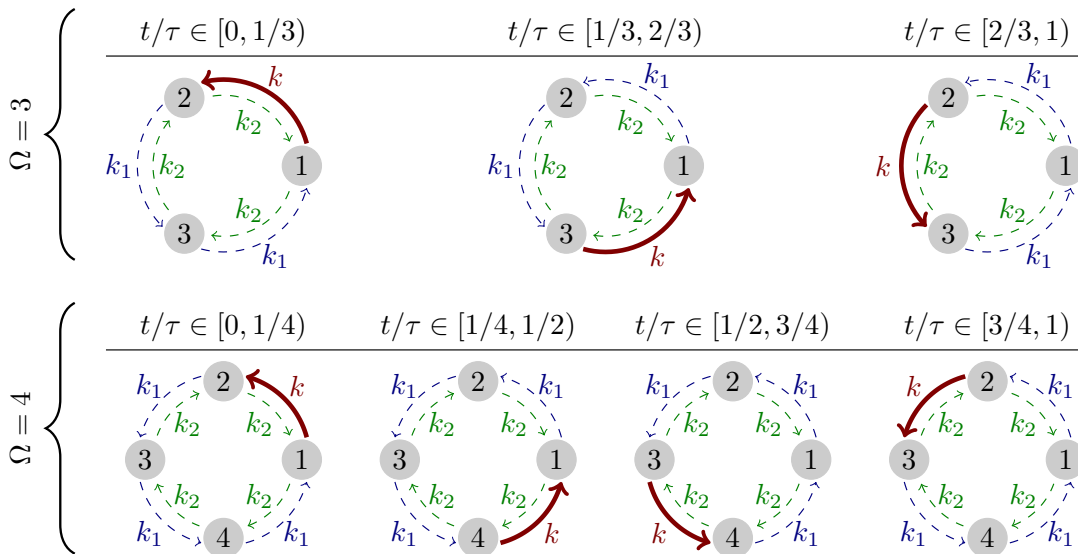


Abbildung 4.2: Veranschaulichung einer Periode des zeitabhängigen Protokolls für ein Ringssystem mit $\Omega = 3$ und $\Omega = 4$ Zuständen. Die auftretenden Übergangsraten sind $k, k_1 \equiv k/c$ und $k_2 \equiv k/c^{(\Omega-1)/\Omega}$.

Position eines Teilchens und ein Übergang zwischen zwei Markov-Zuständen als ein Sprung dieses Teilchens aufgefasst wird. Die zeitabhängige Vorwärtsrate von Zustand i nach Zustand $i + 1$ sei $w_i^+(t)$ und die umgekehrte Rückwärtsrate von Zustand $i + 1$ nach i lautet $w_{i+1}^-(t)$. Bedingt durch die periodischen Randbedingung sind die Zustände $i = \Omega$ und $i = 1$ Nachbarn. Eine Periode des externen Signals unterteilen wir in Ω äquidistante Zeitintervalle. In einem solchen generischen Zeitintervall, welches sich über die Dauer $t \in [(n - 1)\tau/\Omega, n\tau/\Omega)$ erstreckt, wobei $n \in \{1, 2, \dots, \Omega\}$, ändern sich die 2Ω Übergangsraten zeitlich nicht und nehmen drei verschiedene Werte an: alle rückwärts gerichteten Übergangsraten nehmen den Wert

$$w_i^- = k/c^{(\Omega-1)/\Omega} \quad \forall i \quad (4.3)$$

an und für die Vorwärtsraten

$$w_i^+ = \begin{cases} k & \text{für } i = (\Omega + 1 - n) \bmod \Omega + 1 \\ k/c & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.4)$$

existiert ein ausgezeichnete Übergang. Die Konstanten $k, c \in \mathbb{R}^+$ sind die Kontrollparameter des Protokolls.

Diese Übergangsraten erfüllen zu jedem Zeitpunkt t die Relation des lokalen detaillierten Gleichgewichts, i. e.,

$$\prod_{i=1}^{\Omega} \frac{w_i^+(t)}{w_{i+1}^-(t)} = 1. \quad (4.5)$$

Mithilfe von Energien und Barrieren lassen sich die Übergangsraten auch parametrisieren durch

$$w_i^+(t) = ke^{E_i(t)-B_i(t)} \quad \text{und} \quad w_i^-(t) = ke^{E_i(t)-B_{i-1}(t)}, \quad (4.6)$$

wobei $E_i(t)$ die Energie von Zustand i und $B_i(t)$ die Energiebarriere zwischen den Zuständen i und $i + 1$ ist. Für das im vorherigen Absatz eingeführte Protokoll nimmt in dem Zeitintervall $t \in [(n - 1)\tau/\Omega, n\tau/\Omega)$ die Energiedifferenz zwischen benachbarten Zuständen die Form

$$E_i - E_{i+1} = \begin{cases} ((1 - 1/\Omega)) \ln c & , \text{für } i = (\Omega + 1 - n) \bmod \Omega + 1 \\ -(1/\Omega) \ln c & , \text{sonst} \end{cases} \quad (4.7)$$

an; die Energie beschreibt eine von kleinen nach großen Zuständen aufsteigende Treppe mit periodischen Randbedingungen.

Wir zeigen nun in einem spezifischen Limes dieses Modells, dass ein endliches stochastisches System in der Lage ist, subharmonische Oszillationen unbeschränkter

Kohärenz zu besitzen, was das Hauptresultat dieses Abschnittes darstellt. Dazu führen wir eine Zeitskalenseparation mit drei Hierarchien ein

$$k \gg \frac{\Omega}{\tau} \gg \frac{k}{c} \text{ und } \frac{k}{c^{(\Omega-1)/\Omega}}. \quad (4.8)$$

Mit der Übergangsrate k wird die schnellste Zeitskala definiert; Übergänge mit dieser Rate finden wesentlich schneller statt als sich die stückweise konstanten Übergangsraten, bedingt durch das externe Treiben, ändern. Letzteres geschieht mit einer Rate proportional zu $1/\tau$ und definiert die mittlere Zeitskala. Auf der dritten Zeitskala spielen sich, ausgenommen dem einen schnellen Übergang mit Rate k , alle anderen internen Übergänge ab. Wird der Kontrollparameter c groß gewählt, so sind diese Übergänge langsam im Vergleich zu Änderungen des Protokolls. Die absolute Zeitskala wird festgelegt, indem wir $\tau = 1$ setzen. Die numerische Berechnung der Fundamentalmatrix (4.1) zeigt, dass in dem Limes (4.8) der zweite Floquet-Multiplikator gegen $\rho_2 \rightarrow \exp(2\pi i/(\Omega - 1))$ konvergiert, und somit unbeschränkte subharmonische Oszillationen mit der Periodizität $\tau_{\text{osc}} = (\Omega - 1)\tau$ vorhanden sind.

Das Einsetzen dieser unbeschränkten subharmonischen Oszillationen lässt sich verstehen, indem der Fall $\Omega = 3$ des Protokolls in Abbildung 4.2 in Zusammenspiel mit der Zeitskalenseparation (4.8) betrachtet wird. Eine ähnliche Erklärung gilt für Systeme mit $\Omega > 3$. Wir nehmen an das Teilchen befinde sich unmittelbar vor der Zeit $t = 0$ in Zustand 1. Während dem ersten Drittel der Periode wird sich das Teilchen nach Zustand 2 bewegen. Während dem zweiten Drittel des Protokolls wird das Teilchen nicht nach Zustand 1 oder 3 übergehen, da die benötigte Zeit dieser Prozesse mit dem Start des dritten Drittels der Periode noch nicht erreicht ist. Während des dritten Drittels findet einen Sprung von Zustand 2 nach Zustand 3 statt. Nach dem Durchlauf einer vollen Periode befindet sich das Teilchen also in Zustand 3. In der darauffolgenden Periode startet das Teilchen in Zustand 3, springt in dem mittleren Drittel nach Zustand 1, worin es bis zum Ende der vollen zweiten Periode verharrt. Es findet also eine deterministisch alternierende Bewegung mit der Periodendauer $\tau_{\text{osc}} = 2\tau$ statt, bei der das Teilchen nach ganzzahligen Perioden in Zustand 1 und ungeradzahligen Perioden in Zustand 3 anzutreffen ist.

Kommen wir nun zurück zur anfänglichen Frage, ob ein schnelles periodisches Signal die Präzision eines Oszillators auf einer langsameren Zeitskala über die Grenzen hinaus, denen ein analoges autonomes System unterliegt, verbessern kann. In Abbildung 4.3 zeigen wir, dass dies tatsächlich möglich ist; für unser periodisch getriebenes Modell ist dort die stroboskopische Korrelationsfunktion $p(1, m\tau|1, 0)$, i. e. die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zur Zeit $m\tau$ in Zustand 1 vorzufinden, wenn der Anfangszustand bei $t = 0$ ebenso Zustand 1 war, zu sehen. Die Systemoszillationen besitzen eine Periodendauer von $\tau_{\text{osc}} \simeq 146\tau$ und einer Kohärenz von $\mathcal{R} \simeq 2347$. Wenn wir für die dimensionslose Zeit eine Zeitskala von zehn Minuten festlegen, so

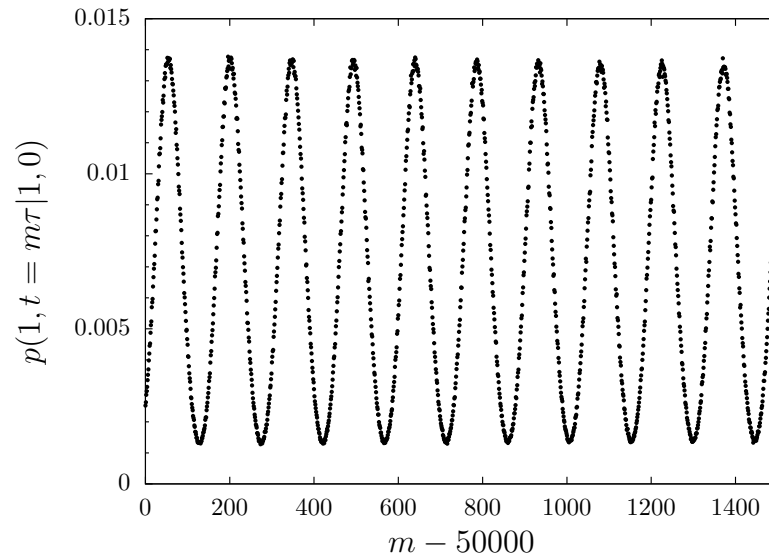


Abbildung 4.3: Die Korrelationsfunktion $p(1, t | 1, 0)$, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt zum Zeitpunkt t in Zustand 1 zu sein, unter der Bedingung, dass das System in Zustand 1 gestartet hat, aufgetragen über der stroboskopischen Zeit. Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit wurden 10^6 Trajektorien simuliert (cf. Abschnitt 2.7). Die Systemparameter sind $\Omega = 145$, $k = 600$, $\tau = 1$ und $c = 10^6$. Die Oszillationen in der Korrelation besitzen eine Periodendauer von $\tau_{\text{osc}} \simeq 146\tau$ und Kohärenz $\mathcal{R} \simeq 2347$.

bewirkt ein Treiben mit einer zehn-minütigen Periode sehr kohärente Oszillationen von der Dauer eines Tages. Ein vergleichbares autonomes System, gemessen an seiner Anzahl an Zuständen $\Omega = 145$, ist ebenfalls in der Lage Oszillationen auf der Zeitskala eines Tages zu besitzen, deren Kohärenz ist allerdings nach oben beschränkt durch $\mathcal{R} = \cot(\pi/145) \simeq 46$ (cf. Abschnitt 3.2).

4.2.3 Verbindung zur Energiedissipation

Untersuchen wir nun die thermodynamischen Kosten dieses Modells. In dem Limit (4.8), für welches unbeschränkte Oszillationen existieren, divergieren die Energiedifferenzen (4.7) proportional zu $\ln c$, womit bereits die Divergenz der Kosten impliziert wird. Zur Charakterisierung der Kosten berechnen wir die Entropieproduktion pro Periode der Oszillation gemäß

$$\Delta S \equiv \sigma \tau_{\text{osc}}, \quad (4.9)$$

wobei σ die über den periodisch stationären Zustand $\mathbf{p}^{\text{PSS}}(t)$ zeit- und ensemblegemittelte Entropieproduktionsrate (2.69) ist.

Für die numerische Berechnung des periodisch stationären Zustands $\mathbf{p}^{\text{PSS}}(t)$ wird zunächst die Floquet-Matrix $\mathcal{M} = \Phi(\tau)$ mithilfe der für stückweise konstante Generatoren gültigen Methode (2.65) berechnet. Die logarithmierte Matrix $\ln(\mathcal{M})/\tau$ besitzt zum Eigenwert $\mu_1 = 0$ den Eigenvektor \mathbf{b}_1 , welcher dem initialen periodisch stationären Zustand entspricht: $\mathbf{p}^{\text{PSS}}(t=0) = \mathbf{b}_1$. Numerisches Lösen der Mastergleichung (2.53) über eine volle Periode τ mit \mathbf{b}_1 als Anfangsbedingung liefert den vollen stationären Zustand $\mathbf{p}^{\text{PSS}}(t)$.

Rückblickend ließe sich der periodisch stationäre Zustand auch auf analytischem Wege, analog zu dem Vorgehen in Referenz [122], finden. Für die hier stückweise konstante Koeffizientenmatrix mit den Übergangsraten (4.3) und (4.4) kann für jeden der Ω Protokollintervalle die lokal zeitunabhängige Mastergleichung mit allgemeinen Anfangsbedingungen analytisch gelöst werden. Die Forderung nach Stetigkeit der Gesamtlösung, zusammengesetzt aus den Ω stückweisen Lösungen, ist die Bestimmungsgleichung für die, bis dahin noch allgemeinen Koeffizienten der stückweisen Lösungen.

In Abbildung (4.4) ist bei einer festen Kohärenz deren mindestens erforderliche Entropie dargestellt. Dieses Extremum ist für unser periodisch getriebenes System mit ΔS_{driv} markiert. Außerdem ist zum Vergleich das Extremum für autonome Systeme der selben Systemgröße mit ΔS_{aut} aufgetragen. In dem periodischen System hängen die Kohärenz \mathcal{R} und die Kosten ΔS von den beiden Kontrollparametern k und c ab. Für deren Berechnung ist eine numerische Minimierung der Entropie ΔS bei festgehaltener Kohärenz \mathcal{R} in dem zweidimensionalen Parameterraum, aufgespannt

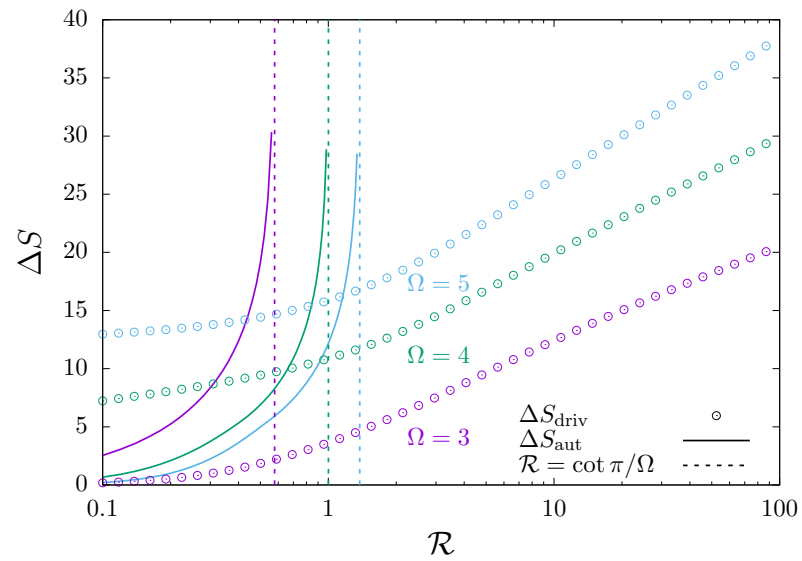


Abbildung 4.4: Minimale Entropieproduktion pro Oszillationsperiode bei festgehaltener Kohärenz \mathcal{R} für ein autonomes System ΔS_{aut} und ein periodisch getriebenes Modell ΔS_{driv} . Diese Extremwerte ΔS ergeben sich durch eine numerische Minimierung für die Systemgrößen $\Omega \in 3, 4, 5$. Im Falle des periodisch getriebenen Systems sind die Kontrollparameter k und c . Die Vertikalen $\cot(\pi/\Omega)$ beschreiben die obere Schranke für autonome Systeme.

durch k und c , durchgeführt. Wie zu erwarten steigen die Kosten ΔS mit zunehmender Kohärenz \mathcal{R} , der Anstieg ist logarithmisch mit \mathcal{R} . Gezeigt sind die Extremwerte für die Systemgrößen $\Omega \in \{3, 4, 5\}$. Die kleinste Größe $\Omega = 3$ stellt dabei das günstigste System dar. Für den Vergleich mit einem autonomen System greifen wir auf unser Resultat aus Abschnitt 3.3 zurück, die minimale Entropieproduktion pro Periode für ein allgemeines autonomes Netzwerk bestehend aus Ω Zuständen. Für die kleinste Systemgröße $\Omega = 3$ liegen die Kosten ΔS_{driv} für beliebige \mathcal{R} stets unter ΔS_{aut} . Bei Erhöhung der Systemgröße nehmen für autonome Systeme – im Gegensatz zu unserem periodisch getriebenen System – die minimalen Kosten ΔS ab. Für $\Omega > 3$ und bei kleinen Kohärenzen schneidet das autonome System zunächst besser ab als das getriebene System. Beim Überschreiten einer gewissen Kohärenz sind jedoch die Kosten des periodisch getriebenen Systems unterhalb derer des autonomen Systems. Das hängt damit zusammen, dass ΔS_{driv} lediglich logarithmisch mit \mathcal{R} skaliert und das autonome System nach oben beschränkt ist durch $\mathcal{R} = \cot(\pi/\Omega)$ und bei diesem Wert die Kosten ΔS_{aut} divergieren.

4.2.4 Mögliche Periodendauern für unbeschränkte subharmonische Oszillationen

Für das spezifische Modell aus dem vorherigen Unterabschnitt besitzt die Oszillation mit divergierender Kohärenz eine Periodizität von $\tau_{\text{osc}} = (\Omega - 1)\tau$. Hier zeigen wir, dass durch einfache Modifikationen des Protokolls weitere mögliche Periodendauern $\tau_{\text{osc}} = m\tau$ sind, wobei $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$. Die Anzahl möglicher Periodendauern steigt somit linear mit der Systemgröße Ω .

Die Konstruktion dieser modifizierten Protokolle wird an dem Beispielsystem mit $\Omega = 5$ Zuständen diskutiert. Dessen Standardprotokoll ist in Abbildung 4.5 (a) dargestellt und besitzt die Charakteristik, dass sich der ausgezeichnete Übergang mit der Stärke k von Protokollschritt zu Protokollschritt im Uhrzeigersinn bewegt. In dem Limes (4.8) führt dies auf die Periode $\tau_{\text{osc}} = (\Omega - 1)\tau = 4\tau$. In der ν -ten Modifikation dieses Protokolls wird der ausgezeichnete Übergang bei den ersten ν Protokollwechseln zunächst jeweils um eine Position gegen den Uhrzeigersinn rotiert. Bei dem nächsten Protokollschrittwechsel bewegt sich der dominante Übergang um $\nu + 1$ Positionen im Uhrzeigersinn, sodass die Übergangsrates von Zustand Ω nach Zustand 1 nun k beträgt. In den restlichen darauffolgenden Protokollwechseln springt die Rate k jeweils um eine Position im Uhrzeigersinn. Für $\Omega = 5$ zeigt Abbildung 4.5 (b) den Fall $\nu = 1$ und Abbildung 4.5 (c) $\nu = 2$. In der rechten Spalte sind die zugehörigen Korrelationsfunktionen abgebildet, die zeigen, dass die ν -te Modifikation in dem Limes (4.8) subharmonisch mit der Periode $\tau_{\text{osc}} = (\Omega - 1 - \nu)\tau$ oszilliert.

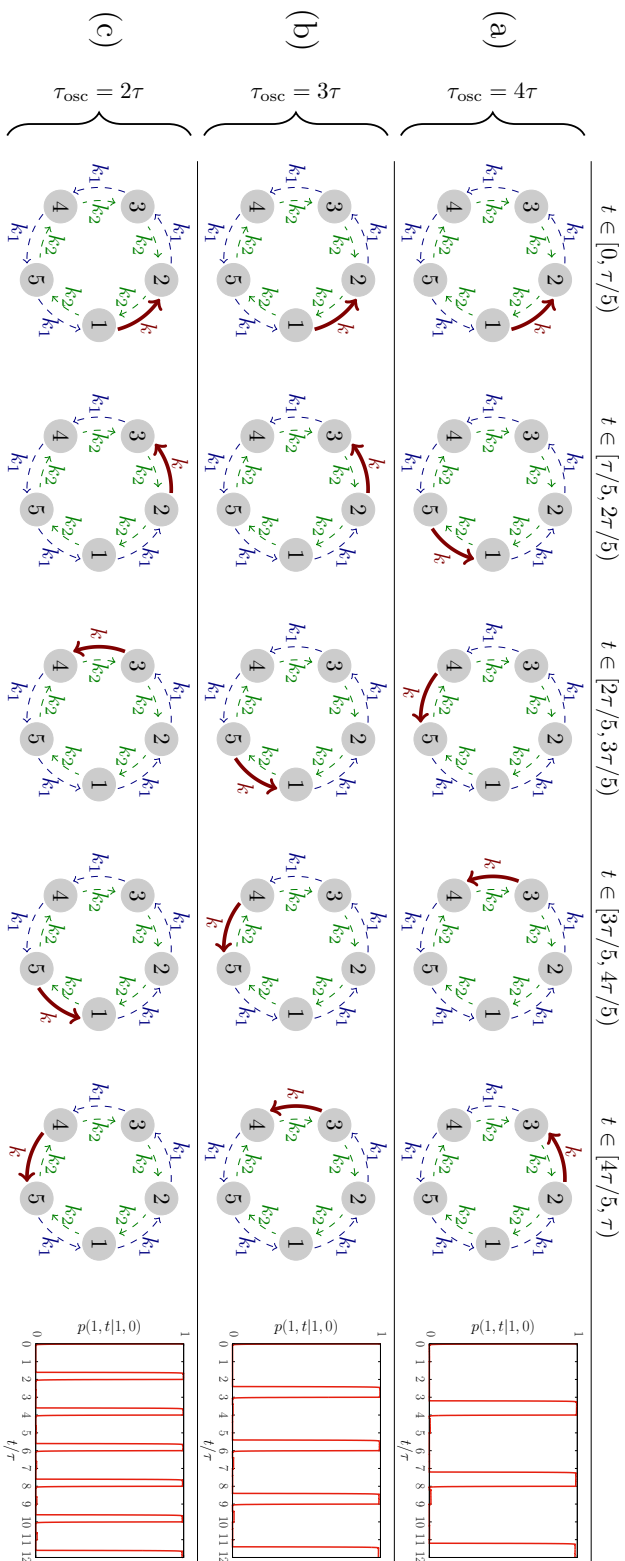


Abbildung 4.5: Beschreibung dreier verschiedener zeitabhängiger Protokolle für $\Omega = 5$ Zustände. (a) zeigt das in Abschnitt 4.2.2 eingeführte Standardprotokoll. In (b) und in (c) werden Varianten dieses Protokolls eingeführt. Jeweils in der rechten Spalte ist die zugehörige Korrelationsfunktion $p(1, t|1, 0)$, also die Wahrscheinlichkeit dafür das System in Zustand 1 vorzufinden unter der Bedingung, dass das System zur Zeit $t = 0$ ebenfalls in Zustand 1 war, abgebildet. Die Parameter für diese Abbildungen sind $k = 100$, $c = 10^6$, $\tau = 1$ und erfüllen damit die Zeitskalenseparation (4.8). Damit betragen für die Protokolle (a), (b) und (c) die Periodendauern $\tau_{\text{osc}} = 4\tau$, $\tau_{\text{osc}} = 3\tau$ und $\tau_{\text{osc}} = 2\tau$.

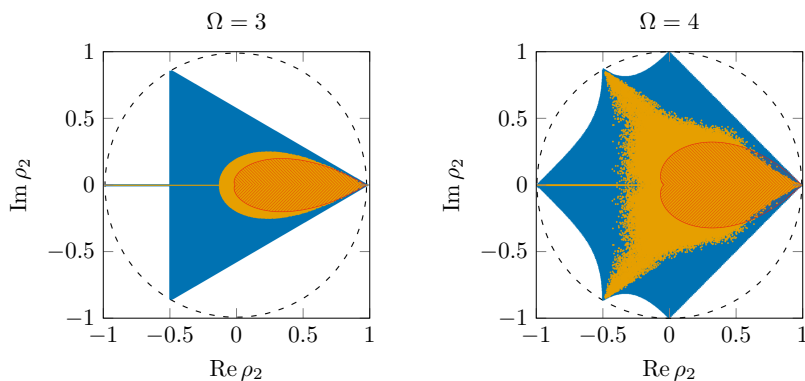


Abbildung 4.6: Region der möglichen Eigenwerte ρ_2 für Matrixgrößen $\Omega = 3$ und $\Omega = 4$. Die blaue Region stellt die Einschränkung dar, welche sich aus der Eigenschaft ergibt, dass \mathcal{M} eine stochastische Matrix ist. Die orangen Punkte stellen die ersten nichttrivialen Eigenwerte ρ_2 von zufällig gezogenen stochastischen Matrizen dar, welche zusätzlich die Einschränkung durch Gleichung (4.10) erfüllen. In der kleinen rot schraffierten Region leben Eigenwerte ρ_2 für die $\mathcal{R} \leq \cot(\pi/\Omega)$ gilt.

4.2.4.1 Generische Beschränkung

Wir diskutieren nun, ob die Limitation der möglichen Periodendauern auf $\tau_{\text{osc}} = m\tau$ mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$ bei einer divergenten Kohärenz modellspezifisch ist oder ob dies eine generische Eigenschaft periodisch getriebener Systeme darstellt. Dazu betrachten wir die mathematischen Eigenschaften der Fundamentalmatrix $\mathcal{M} = \Phi(\tau)$ in Gleichung (4.1) und deren Implikationen auf die erlaubte Domäne des Eigenwerts ρ_2 .

Zum Einen ist die Matrix $\mathcal{M} \in \mathbb{R}^{\Omega \times \Omega}$ eine stochastische Matrix, demzufolge alle Matrixelemente, welche eine Wahrscheinlichkeit darstellen, nichtnegativ sind und die akkumulierte Wahrscheinlichkeit über eine Spalte den Wert 1 ergibt. Dimitriev und Dynkin [123–125] haben die Region des komplexen Eigenwertraums ρ_2 berechnet, innerhalb derer solch eine stochastische Matrix Eigenwerte besitzen kann. In Abbildung 4.6 sind diese Gebilde für die Matrixgrößen $\Omega = 3$ und $\Omega = 4$ in blau dargestellt. Im Speziellen zeigt sich, dass auf dem Einheitskreis die Lösungen $\rho_2 = \exp(2\pi ip/q)$ mit $q \in \{1, 2, \dots, \Omega\}$ und $p \in \{0, 1, \dots, q\}$ für stochastische Matrizen existieren. Diese Eigenwerte korrespondieren zu unbeschränkten subharmonischen Oszillationen mit den Periodendauern $\tau_{\text{osc}} = \tau \cdot q/p$.

Zum Anderen ist die Floquet-Matrix \mathcal{M} , welche den zeitdiskreten Propagator darstellt, eine einbettbare Matrix [126, 127], i. e. es existiert mindestens eine zeitkontinuier-

liche Generatormatrix $\mathcal{L}(t)$, mithilfe derer sich über Gleichung (4.1) \mathcal{M} reproduzieren lässt. Eine Bedingung für diese Forderung ist

$$0 \leq \det \mathcal{M} \leq \prod_{i=1}^{\Omega} M_{ii}, \quad (4.10)$$

diese ist notwendig aber nicht hinreichend [128]. Um den Einfluss der notwendigen Bedingung (4.10) zu untersuchen generieren wir stochastische Matrizen, berechnen deren Eigenwerte ρ_2 und überprüfen die notwendige Bedingung. In Abbildung 4.6 sind diejenigen Eigenwerte, kompatibel mit Gleichung (4.10), für $\Omega = 3$ und $\Omega = 4$ in orange eingetragen. Es zeigt sich, dass der erlaubte Eigenwertbereich kleiner ist als der Eigenwertbereich für stochastische Matrizen. Schauen wir im Detail wieder auf den Rand des Einheitskreises, so existieren potentiell einbettbare Matrizen \mathcal{M} mit den Eigenwerte $\rho_2 = \exp(2\pi i/m)$ mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$. Dieses Verhalten haben wir bis zu der Matrixgröße $\Omega = 6$ überprüft. Dass zu diesen Eigenwerten tatsächlich einbettbare Fundamentalmatrizen existieren, haben wir bereits mit unseren Modellen aus den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.4 bewiesen. Diese numerischen Untersuchungen beweisen nicht, aber suggerieren, dass für allgemeine periodisch getriebene stochastische System mit Ω Zuständen unbeschränkte subharmonische Oszillationen bei einer Periodendauer von $\tau_{\text{osc}} = m\tau$, mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$, auftreten können.

Ein autonomes System besitzt einen zeitunabhängigen kontinuierlichen Markovgenerator \mathcal{L} . Der zeitkontinuierliche Prozess lässt sich ebenfalls auf einen zeitdiskreten Prozess, welcher den Propagator $\mathcal{M} = \exp(\mathcal{L}s)$, mit einer beliebigen Zeit s , abbilden. Der zweite Eigenwerte ρ_2 dieser Matrix \mathcal{M} für autonome Systeme unterliegt wiederum der Restriktion $\mathcal{R} \leq \cot(\pi/\Omega)$ (cf. Abschnitt 3.2). Das in der Abbildung 4.6 rot schraffierte Gebiet erfüllt diese Einschränkung.

4.3 SUBHARMONISCHE OSZILLATIONEN UND IHRE MINIMALEN KOSTEN

Das eingeführte periodisch getriebene System des vorherigen Abschnitts zeigte uns, dass subharmonische Oszillationen mit einer beliebigen Kohärenz möglich sind. Deren „Preis“ ΔS wächst allerdings logarithmisch mit der Kohärenz \mathcal{R} . Es gibt jedoch noch einige unbeantwortete Fragen bezüglich der Thermodynamik in subharmonisch oszillierenden periodisch getriebenen Systeme: Ist allgemein für eine divergierende Anzahl kohärenter Oszillationen das notwendige Kriterium die Divergenz der Entropieproduktion, wie auch in den Modellen aus Abschnitt 4.2? Wie sehen die optimalen Protokolle aus, die für eine vorgegebene Kohärenz der Oszillationen die dissipierte Energie minimieren? Und was ist der exakte Wert dieses minimal erforderlichen Energiebudgets?

Um diesen Problemstellungen näher zu kommen, führen wir nun ein weiteres periodisch getriebenes Modell ein, welches auf eine minimale Energiedissipation getrimmt wird. Die Inspiration für dieses Modell stammt von der Brownschen Uhr aus Referenz [74]. In dieser Uhr verschwindet das Produkt aus Entropieproduktion und Unsicherheit eines Stromes, gemessen an dessen relativer Varianz. Dieses Prinzip eines dissipationslosen und zugleich präzisen Stromes erweckt die Hoffnung ein periodisch getriebenes System zu finden, welches kohärent subharmonisch oszilliert und dabei verschwindende thermodynamische Kosten verursacht.

4.3.1 Modell: Ein Doppelmuldenpotential

Wir betrachten einen Ring bestehen aus $\Omega = 2N$ diskreten Zuständen, skizziert in Abbildung 4.7. Die Zustände werden durchnummeriert von $i = 0, 1, \dots, 2N - 1$ und wir teilen den Zustandsraum in zwei Untermengen $A \equiv \{0, \dots, N - 1\}$ und $B \equiv \{N, \dots, 2N - 1\}$ ein. Es herrsche eine Markovsche Dynamik und periodisches externes Treiben verursacht zeitperiodische Übergangsraten. Zwischen Nachbarszuständen auf dem Ring parametrisieren wir diese mit

$$w_{i,i\pm 1}(t) \equiv \exp [E_i(t) - B_{i,i\pm 1}(t)], \quad (4.11)$$

mit der Energie $E_i(t)$ des Zustands i und der symmetrischen Energiebarriere $B_{i,i\pm 1}(t) = B_{i\pm 1,i}(t)$ zwischen den beiden Zuständen i und $i \pm 1$. Die restlichen Übergangsraten zwischen nicht benachbarten Zustände werden auf Null festgelegt. Wir diskutieren zunächst die Form der initialen Energien $E_i(t = 0) \equiv E_i^0$ und Barrieren $B_{i-1,i}(t = 0) \equiv B_{i-1,i}^0$ und daraufhin deren zeitperiodisches Verhalten.

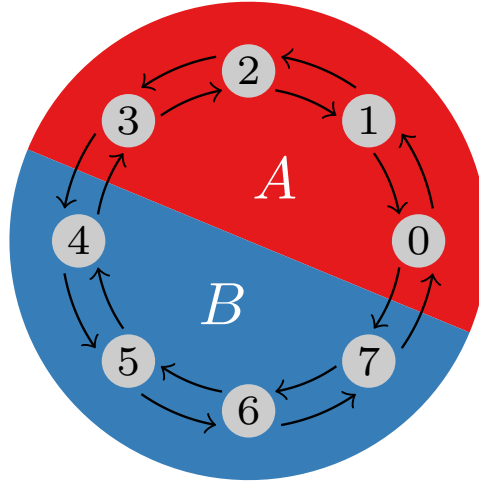


Abbildung 4.7: Modellsystem mit $\Omega = 2N$ (hier $N = 4$) diskreten Zuständen auf einem Ring. Für die Beschreibung der Übergangsraten und der Berechnung der Dynamik wird der Zustandsraum in die beiden Untermengen $A \equiv \{0, \dots, N-1\}$ und $B \equiv \{N, \dots, 2N-1\}$ eingeteilt.

Die diskrete Energielandschaft E_i^0 auf dem Halbraum $i \in A$ nimmt die Form einer Mulde an, welche wir später genauer quantifizieren. Für gegebene Energien auf A wählen wir die Energien auf der Untermenge B gemäß der Translationssymmetrie

$$E_{i+N}^0 = E_i^0 \quad \text{für } i \in \{0, \dots, N-1\}. \quad (4.12)$$

Über den gesamten Ring hinweg ergibt sich damit ein Doppelmuldenpotential. Für die Energiebarrieren wählen wir

$$B_{i-1,i}^0 = \begin{cases} \infty & \text{für } i \in \{0, N\} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.13)$$

Mit den beiden divergenten Barrieren werden Übergänge zwischen den Untermengen A und B unterdrückt. Die Barrieren besitzen die gleiche Translationssymmetrie wie die Energien, womit auch für die Übergangsraten $w_{i,j}^0 = w_{i+N,j+N}^0$ gilt.

Das zeitperiodische Protokoll mit der Periodendauer τ ist folgendermaßen definiert: Während des Zeitintervalls $t \in [0, \tau/N)$ werden die Energien und Barrieren konstant bei ihren initialen ($t = 0$) Werten festgehalten. Zum Zeitpunkt $t = \tau/N$ findet ein nichtstetiger Wechsel statt. In Abbildung 4.7 werden alle Energien um eine Zustandsposition gegen den Uhrzeigersinn gedreht und alle Energiebarrieren werden um eine Verbindung gegen den Uhrzeigersinn gedreht, i. e. $E_i(t/\tau + \epsilon) = E_{i-1}(t/\tau -$

ϵ) und $B_{i-1,i}(t/\tau + \epsilon) = E_{i-2,i-1}(t/\tau - \epsilon)$, wobei $\epsilon \gtrsim 0$. Diese neuen Übergangsraten werden wieder konstant gehalten in dem zweiten Protokollintervall $t \in [\tau/N, 2\tau/N)$. Durch Reiteration dieser Prozedur erreichen zur Zeit $t = \tau$ alle Energien und Barrieren wieder ihre initialen Werte und eine volle Periode des periodischen Treibens ist vollendet, i. e. $w_{ij}(t + \tau) = w_{ij}(t)$.

Um die Dynamik dieses getriebenen Systems zu beschreiben, bietet es sich an, die starren Untermengen A und B in ein mitgeführtes Bezugssystem A^t und B^t überzuführen. Innerhalb des ersten Zeitintervalls $t \in [0, \tau/N)$ definieren wir $A^t \equiv A$ und $B^t \equiv B$. Zur Zeit $t = \tau/N$ vollführen die Untermengen A^t und B^t eine Rotationsbewegung um eine Position gegen den Uhrzeigersinn in Abbildung 4.7 – wie auch das externe Protokoll –, sodass in dem zweiten Zeitintervall $t \in [\tau/N, 2\tau/N)$ $A^t = \{1, \dots, N\}$ und $B^t = \{N + 1, \dots, 2N - 1, 0\}$ gilt. Nach Vollendung des N -ten Zeitintervalls, bei $t = \tau$, findet eine Vertauschung der beiden Untermengen relativ zu deren initialen Ausgangssituation statt, i. e. $A^\tau = B^0$ und $B^\tau = A^0$. Genereller,

$$A^{m\tau} = \begin{cases} A^0 & \text{für } m \text{ gerade,} \\ B^0 & \text{für } m \text{ ungerade} \end{cases} \quad \text{und} \quad B^{m\tau} = \begin{cases} B^0 & \text{für } m \text{ gerade,} \\ A^0 & \text{für } m \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (4.14)$$

Die Periode des mitgeführten Bezugssystems beträgt das Doppelte der Periode des externen Protokolls.

Die Generierung einer subharmonischen Bewegung basiert auf folgendem Prinzip: Wir nehmen an, das Teilchen befinde sich zur Zeit $t = 0$ innerhalb einer der beiden Energiemulden. Durch das Treiben werden die Mulden stückweise rotiert. Verlässt das Teilchen seine initiale Mulde, beziehungsweise den zugeordneten mitgeführten Zustandsraum, nicht, dann entspricht dies einer subharmonischen Oszillation mit der Periodendauer $\tau_{\text{osc}} = 2\tau$.

Wir notieren mit $P_{A^{t_n}}(t_n)$ die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zum Zeitpunkt des n -ten Protokollwechsels $t_n \equiv n \cdot \tau/N$ in dem mitgeführten Zustandsraum A^{t_n} vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich ausdrücken durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten unmittelbar vor der Zeit t_n bei $t_n - \epsilon$:

$$P_{A^{t_n}}(t_n) = P_{A^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon) \left[1 - p_{\circlearrowleft(A^{t_n-\epsilon})|A^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon) \right] + P_{B^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon) p_{\circlearrowleft(B^{t_n-\epsilon})|B^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon) \quad (4.15)$$

Es ist dabei $p_{\circlearrowleft(A^{t_n-\epsilon})|A^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon)$ die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in dem Zustand $\circlearrowleft(A^{t_n-\epsilon})$ vorzufinden, gegeben das Teilchen befindet sich in dem Unterraum $A^{t_n-\epsilon}$. Mit der Notation $\circlearrowleft(A^{t_n-\epsilon})$ bezeichnen wir einen der beiden Randzustände der Menge $A^{t_n-\epsilon}$, und zwar denjenigen auf den man sich bei einer Drehung im Uhrzeigersinn innerhalb der Menge zubewegt. Zum Beispiel ist $\circlearrowleft(A^{t_1-\epsilon}) = \circlearrowleft(A^{t_0}) = 0$. Diese Randzustände zeichnen sich dadurch aus, dass sie zu den Zeiten t_n ihre Zugehörigkeiten zu einer der beiden Untermengen wechseln. Damit beschreibt der erste Term

in Gleichung (4.15) die Wahrscheinlichkeit unmittelbar vor dem Protokollwechsel in denjenigen Zuständen von $A^{t_n-\epsilon}$ zu sein, die bei t_n in A^{t_n} sind. Der zweite Term beinhaltet die Wahrscheinlichkeit bei $t = t_n - \epsilon$ in dem einen Zustand von $B^{t_n-\epsilon}$ zu sein, der zur Zeit t_n zu A^{t_n} gehört.

Während sich die Raten nicht verändern sind die beiden Mulden durch die Barrieren (4.13) separiert und die Wahrscheinlichkeit $P_{A^{t_n}}(t) = \text{konst.}$ für $t \in [t_n, t_{n+1})$. Wir schreiben daher für Terme der Form $P_{A^{t_n-\epsilon}}(t_n - \epsilon) = P_{A^{t_{n-1}}}(t_{n-1})$. Wir nehmen nun an, dass die Periodendauer des externen Treibens langsam ist, sodass wir annehmen können, dass die Dauer τ/N eines Protokollintervalls hinreichend groß ist, damit die isolierten Unterräume A^t und B^t equilibriert sind. Untereinander können A^t und B^t während dieser Zeit aufgrund der infiniten Barrieren nicht equilibrieren. Damit lässt sich die bedingte Wahrscheinlichkeit über die Gibbssche Wahrscheinlichkeit (2.6) schreiben als

$$p_{\circlearrowleft(A^{t_n-\epsilon})|A^{t_n-\epsilon}} = p_{\circlearrowleft(B^{t_n-\epsilon})|B^{t_n-\epsilon}} = \frac{e^{-E_0^0}}{Z}, \quad (4.16)$$

mit der Zustandssumme $Z \equiv \sum_{i=0}^{N-1} e^{-E_i^0}$. Aus Gleichung (4.15) lassen sich somit für die Wahrscheinlichkeiten der mitgeführten Zustandsräume die iterativen Abbildungen

$$P_{A^{t_n}}(t_n) = P_{A^{t_{n-1}}}(t_{n-1}) \left(1 - \frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right) + P_{B^{t_{n-1}}}(t_{n-1}) \frac{e^{-E_0^0}}{Z}, \quad (4.17)$$

$$P_{B^{t_n}}(t_n) = P_{B^{t_{n-1}}}(t_{n-1}) \left(1 - \frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right) + P_{A^{t_{n-1}}}(t_{n-1}) \frac{e^{-E_0^0}}{Z} \quad (4.18)$$

aufstellen. Für die iterative Gleichung (4.18) lautet die geschlossenen Lösungen

$$P_{A^{t_n}}(t_n) = \frac{1}{2} + \left(1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right)^n \left(P_{A^0}(0) - \frac{1}{2}\right), \quad (4.19)$$

$$P_{B^{t_n}}(t_n) = \frac{1}{2} - \left(1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right)^n \left(P_{A^0}(0) - \frac{1}{2}\right). \quad (4.20)$$

Als nächstes sind wir an der stroboskopischen Abbildung von Periode zu Periode für die feste Untermenge A^0 interessiert. Unter Berücksichtigung der Eigenschaft (4.14) finden wir

$$P_{A^0}(m\tau) = \frac{1}{2} + s \left(1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right)^{mN} \left(P_{A^0} - \frac{1}{2}\right) \quad \text{mit } s = \begin{cases} -1 & , m \text{ gerade} \\ +1 & , m \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (4.21)$$

Ist die Gibbssche Wahrscheinlichkeit $\exp(-E_0^0)/Z < 1/2$ dann alterniert die Korrelationsfunktion (4.21) um den Wert $1/2$ (die Periode der Oszillation beträgt also

$\tau_{\text{osc}} = 2\tau$) und die Abweichung von $1/2$ wird von Periode zu Periode kontrahiert. Wir können die Lebensdauer dieser Kontraktion identifizieren durch

$$\left[1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right]^{mN} = e^{-m\frac{\tau}{\tau_{\text{dec}}}} \Leftrightarrow \tau_{\text{dec}} = \frac{-\tau}{N \ln\left(1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right)}. \quad (4.22)$$

Die Güte \mathcal{R} dieser zwei-periodischen Oszillationen beträgt

$$\mathcal{R} = \frac{2\pi\tau_{\text{dec}}}{\tau_{\text{osc}}} = \frac{-\pi}{N \ln\left(1 - 2\frac{e^{-E_0^0}}{Z}\right)}. \quad (4.23)$$

Die Kohärenz der Oszillationen hängt in diesem Modell ausschließlich von der Wahl der Energieniveaus E_i^0 für $i \in \{0, 1, \dots, N-1\}$ ab, welche die Nebenbedingung $\exp(-E_0^0)/Z < 1/2$ erfüllen müssen damit das System überhaupt subharmonisch oszilliert, i. e. $\mathcal{R} > 0$ ist.

Über die Kohärenz hinaus sind außerdem die thermodynamischen Kosten dieses Modells von Interesse. Die ensemble- und zeitgemittelte Entropieproduktionsrate σ lässt sich im periodisch stationären Zustand nach Gleichung (2.68) als die dissipierte Wärme oder die extern in das System eingebrachte Arbeit identifizieren. Die Verwendung von Letzterem liefert die Entropieproduktionsrate

$$\begin{aligned} \sigma &\stackrel{(2.68)}{=} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left\langle \frac{d}{dt} W^{\text{ext}}(\lambda^t) \right\rangle \\ &\stackrel{(2.27)}{=} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{j=0}^{2N-1} \underbrace{\langle \delta_{i(t),j} \rangle}_{=p_j^{\text{pss}}(t)} \partial_t E_j(t) \quad , \text{ mit } \partial_t E_j(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \delta(t - t_k) (E_{j-1}(t) - E_j(t)) \\ &= \frac{N}{\tau} \sum_{j=0}^{N-1} (E_{j-1}^0 - E_j^0) \frac{e^{-E_j^0}}{Z}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Bezogen auf die Dauer einer Oszillation des Systems $\tau_{\text{osc}} = 2\tau$ betragen die thermodynamischen Kosten

$$\Delta S \equiv \sigma \tau_{\text{osc}} = 2N \sum_{i=0}^{N-1} (E_{i-1}^0 - E_i^0) \frac{e^{-E_i^0}}{Z}. \quad (4.25)$$

4.3.2 Optimales Protokoll

Die analytischen Ausdrücken (4.23) und (4.25) für die Kohärenz \mathcal{R} und Entropie ΔS hängen beide von der Potentiallandschaft $\{E_j^0\}$ für $j = 0, 1, \dots, N-1$ ab. Für eine

vorgegebene Systemgröße $\Omega = 2N$ und einer vorgegebenen Kohärenz wollen wir nun die Potentiallandschaft finden, welche die energetischen Kosten ΔS minimiert. Die Nebenbedingung $\mathcal{R} = \text{konst.}$ lässt sich hier direkt durch die Invertierung von Gleichung (4.23) nach E_0^0 implementieren:

$$E_0^0 = \ln \left[\frac{\coth\left(\frac{\pi}{2N\mathcal{R}}\right)}{Z_{i>0}} \right], \quad \text{mit } Z_{i>0} \equiv \sum_{i=1}^N e^{-E_i^0}. \quad (4.26)$$

Mit dem Einsetzen von Gleichung (4.26) in $\Delta S(\{E_j^0\})$ (4.25) hängt die Kostenfunktion ΔS von den $N - 1$ Kontrollparametern $E_1^0, E_2^0, \dots, E_{N-1}^0$ ab. Eine Reduktion des Kontrollparameterraums um eine weitere Dimension geschieht durch die Wahl $E_{N-1}^0 \equiv 0$, womit lediglich die absolute Energieskala festgelegt wird. Die optimalen $N - 2$ verbleibenden Energien E_j , welche die Entropie minimieren bestimmen wir mittels Numerik.

In Abbildung 4.8 sind die numerisch bestimmten optimalen Energien E_j^0 zum Zeitpunkt $t = 0$ für verschiedene Anzahlen an Zuständen N und für die Kohärenzen $\mathcal{R} \in \{10, 10^3, 10^5, 10^7\}$ dargestellt. Wie bereits diskutiert beschreibt das optimale Energieprofil über den gesamten Ring gesehen eine Doppelmulde. Betrachten wir Profile bei verschiedenen Systemgrößen N und einer festen Kohärenz \mathcal{R} , so zeigt sich mit der Erhöhung von N eine zunehmende Symmetrisierung. Im Limes $N \rightarrow \infty$ wird das Potential spiegelsymmetrisch um den Zustand $j = (N - 1)/2$. Bei einer größer werdenden Kohärenz \mathcal{R} wird die Energiemulde tiefer und breiter.

Diskutieren wir nun die zu den optimalen Energieprofilen zugeordneten thermodynamischen Kosten ΔS . In Abbildung 4.9 sind die numerisch optimierten Entropien ΔS bei festem \mathcal{R} gegen die Systemgröße N aufgetragen. Durch einen Fit an die numerischen Daten zeigt sich das funktionale Verhalten

$$\Delta S|_{\mathcal{R}}(N) = \frac{a\mathcal{R}}{N}. \quad (4.27)$$

Die Entropie ist somit von der Ordnung $\mathcal{O}(1/N)$ und verschwindet in dem Limes $N \rightarrow \infty$. Das ist das Hauptresultat dieses Abschnittes: ein periodisch getriebenes System mit einer beliebigen Präzision \mathcal{R} seiner subharmonischen Oszillationen kann verschwindende Entropieproduktion ΔS aufweisen. Dieses Resultat wird in Abschnitt 4.3.3 analytisch bewiesen.

Wie skalieren die minimalen thermodynamischen Kosten ΔS dieses Modells bei einer festen endlichen Systemgröße N mit der Kohärenz \mathcal{R} ? Betrachten wir Abbildung 4.10 (a) und (b) so zeigt sich, dass ΔS lediglich sublogarithmisch mit \mathcal{R} wächst und vermutlich kein Grenzwert $\lim_{\mathcal{R} \rightarrow \infty} \Delta S$ bei festem N existiert. Verglichen mit dem zeitabhängigen Protokoll aus Abschnitt 4.2, dessen ΔS - \mathcal{R} -Verhalten in Abbildung (4.4) dargestellt ist, sind die entropischen Kosten in diesem Modell wesentlich geringer.

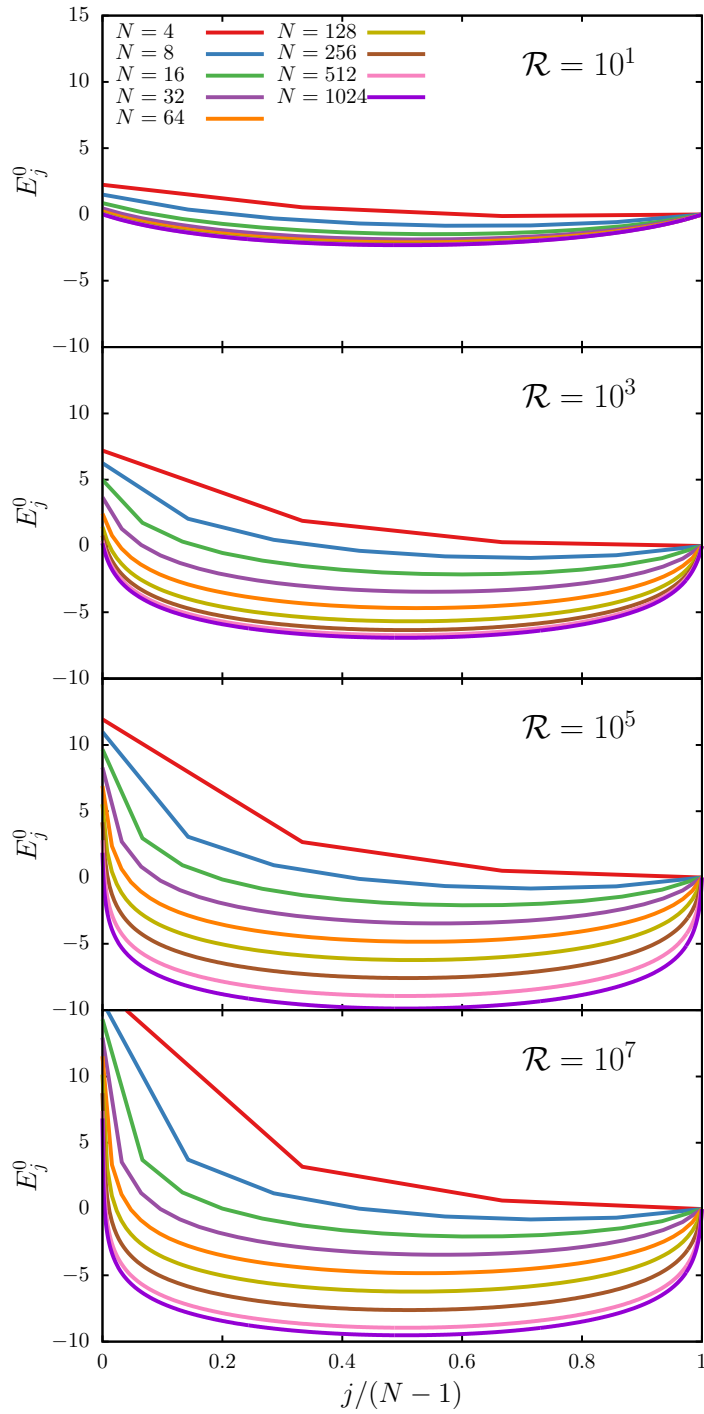


Abbildung 4.8: Optimierte Energielandschaft E_j^0 , für die sich bei fester Kohärenz der Oszillation \mathcal{R} die minimale Entropie pro Oszillation ergibt. Gezeigt ist nur eine der beiden Energiemulden zum Zeitpunkt $t = 0$ mit den diskreten Zuständen $j = 0, 1, \dots, N - 1$ bei verschiedenen Systemgrößen N .

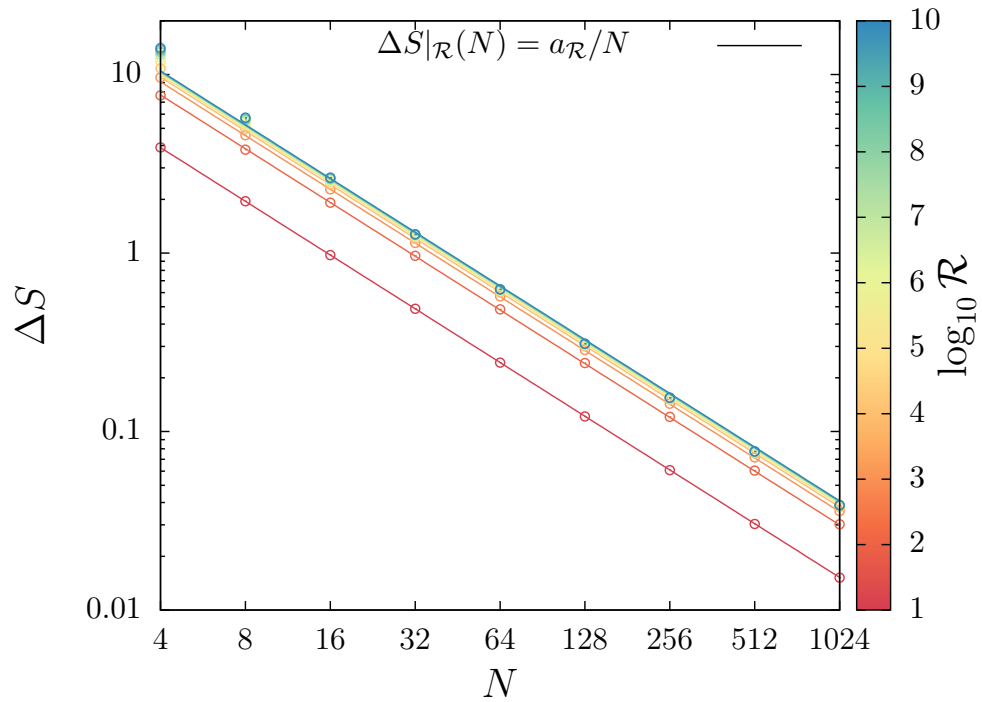


Abbildung 4.9: Numerisch minimierte Entropie pro Oszillationsperiode ΔS bei verschiedenen festgehaltenen Kohärenzen \mathcal{R} aufgetragen gegen die Systemgröße N . Die Funktionen $\Delta S(N)|_{\mathcal{R}} = a_{\mathcal{R}}/N$ sind Fitfunktionen an die numerischen Daten.

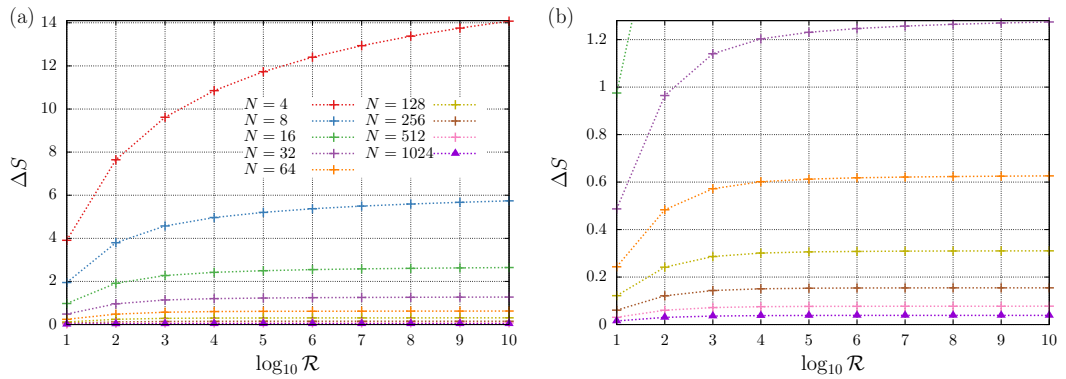


Abbildung 4.10: (a) zeigt die numerisch bestimmten minimalen thermodynamischen Kosten ΔS bei fester Anzahl an Zuständen N über neun Größenordnungen der Kohärenz \mathcal{R} hinweg. (b) ist eine Vergrößerung eines Teilbereichs von (a).

4.3.3 Kontinuumsliches

Wenn die Anzahl an Zuständen auf dem Ring $\Omega = 2N$ groß ist, kann der Kontinuumsliches angewendet werden. Dazu nehmen wir an, die Positionen x_i der $2N$ Zustände seien äquidistant auf dem Ring, dessen Länge, beziehungsweise Umfang, L ist, verteilt. Der Abstand zwischen benachbarten Zuständen auf dem Ring beträgt damit $x_{i+1} - x_i \equiv \Delta x = L/(2N)$. Die räumlich kontinuierliche Energiefunktion $E(x, t = 0) \equiv E(x)$ sei eine stetige Funktion auf $x \in [0, L]$; an den Verbindungsstellen der beiden Energiemulden bei $x = 0$ und $x = L/2$ erlauben wir jedoch Diskontinuitäten.

Wir bilden nun für die diskrete Form der Entropie ΔS Gleichung (4.25) den Kontinuumsliches:

$$\begin{aligned}
\Delta S &\stackrel{(4.25)}{=} \frac{N}{Z} \sum_{i=0}^{N-1} (E_{i-1}^0 - E_i^0) e^{-E_i^0} \\
&= \frac{N}{Z} \left[(E_{N-1}^0 - E_0^0) e^{-E_0^0} + \sum_{i=1}^{N-1} \Delta x \frac{E_{i-1}^0 - E_i^0}{\Delta x} e^{-E_i^0} \right] \\
&\simeq \frac{N}{Z} \left[(E(L/2) - E(0)) e^{-E(0)} + \int_0^{L/2} dx \underbrace{(-E'(x)) e^{-E(x)}}_{=\partial_x e^{-E(x)}} \right] \\
&= \frac{N}{Z} \left[(E(L/2) - E(0)) e^{-E(0)} + e^{-E(L/2)} - e^{-E(0)} \right], \tag{4.28}
\end{aligned}$$

wobei in der zweiten Gleichheit zunächst die Unstetigkeit beim Zustand $i = 0$ isoliert wird. In der dritten Zeile wird der Kontinuumsliches angewendet, welcher für die Asymptotik $\Delta x \rightarrow 0$, beziehungsweise $N \rightarrow \infty$, gültig ist. Diese Asymptotik wird durch „ \simeq “ ausgedrückt. Die Entropie (4.28) verschwindet, wenn die beiden Randenergien einer einzelnen Mulde äquivalent sind, i. e. $E(0) = E(L/2)$, was nochmals die numerischen Resultate des vorigen Abschnitts untermauert. Durch die Bedingung $E(0) = E(L/2)$ wird auch die gesamte Energielandschaft $E(x) \forall x \in [0, L]$ stetig.

Die Zustandssumme Z lässt sich in dem Kontinuumsliches durch

$$\frac{Z}{N} = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} e^{-E_i^0}}{N} \simeq \frac{\int_0^{L/2} dx e^{-E(x)}}{L/2} \tag{4.29}$$

ausdrücken.

Betrachten wir nochmals die Anzahl kohärenter Oszillationen in der Form für das diskrete System

$$\mathcal{R} = \frac{-\pi}{\ln \left[1 - 2 \frac{e^{-E_0^0}}{Z} \right]^N}. \quad (4.30)$$

Der Kontinuumsimes des Nenners ist

$$\ln \left[1 - 2 \frac{e^{-E_0^0}}{Z} \right]^N \stackrel{(4.29)}{\simeq} \ln \left[1 - L \frac{e^{-E(0)}}{\int_0^{L/2} dx e^{-E(x)} \frac{1}{N}} \right]^N = -L \frac{e^{-E(0)}}{\int_0^{L/2} dx e^{-E(x)}}, \quad (4.31)$$

dabei wird in der zweiten Äquivalenz $\lim_{N \rightarrow \infty} (1 + x/N)^N = \exp x$ verwendet. Damit ist die Kohärenz

$$\mathcal{R} = \frac{\pi}{L} \frac{\int_0^{L/2} dx e^{-E(x)}}{e^{-E(0)}} \quad (4.32)$$

ein Funktional der kontinuierlichen Energie $E(x)$ und kann beliebige Werte $\mathcal{R} \in \mathbb{R}^+$ annehmen.

4.4 EIN STOCHASTISCHER DISKRETER ZEITKRISTALL

4.4.1 *Einleitung*

Neben biochemischen Oszillationen ist im Kontext von periodisch getriebenen Systemen der sogenannte diskrete Zeitkristall ein weiteres spannendes Phänomen. 2012 wurde zunächst das Konzept eines ordinären Zeitkristalles [129, 130] von Shapere und Wilczek vorgeschlagen [131, 132]. Demzufolge besitzt ein geschlossenes Gleichgewichtssystem mit einem zeitunabhängigen Hamilton-Operator eine zeitlich oszillierende Observable, wodurch die Zeittranslationssymmetrie spontan gebrochen wird. Der Name „Zeitkristall“ greift die Analogie zu einem gewöhnlichen Kristall auf, welcher die räumliche Translationsinvarianz durch die räumlich periodische Anordnung seiner Atome auf einer Gitterstruktur bricht. Kurze Zeit später wurde jedoch gezeigt, dass in einem geschlossenen Vielteilchen-Quantensystem mit kurzweitrreichender Wechselwirkung Zeitkristalle nicht existieren können [133, 134]. Jedoch wird über eine mögliche Realisierungen eines Zeitkristalls mittels langreichweitiger Wechselwirkung debattiert [135–141].

Der *diskrete* Zeitkristall ist eine Weiterentwicklung des anfänglichen Vorschlags von Shapere und Wilczek, bei dem eine andere Zeitsymmetrie gebrochen wird [142–146]. Es handelt sich dabei um ein quantales Nichtgleichgewichtssystem mit einem zeitperiodischen Hamilton-Operator, dessen *diskrete* Zeittranslationsinvarianz durch subharmonische Oszillationen, deren Periodendauer länger ist als die Periodendauer der Anregung, gebrochen wird. Ein solcher diskreter Zeitkristall befindet sich nicht in Kontakt mit einem Wärmebad und dissipiert somit auch keine Energie. Zur Vermeidung eines stationären Zustands mit unendlich hoher Temperatur, einem Zustand ohne zeitkristalline Ordnung, weisen diese Systeme typischerweise Lokalisierung und Unordnung auf [114, 143, 144]. Experimentell wurden diskrete Zeitkristalle bereits umgesetzt [147–152]. Die Kopplung eines diskreten Zeitkristalls an ein externes Reservoir kann die zeitkristalline Phase zerstören [153]. Jedoch besitzen offene Systeme in Kontakt mit einem externen Reservoir eine breitere Palette an Mechanismen, die einen diskreten Zeitkristall hervorrufen und nicht auf Lokalisierung und Unordnung basieren [154–161]. Streng genommen ist eine subharmonische Reaktion eines Systems auf ein periodisches Treiben kein neuartiges Phänomen, sondern schon länger bekannt [10]. Jedoch wurde die dissipierte Energie eines diskreten Zeitkristalls bislang nicht untersucht.

In Abschnitt 4.4.2 führen wir ein thermodynamisch konsistentes Modell für ein klassisches stochastisches Vielteilchensystem in Kontakt mit einem Wärmebad ein, welches einen Phasenübergang zu einem diskreten Zeitkristall besitzt. Die Beschreibung im Rahmen der stochastischen Thermodynamik erlaubt es uns, die dissipierte

Energie in Form von Entropieproduktion zu bestimmen. Der Mittelwert und die Fluktuationen dieser Observablen lässt sich dazu nutzen, den Phasenübergang zum diskreten Zeitkristall zu identifizieren.

Der in unserem Modell für die subharmonischen Oszillationen verantwortliche Mechanismus unterscheidet sich von den bisher vorgeschlagenen Mechanismen für offene Systeme. Wir betrachten ein Vielteilchen System, bestehend aus vielen isolierten Einheiten. Eine einzelne Einheit entspricht dem Modell aus Abschnitt 4.2 und führt subharmonische Oszillationen aus, welche ihre Kohärenz aufgrund thermischer Fluktuationen nach kurzer Zeit verloren haben. Zwischen den einzelnen Einheiten führen wir eine Wechselwirkung ein und zeigen, dass ab einer kritischen Kopplungsstärke die Oszillationen hinreichend stabilisiert werden, sodass im thermodynamischen Limes die Anzahl kohärenter Oszillationen divergiert, was eine Signatur eines diskreten Zeitkristalls ist.

Wir betrachten zwei Varietäten unseres Modells. Zum einen entdecken wir in Abschnitt 4.4.4 in dem vollständig vernetzten Modell ein Phänomen, welches wir als *subharmonische Synchronisation* bezeichnen. Die gewöhnliche Synchronisation ist ein fundamentales Phänomen in der Physik, bei dem gekoppelte Oszillatoren kollektiv oszillieren [162]. Bei der hier beobachteten subharmonischen Synchronisation führt das gekoppelte periodisch getriebene System kollektive subharmonische Oszillationen aus. Kürzlich wurde in einem deterministischen System ebenfalls eine subharmonische Synchronisierung entdeckt [163]. Unser Modell ist das erste stochastische Modell mit thermischen Fluktuationen, welches eine subharmonische Synchronisierung besitzt.

Zum anderen zeigt sich in der zweidimensionalen Version unseres Modells in Abschnitt 4.4.5 ein zunächst überraschendes Ergebnis. Darin gibt es keine subharmonische Synchronisierung zwischen den einzelnen Einheiten, ähnlich zu verwandten autonomen Modellen, die in zwei Dimensionen ebenfalls keine Synchronisierung zeigen [164, 165]. Nichtsdestotrotz zeigen wir, dass in unserem zweidimensionalen Modell eine diskret zeitkristalline Phase, charakterisiert durch eine divergierende Anzahl kohärenter Oszillationen, existiert. Der Einfluss dieses Befundes geht über das Feld der diskreten Zeitkristalle hinaus, da er zeigt, dass sich kohärente Oszillationen bilden können, selbst wenn keine Synchronisation stattfindet.

4.4.2 Modelldefinition

Unser Markovsches Vielteilchenmodell für einen diskreten Zeitkristall setzt sich aus N Untereinheiten zusammen, welche wiederum aus $\Omega \geq 3$ diskreten Zuständen, angeordnet auf einem Ring, aufgebaut sind. Der Zustand des Gesamtsystems ist

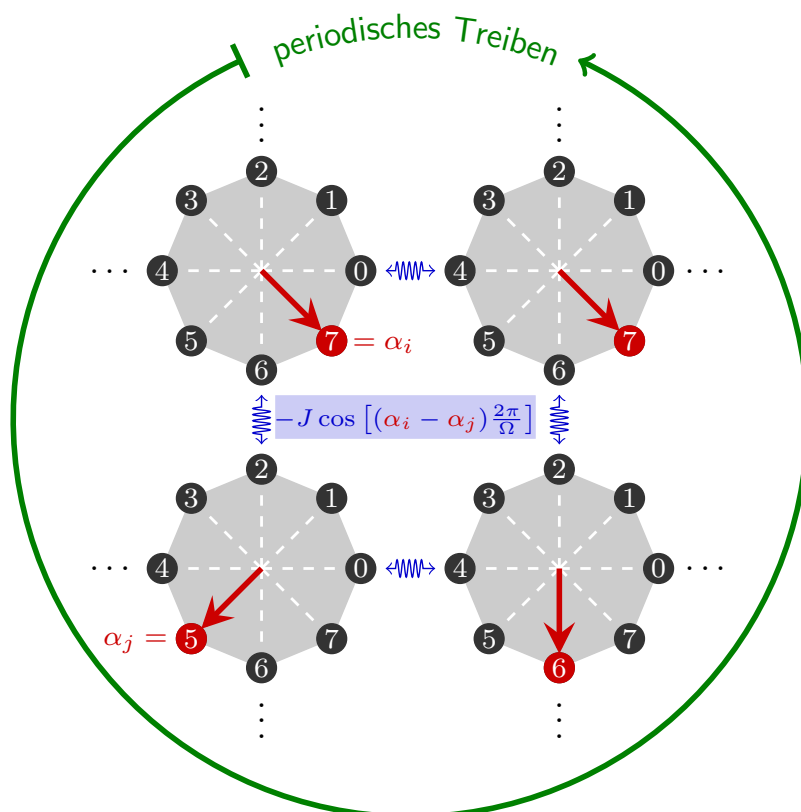


Abbildung 4.11: Skizze des zweidimensionalen Vielteilchenmodells eines diskreten Zeitkristalls. Das Gesamtsystem besteht aus N Einheiten auf einem $\sqrt{N} \times \sqrt{N}$ Gitter und die i -te Einheit befindet sich in α_i , einem der $\Omega = 8$ Zustände. Externes zeitperiodisches Treiben wirkt auf die N Einheiten und zusätzlich besteht zwischen benachbarten Einheiten i und j eine ferromagnetische Wechselwirkung $-J \cos[(\alpha_i - \alpha_j)2\pi/\Omega]$.

durch $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ festgelegt, wobei $\alpha_i \in \{0, 1, \dots, \Omega - 1\}$ angibt in welchem Zustand sich die i -te Einheit befindet. Abbildung 4.11 skizziert den Fall $\Omega = 8$ unseres Modells. In Analogie zu einem klassischen magnetischen System lässt sich eine Untereinheit auch als einen „Spin“ auffassen. Der diskrete Zustand α_i entspricht dann einem Spinvektor $\sigma_i \equiv (\cos(2\pi i/\Omega), \sin(2\pi i/\Omega))$. Auf jede einzelne Untereinheit wirkt ein externes zeitperiodisches Treiben mit der Periode τ und zwischen den Einheiten besteht eine „Spin“-Kopplung. Wir erlauben lediglich Übergänge, bei denen der Spin um eine Position flippt von Zustand $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N)$

nach $\alpha' = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j \pm 1, \dots, \alpha_N)$. Die Übergangsrates $w_{\alpha, \alpha'}$ dieser Übergänge parametrisieren wir in der Arrhenius-Form

$$w_{\alpha, \alpha'}(t) = ke^{E_\alpha(t) - B_{\alpha, \alpha'}(t)} \equiv \begin{cases} w_{\alpha_j}^+(t) & , \text{ für } \alpha' = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j + 1, \dots, \alpha_N) \\ w_{\alpha_j}^-(t) & , \text{ für } \alpha' = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j - 1, \dots, \alpha_N) \end{cases} \quad (4.33)$$

und berücksichtigen die oben genannten Einflüsse indem wir die Energie und Energiebarriere durch

$$E_\alpha(t) \equiv E_\alpha^{\text{driv}}(t) + E_\alpha^{\text{int}} \quad \text{und} \quad B_{\alpha, \alpha'}(t) \equiv B_{\alpha, \alpha'}^{\text{driv}}(t) + B_{\alpha, \alpha'}^{\text{int}} \quad (4.34)$$

in einen zeitabhängig getriebenen und einen Wechselwirkungsanteil separieren.

Das periodische Treiben auf jede einzelne Untereinheit soll dem bereits bekannten Protokoll aus Abschnitt 4.2.2 entsprechen. Dazu zerlegen wir den getriebenen Anteil der Gesamtenergie(barriere) in

$$E_\alpha^{\text{driv}}(t) \equiv \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i}^{\text{driv}}(t) \quad \text{und} \quad B_{\alpha, \alpha'}^{\text{driv}}(t) \equiv \sum_{i=1}^N B_{\alpha_i, \alpha'_i}^{\text{driv}}(t) \quad (4.35)$$

und wählen für die Energie(barriere)n der Untereinheiten die Zeitabhängigkeiten

$$E_{\alpha_i}^{\text{driv}}(t) = [\ln(c)/\Omega][(\alpha_i + \lfloor \Omega t / \tau \rfloor - 1) \bmod \Omega] \quad \text{und} \quad (4.36)$$

$$B_{\alpha_i, \alpha'_i}^{\text{driv}}(t) = \begin{cases} [\ln(c)/\Omega][\Omega - 1 + (\alpha_i + \lfloor \Omega t / \tau \rfloor) \bmod \Omega] & , \alpha'_i = (\alpha_i + 1) \bmod \Omega \\ E_{\alpha_i}^{\text{driv}}(t) & , \alpha_i = \alpha'_i \end{cases} \quad (4.37)$$

$\forall i = 1, 2, \dots, N$. Ohne Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten, i. e. $E_\alpha^{\text{int}} = B_{\alpha, \alpha'}^{\text{int}} = 0$, entspricht jede Untereinheit dem Standardmodell aus Abschnitt 4.2.2 und oszilliert subharmonisch. Im Limes $k \rightarrow \infty$, während $k \gg \Omega / \tau \gg k / c^{(\Omega-1)/\Omega}$, besäße die auftretende $(\Omega - 1)$ -periodische Oszillation eine divergierende Kohärenz. Wir wählen jedoch die endlichen Parameter $k = 40$, $c = 10^4$, $\tau = 1$ und $\Omega = 8$. Dafür beträgt die Anzahl kohärenter Oszillationen einer jeden Untereinheit $\mathcal{R} = 102.6$.

Das kollektive System wird durch die Hinzunahme einer zeitunabhängigen Wechselwirkung kohärenter. Die explizite Form des Potentials E_α^{int} wird in den folgenden beiden Absätzen für ein zweidimensionales und ein voll vernetztes Modell beschrieben. Die Energiebarrieren wählen wir gemäß

$$B_{\alpha, \alpha'}^{\text{int}} = \max [E_\alpha^{\text{int}}, E_{\alpha'}^{\text{int}}] , \quad (4.38)$$

womit die Spinflip-Raten

$$w_{\alpha_i}^+(t) = k \exp \left[-(E_{\alpha'}^{\text{int}} - E_\alpha^{\text{int}}) \Theta(E_{\alpha'}^{\text{int}} - E_\alpha^{\text{int}}) + E_{\alpha_i}^{\text{driv}}(t) - B_{\alpha_i, \alpha_{i+1}}^{\text{driv}}(t) \right] , \quad (4.39)$$

$$w_{\alpha_i}^-(t) = k \exp \left[-(E_{\alpha'}^{\text{int}} - E_\alpha^{\text{int}}) \Theta(E_{\alpha'}^{\text{int}} - E_\alpha^{\text{int}}) + E_{\alpha_i}^{\text{driv}}(t) - B_{\alpha_{i-1}, \alpha_i}^{\text{driv}}(t) \right] , \quad (4.40)$$

von der Energiedifferenz $E_{\alpha'}^{\text{int}} - E_{\alpha}^{\text{int}}$ der beteiligten Zustände abhängt. $\Theta(\bullet)$ ist hierin die Heaviside-Funktion.

4.4.2.1 Gitter in zwei Dimensionen

Für die erste Modellvariante, das *zweidimensionale Modell*, platzieren wir die N Spins auf einem zweidimensionalen quadratischen $\sqrt{N} \times \sqrt{N}$ Gitter mit periodischen Randbedingungen, wie in Abbildung 4.11 skizziert. Das Wechselwirkungspotential zwischen den Spins i und j beträgt $-J\sigma_i \cdot \sigma_j = -J \cos[(\alpha_i - \alpha_j)2\pi/\Omega]$, mit der Kopplungskonstante $J > 0$ besteht also eine ferromagnetische Spin-Spin-Kopplung. Eine Einheit i wechselwirkt nur mit seinen vier nächsten Nachbarn (NN) j . Das Potential des gesamten Systems beträgt

$$E_{\alpha}^{\text{int,I}} = -J \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \text{NN von } i} \sigma_i \cdot \sigma_j / 2 = -J \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \text{NN von } i} \cos \left[(\alpha_i - \alpha_j) \frac{2\pi}{\Omega} \right] / 2. \quad (4.41)$$

Der Faktor $1/2$ ist dem Umstand geschuldet, dass wir in Gleichung (4.41) jeden Link doppelt zählen. Für die Berechnung der Energiedifferenz bei einem Spinflip genügt es, die lokalen vier nächste-Nachbar-Wechselwirkungen des sich ändernden Spins j zu betrachten:

$$E_{\alpha'=(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j \pm 1, \dots, \alpha_N)}^{\text{int,I}} - E_{\alpha}^{\text{int,I}} = -J \sum_{i \in \text{NN von } j} \left\{ \cos \left[\frac{2\pi}{\Omega} (\alpha_j \pm 1 - \alpha_i) \right] - \cos \left[\frac{2\pi}{\Omega} (\alpha_j - \alpha_i) \right] \right\}. \quad (4.42)$$

4.4.2.2 Vollständig vernetztes System & Coarse-graining

Das zweite Modell ist das *vollständig vernetzte Modell*. Dabei wechselwirkt jeder Spin mit all den $N - 1$ anderen Spins. Das zeitunabhängige Potential

$$\begin{aligned} E_{\alpha}^{\text{int,II}} &= -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sigma_i \cdot \sigma_j \\ &= -\frac{J}{N} \left[\sum_{I=0}^{\Omega-1} \sum_{J>I} \sigma_I \sigma_J N_I N_J + \sum_{I=0}^{\Omega-1} \sigma_I \sigma_I \frac{(N_I - 1)N_I}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.43)$$

lässt sich dabei in der zweiten Äquivalenz auch durch die Besetzungszahlen $N_I \equiv \sum_{i=1}^N \delta_{\alpha_i, I} \in \{0, 1, \dots, N\}$ ausdrücken. Das ist möglich, da die topologische Information in dem vollständig vernetzten System keine Rolle mehr spielt. Der erste Term in Gleichung (4.43) beschreibt alle Kopplungen zwischen Spins unterschiedlicher Zustände $J \neq I$ mit der Entartung $N_I N_J$. Der zweite Term beschreibt die Energie von

gleichartigen Spins, wobei $\sum_{k=1}^{N_I} (N_I - k) = N_I(N_I - 1)/2$ die Anzahl an unterscheidbaren, gleichartigen Spinpaarungen ist. Der eingeführte globale Vorfaktor $1/N$ wird benötigt, damit die Energie extensiv in der Systemgröße ist.

Weil sich die Energie durch die Besetzungszahlen N_I beschreiben lässt kann die gesamte Dynamik mit einer vergrößerten Dynamik beschrieben werden. Dieses *coarse-graining* wurde in ähnlichen Systemen [166, 167] bereits angewandt und wird hier nochmals beschrieben. Es lassen sich mehrere Spinkonfigurationen $\{\alpha\}$ zu einem Mesozustand $N \equiv (N_0, N_1, \dots, N_{\Omega-1})$ zusammenfassen. Für dessen Besetzungswahrscheinlichkeit gilt $P_N = \sum_{\alpha \in N} p_\alpha$. Die Mikrozustandsmastergleichung lässt sich auf die Mesozustandsebene übertragen:

$$\sum_{\alpha \in N} \dot{p}_\alpha = \dot{P}_N = \sum_{\alpha \in N} \sum_{N'} \sum_{\alpha' \in N'} (w_{\alpha'\alpha}(t)p_{\alpha'} - w_{\alpha\alpha'}(t)p_\alpha) \quad (4.44)$$

$$\equiv \sum_{N'} \left[w_{N'N}(t) \sum_{\alpha' \in N'} p_{\alpha'} \left(\sum_{\alpha \in N} \chi_{\alpha',\alpha}(t) \right) - w_{NN'}(t) \sum_{\alpha \in N} p_\alpha \left(\sum_{\alpha' \in N'} \chi_{\alpha,\alpha'}(t) \right) \right] \quad (4.45)$$

$$\equiv \sum_{N'} (W_{N'N}(t)P_{N'} - W_{NN'}(t)P_N) . \quad (4.46)$$

In (4.45) schreiben wir für die Übergangsrate $w_{\alpha\alpha'}(t) = w_{NN'}(t)\chi_{\alpha,\alpha'}(t)$, wobei $w_{NN'}(t)$ die Übergangsrate (4.33) mithilfe der Energiedarstellung (4.43) im Raum der Mesozustände N darstellt und $\chi_{\alpha,\alpha'}$ die Indikatorfunktion für erlaubte Übergänge ist, i. e.

$$\chi_{\alpha,\alpha'}(t) = \begin{cases} 1 & , \text{ für } w_{\alpha\alpha'}(t) \neq 0 \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases} \quad (4.47)$$

Zuletzt definieren wir in Gleichung (4.46) die Übergangsrate zwischen den Mesozuständen

$$W_{NN'}(t) = w_{NN'}(t) \sum_{\alpha' \in N'} \chi_{\alpha,\alpha'} \quad , \text{ wobei } \alpha \in N. \quad (4.48)$$

Die Summe $\sum_{\alpha' \in N'} \chi_{\alpha,\alpha'}(t)$ ist der Entartungsgrad des Übergangs $N \rightarrow N'$ und beschreibt die Anzahl an Möglichkeiten von einem festen Mikrozustand $\alpha \in N$ mit nur einem Markov-Sprung in einen beliebigen Zustand $\alpha' \in N'$ zu gelangen. Betrachten wir als Beispiel einen festen Mikrozustand α , dem wir die Besetzungszahlen N zuordnen. Um in den Zielmesozustand $N' = N - e_j + e_{j+1}$ zu gelangen, wobei e_j der j -te kartesische Einheitsvektor ist, muss ausgehend von α einer der N_j Spins, welche sich in dem Spinzustand j befinden, einen Sprung in den Zustand $j + 1$ machen. In diesem Beispiel beträgt die Entartung also N_j , allgemein formuliert gilt

$$\sum_{\alpha' \in N'} \chi_{\alpha,\alpha'} = \sum_i N_i \delta_{N_i, N'_i+1} \quad , \quad \forall \alpha \in N. \quad (4.49)$$

Für die explizite Berechnung der Übergangsraten $w_{NN'}(t)$ werden die Energiedifferenzen für vernetzte Mesozustände N und N' benötigt. Für festes N sind die potentiell erlaubten Übergänge

$$N' = N - e_j + e_{j\pm 1} \quad , \quad \text{für } j \in \{0, 1, \dots, \Omega - 1\}. \quad (4.50)$$

Erlaubt sind die Übergänge (4.50) falls $N_j > 0$, das heißt es gibt mindestens einen Spin in dem Zustand j , welcher zu einem seiner beiden Nachbarszustände $j \pm 1$ flippen kann. Die zu dem Übergang (4.50) zugehörige Energiedifferenz

$$E_{N'}^{\text{int}, \text{II}} - E_N^{\text{int}, \text{II}} = \frac{J}{N} \left[\sum_{\substack{i=0 \\ \setminus \{j, j\pm 1\}}}^{\Omega-1} N_i \sigma_i (\sigma_j - \sigma_{j\pm 1}) + (\sigma_j \sigma_{j\pm 1} - 1)(N_{j\pm 1} - N_j + 1) \right] \quad (4.51)$$

$$= \frac{J}{N} \left[\sum_{i=0}^{\Omega-1} N_i \sigma_i (\sigma_j - \sigma_{j\pm 1}) + \cos(2\pi/\Omega) - 1 \right]. \quad (4.52)$$

lässt sich als eine Wechselwirkung des sich verändernden Spins (von σ_j nach $\sigma_{j\pm 1}$) mit der Gesamtheit aller Spins, repräsentiert durch die „Magnetisierung“ $\sum_{i=0}^{\Omega-1} N_i \sigma_i$, formulieren.

4.4.3 Observablen zur Charakterisierung des Phasenübergangs

Für die beiden Modellvarianten werden zeitkontinuierliche Monte-Carlo-Simulationen in Form des Gillespie-Algorithmus (cf. Abschnitt 2.7) durchgeführt. Der Hauptaugenmerk unserer Untersuchungen liegt auf der Fragestellung, ob oberhalb einer gewissen kritischen Kopplungsstärke J zwischen den Einheiten subharmonische Oszillationen im thermodynamischen Limes kohärent werden, dieses Verhalten ist eine Signatur eines diskreten Zeitkristalles. Für die hier präsentierten Resultate gilt die Wahl der Parameter $k = 40$, $c = 10^4$, die Periodendauer des Treibens ist $\tau = 1$ und die Anzahl an Zuständen einer Untereinheit $\Omega = 8$. Variationen dieser Parameter führen zu quantitativ anderen Ergebnissen, die qualitativen physikalischen Aussagen bleiben jedoch identisch.

Ohne Kopplung ($J = 0$) beträgt die Kohärenz der subharmonischen Oszillation einer isolierten Einheit $\mathcal{R} = 102.6$. Für das gekoppelte System simulieren wir ein Ensemble bestehend aus 2500 bis 10^5 Trajektorien, von denen jede bei $t = 0$ aus der gleichen Spinkonfiguration $\alpha(t = 0) \equiv \alpha^0 = (0, \dots, 0)$ startet, i. e. alle N Spins befinden sich im Spinzustand 0. Aus diesem Ensemble, dessen Mittel wir durch $\langle \bullet \rangle_{\alpha^0}$ notieren, definieren wir zunächst die stroboskopische Korrelationsfunktion

$$C_i(n\tau) \equiv \langle \delta_{\alpha_i, 0} \rangle_{\alpha^0}. \quad (4.53)$$

Diese Korrelationsfunktion beinhaltet eine gedämpfte subharmonische Oszillation deren Periodendauer τ_{osc} und Lebensdauer τ_{dec} wir durch einen Funktionsfit an die numerischen Daten bestimmen. Daraus lässt sich die Anzahl kohärenter Oszillationen $\mathcal{R} = 2\pi\tau_{\text{dec}}/\tau_{\text{osc}}$ für jede der N Untereinheiten ermitteln. Aufgrund der Homogenität des Raumes und der Anfangsbedingung sind die C_i für alle i identisch. Zur Verbesserung der Statistik ist es lohnenswert, anstelle eines einzelnen C_i die Korrelationsfunktion

$$C(n\tau) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N C_i(n\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \langle N_0(n\tau) \rangle_{\alpha^0} \quad (4.54)$$

zu berechnen und daraus die Kohärenz \mathcal{R} zu bestimmen. Diese Form (4.54) bietet zusätzlich den Vorteil, auch für das vollständig vernetzte Modell, welches auf dem Besetzungszahl-Zustandsraum N beschrieben wird, anwendbar zu sein.

Neben der Anzahl kohärenter Oszillationen nutzen wir auch die folgenden Observablen zur Charakterisierung der Phasen und deren Übergang. Der Kuramoto-Ordnungsparameter

$$r(t) \equiv \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \alpha_i(t)/\Omega} \right| \quad (4.55)$$

ist ein Maß für die Synchronität der Einheiten untereinander [162]. Darin bezeichnet $\alpha_i(t)$ den Spinzustand der i -ten Einheit zum Zeitpunkt t . Um den Einfluss des externen Treibens auf den Ordnungsparameter zu eliminieren betrachten wir den stroboskopischen Ordnungsparameter $r(n\tau)$ und berechnen entlang einer stochastischen Trajektorie das Langzeitmittel

$$r \equiv \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \frac{1}{\Lambda} \sum_{n=0}^{\Lambda} r(n\tau), \quad (4.56)$$

welcher einen Wert $r \in [0, 1]$ annimmt. Bei $r = 1$ nehmen alle Spins den selben Spinzustand ein. Für ein zeitunabhängiges System markiert $r = 0$ den Fall totaler Asynchronie. In unserem System ist der minimale Ordnungsparameter jedoch $r = 1/(\Omega - 1)$. Um diese Abweichung zu verstehen, betrachten wir den entkoppelten Fall $J = 0$. Ohne Wechselwirkung ist unser Spinsystem maximal asynchron. Durch das externe Treiben wird zu den stroboskopischen Zeiten $n\tau$ der Spinzustand $\alpha_i(n\tau) = 1$ beinahe niemals besetzt sein. Für die hier betrachteten Treiberparameter $k = 40$, $c = 10^4$, $\tau = 1$ und $\Omega = 8$ ergibt eine numerische Untersuchung für den periodisch stationäre Zustand $p_i^{\text{PSS}}(0) \simeq 0$ für $i = 1$ und $p_i^{\text{PSS}}(0) \simeq 1/(\Omega - 1)$ sonst. Diese Verteilung führt auf den Ordnungsparameter $r \simeq 1/(\Omega - 1)$.

Außerdem betrachten wir die dissipierte Energie in Form der totalen Entropieproduktionsrate σ gemäß Gleichung (2.69). Diese Größe ist auch interpretierbar als die

Rate an Arbeit, welche durch das periodische Treiben auf das System einwirkt, und quantifiziert somit die thermodynamischen Kosten für die Aufrechterhaltung des diskreten Zeitkristalls. Aus einer stochastischen Trajektorie mit der Gesamtdauer T und M Markov-Sprüngen nach dem Schema $\alpha^{(0)} \xrightarrow{t^0} \alpha^{(1)} \xrightarrow{t^1} \dots \xrightarrow{t^{M-1}} \alpha^{(M)}$, resultiert die Änderung der totalen Entropie

$$X_\sigma \equiv \sum_{m=0}^{M-1} \ln(w_{\alpha^{(m)} \rightarrow \alpha^{(m+1)}} / w_{\alpha^{(m+1)} \rightarrow \alpha^{(m)}}), \quad (4.57)$$

worin $w_{\alpha^{(m)} \rightarrow \alpha^{(m+1)}}(t^{(m)})$ die Übergangsrate von der Spinkonfiguration $\alpha^{(m)}$ nach $\alpha^{(m+1)}$ zur Sprungzeit t^m darstellt. Die mittlere Entropieproduktionsrate σ kann beispielsweise über $\sigma = \langle X_\sigma \rangle / T$ bestimmt werden, wobei die Trajektorienlänge $T = m\tau$ ein Vielfaches der Anregungsperiode τ ist und $\langle \bullet \rangle$ das Mittel eines Ensembles dessen Startverteilung aus dem periodisch stationären Zustand gezogen wird. Wir bestimmen die Startkonfiguration nicht direkt aus der periodisch stationären Verteilung, sonder wir simulieren zunächst eine Trajektorie der Dauer T_{trans} . Ist diese Transitzeit länger als die Dauer auf der Korrelationen zerfallen, i. e. $T_{\text{trans}} \gg \tau_{\text{dec}}$, so befindet sich die Trajektorie zur Zeit $t = T_{\text{trans}}$ in einem Zustand gemäß der periodisch stationären Verteilung. Die Fluktuationen der Entropieproduktion werden durch den Fano-Faktor

$$F_\sigma \equiv \frac{\langle X_\sigma^2 \rangle - \langle X_\sigma \rangle^2}{\langle X_\sigma \rangle} \quad (4.58)$$

quantifiziert, wobei formal $T \rightarrow \infty$.

4.4.4 Resultate für das vollständig vernetzte Modell

Wir diskutieren zuerst die numerischen Resultate für das vollständig vernetzte Modell. In Abbildung 4.12 (a) ist die Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{R} gegen die Kopplungsstärke J für verschiedene Systemgrößen $N \in \{4, 8, 16, 32, 64, 128\}$ aufgetragen. Bei $J = 0$ besitzen die isolierten Einheiten ihre intrinsische Kohärenz $\mathcal{R} = 102.6$ und das Einschalten einer Kopplung bewirkt zunächst eine Verbesserung der Kohärenz. Ab einem gewissen Punkt führt eine weitere Zunahme der Kopplungsstärke jedoch zu einer Verminderung der Kohärenz. Das liegt daran, dass eine zu starke Kopplung unter den Einheiten dazu führt, dass die Spinkonfiguration, in welcher alle N Spins in die selbe Richtung zeigen, sehr dominant ist. Das periodische Treiben stellt lediglich eine kleine Störung dar, welche jedoch nicht ausreicht, um diese Spinkonfiguration zu verlassen. Somit muss eine zunehmende Kopplung die Kohärenz vermindern, da für $J \rightarrow \infty$ das System in einem festen Zustand „eingefroren“ wird und nicht oszilliert. Betrachten wir einen festen aber kleinen Wert von J , so führt eine

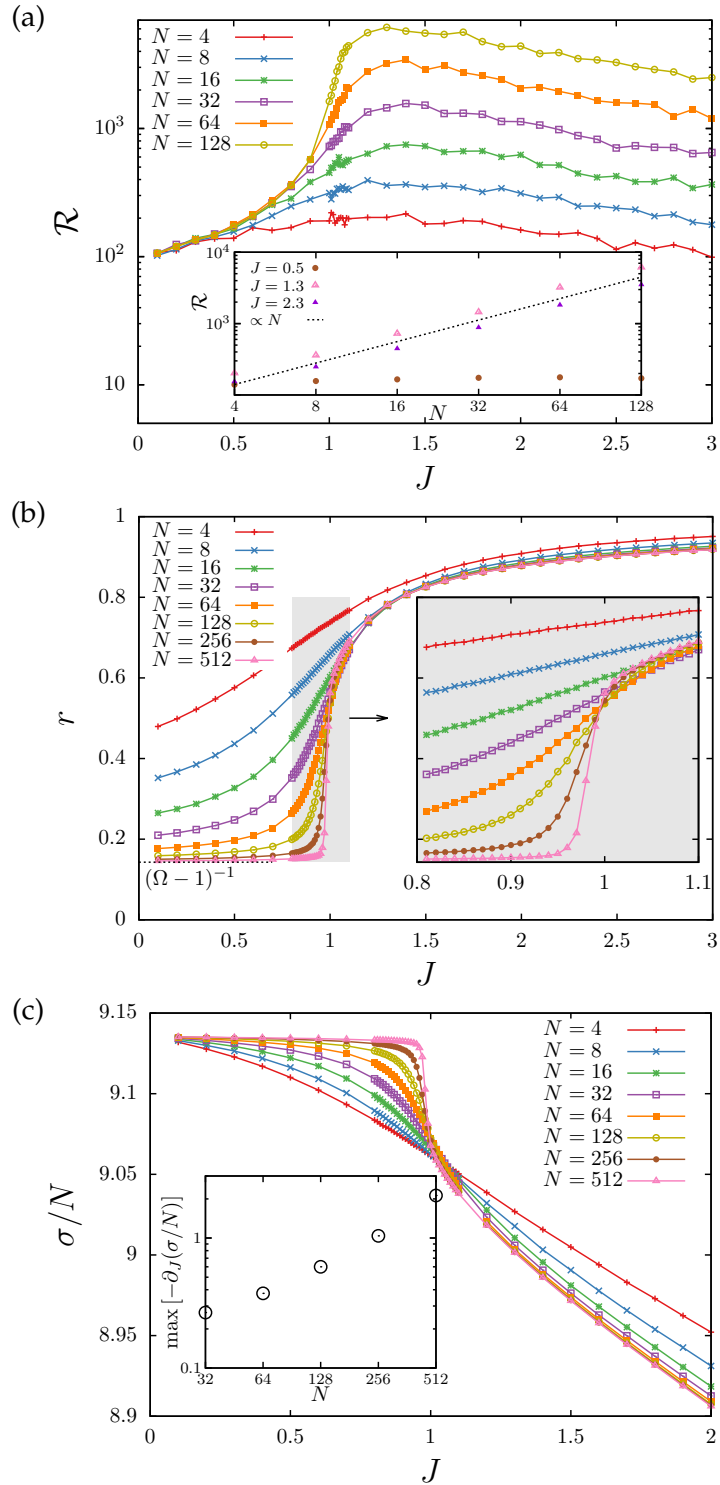


Abbildung 4.12: Observablen gegen die Kopplungsstärke J für die vollständig vernetzte Modellvariante. (a) Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{R} . (b) Ordnungsparameter r . (c) Entropieproduktionsrate pro Einheit σ/N .

Erhöhung der Systemgröße N zu einer Saturation der Kohärenz \mathcal{R} . Überschreitet die Stärke der Kopplung einen kritischen Wert J_{crit} , so divergiert die Kohärenz \mathcal{R} im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$. Dieses Verhalten lässt sich gut in dem Inset von Abbildung 4.12 (a) betrachten, welcher bei drei verschiedenen Kopplungsstärken die Kohärenz \mathcal{R} gegen die Systemgröße N zeigt. Bei $J = 0.5$ saturiert \mathcal{R} , aber für $J = 1.3$ und $J = 2.3$ nimmt die Kohärenz proportional zu der Anzahl an Spins zu und korrespondiert daher zu einer diskret zeitkristallinen Phase.

Auch für den Ordnungsparameter r , in Abbildung 4.12 (b) aufgetragen gegen die Stärke der Kopplung J bei den Systemgrößen $N \in \{4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512\}$, ist die kritische Kopplung J_{crit} erkennbar. Unterhalb des kritischen Wertes $J < J_{\text{crit}} \simeq 0.975$ beträgt der Ordnungsparameter im thermodynamischen Limes $\lim_{N \rightarrow \infty} r = 1/(\Omega - 1)$, es tritt also keine Ordnung auf. Für $J > J_{\text{crit}}$ ist der Grenzwert jedoch $\lim_{N \rightarrow \infty} r > 1/(\Omega - 1)$, es ist also eine Ordnung vorhanden. Dieses neuartige Phänomen der Synchronisierung von subharmonisch oszillierenden Einheiten nennen wir *subharmonische Synchronisation*. Es unterscheidet sich von der gewöhnlichen Synchronisation ohne periodisches Treiben, welche bereits in autonomen Modellen gefunden wurde [164–166].

Die thermodynamisch konsistente Formulierung unseres diskreten Zeitkristalls erlaubt es uns, dessen dissipierte Energie mithilfe von Gleichung (4.57) zu berechnen. Die mittlere Entropieproduktionsrate pro Spin σ/N ist in Abbildung 4.12 (c) gegen die Kopplungsstärke J bei verschiedenen Systemgrößen $N \in \{4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512\}$ aufgetragen. In dem Bereich der kritischen Kopplungsstärke J_{crit} reduziert sich die Entropie. Der Inset zeigt die maximale negative Änderung der Entropierate $\max_J[-\partial_J(\sigma/N)]$ gegen die Anzahl an Spins N . Die Ableitung scheint einem Potenzgesetz zu folgen, deren Exponent mithilfe der von uns simulierten Systemgrößen jedoch nicht hinreichend bestimmt werden kann. Nichtsdestotrotz lässt sich bei der kritischen Kopplungsstärke J_{crit} für den thermodynamischen Limes eine Divergenz der Ableitung, beziehungsweise eine Diskontinuität in der Entropie σ/N folgern.

4.4.5 Resultate für das zweidimensionale Modell

Das zweidimensionale Modell mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung verhält sich qualitativ anders als das vollständig vernetzte Modell. Ein Blick auf Abbildung 4.13 (a) zeigt zunächst eine Parallele zwischen den beiden Modellen. Oberhalb eines Schwellwertes $J_{\text{crit}} \simeq 0.36$ folgt die Anzahl kohärenter Oszillationen $\mathcal{R}(N)$ als Funktion der Systemgröße N einem Potenzgesetz $\mathcal{R} \propto N$ und für $J < J_{\text{crit}}$ saturiert die Kohärenz. Im thermodynamischen Limes bildet sich für $J < J_{\text{crit}}$ also ein diskreter Zeitkristall.

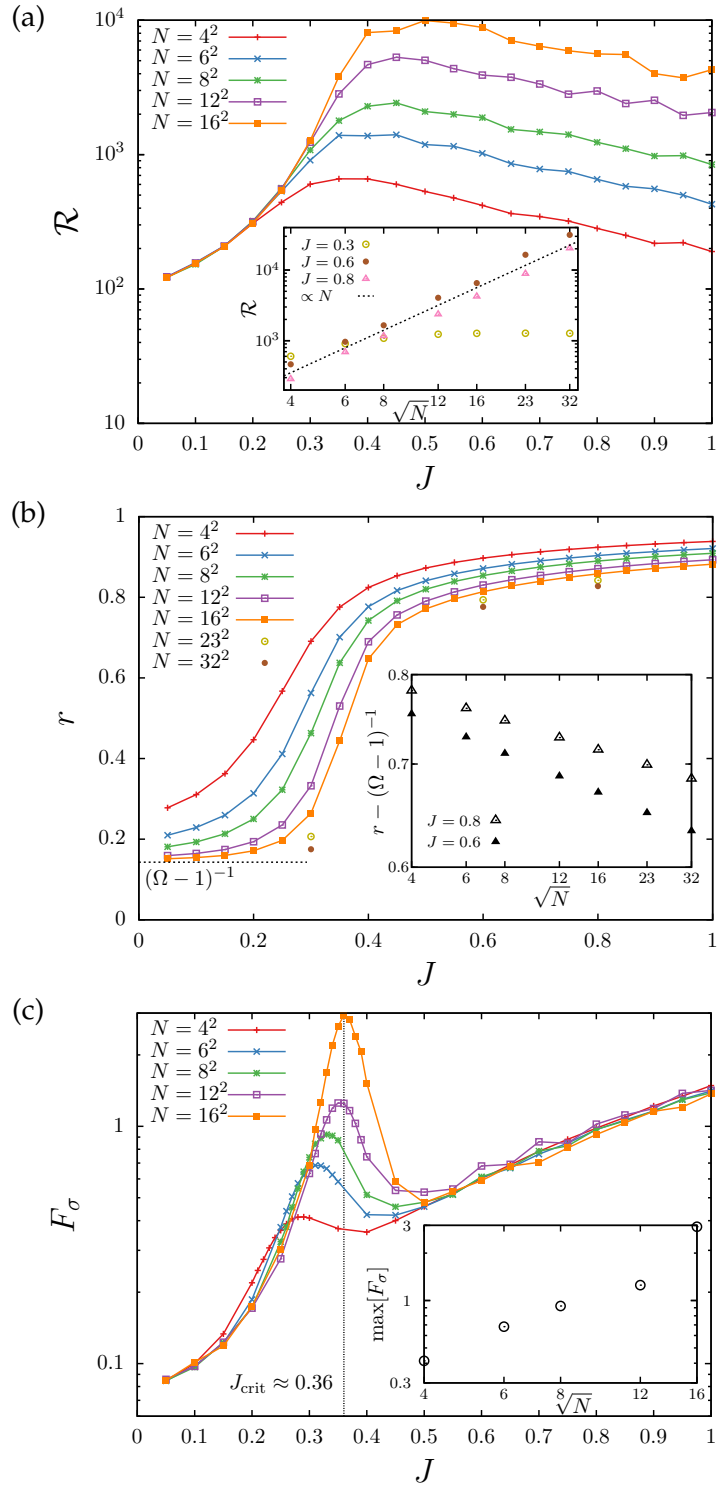


Abbildung 4.13: Observablen gegen die Kopplungsstärke J für die zweidimensionale Modellvariante. (a) Anzahl kohärenter Oszillationen \mathcal{R} . (b) Ordnungsparameter r . (c) Fano-Faktor F_σ .

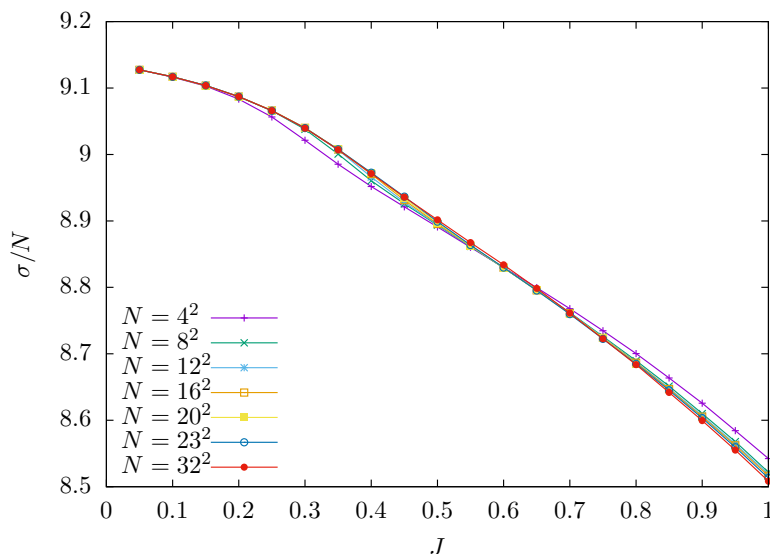


Abbildung 4.14: Entropieproduktionsrate pro Spin σ/N gegen die Kopplungsstärke J des zweidimensionalen $\sqrt{N} \times \sqrt{N}$ Gittermodells. Verschiedene Linienfarben legen die Systemgrößen $\sqrt{N} \in \{4, 8, 12, 16, 20, 23, 32\}$ fest.

Der Ordnungsparameter r in Abbildung 4.13 (b) zeigt allerdings ein konträres Verhalten: Für beliebige Kopplungskonstanten J , selbst oberhalb von J_{crit} , beschreibt $r - 1/(\Omega - 1)$ als Funktion von N eine nach 0 zerfallende Potenzfunktion, was durch den Inset von Abbildung 4.13 (b) veranschaulicht ist. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ ist mit $r = 1/(\Omega - 1)$ keine Ordnung vorhanden, selbst in der zeitkristallinen Phase $J > J_{\text{crit}}$.

In unseren numerischen Simulationen lässt sich für die Entropieproduktion σ/N , dargestellt in Abbildung 4.14, oder deren ersten Ableitung $\partial_J(\sigma/N)$ kein nicht-analytisches Verhalten am Phasenübergang erkennen. Falls eine Nichtanalytizität auftritt, dann in höheren Ableitungen.

Jedoch macht sich der Phasenübergang in den Fluktuationen der Entropieproduktion, quantifiziert durch den Fano-Faktor F_σ in Gleichung (4.58), bemerkbar. In Abbildung 4.13 (c) sehen wir, dass der Fano-Faktor bei fester Systemgröße N ein globales Maximum besitzt. Diese Maxima sind in dem Inset gegen die lineare Dimension \sqrt{N} aufgetragen, wodurch ein divergierendes Verhalten des Maximums im thermodynamischen Limes offenbart wird. Aus der Position des divergenten Fano-Faktors lässt sich der Phasenübergang $J \simeq 0.36$ bestimmen. Eine Divergenz des Fano-Faktors am Phasenübergang wurde auch in Modellen für biochemische Oszillatoren beobachtet [48].

Der Umstand, dass das zweidimensionale Modell eine zeitkristalline Phase ($\mathcal{R} \rightarrow \infty$) aufweist und gleichzeitig die Einheiten keine Ordnung besitzen ($r = 0$) mag zunächst kontraintuitiv wirken. Um diesen Effekt besser zu verstehen, betrachten wir in Abbildung 4.15 die beiden Momentaufnahmen der Zustände $\alpha_i \in \{0, 1, \dots, 7\}$ von 100×100 Spins. Die Momentaufnahmen stammen von einer stochastischen Trajektorie zur Zeit $t = 1000\tau$ und einer Kopplungsstärke unterhalb des kritischen Wertes $J = 0.2 < J_{\text{crit}}$ (oben) und in der zeitkristallinen Phase $J = 0.8 > J_{\text{crit}}$ (unten). Der Schnappschuss bei $J = 0.2$ entspricht den Erwartungen an ein ungeordnetes System. In der zeitkristallinen Phase bei $J = 0.8$ bilden sich kleine Bereiche mit gleicher Spinorientierung. Die subharmonische Bewegung eines einzelnen Spins erlangt ein hohes Maß an Präzision \mathcal{R} , dadurch dass seine lokale Umgebung geordnet ist. Global gesehen – integriert über das gesamte Gitter – verschwindet der Ordnungsparameter r jedoch, da sich die Spinausrichtungen der verschiedenen geordneten Bereiche eliminieren. Die nächste-Nachbar-Wechselwirkung reicht also aus eine langreichweitige räumliche Ordnung zu erzeugen. Dieses Resultat besitzt eine Ähnlichkeit zu „Kosterlitz-Thouless-artigen“ Phänomenen in einem zweidimensionalen Modell wechselwirkender Oszillatoren ohne periodischem Treiben [164, 165].

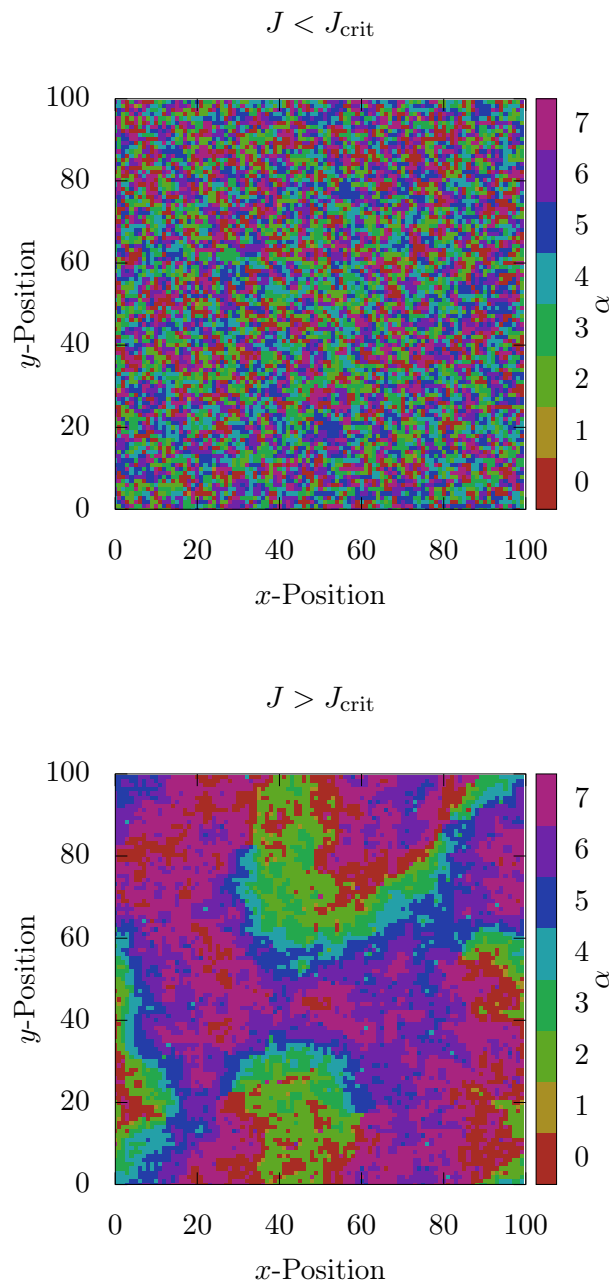


Abbildung 4.15: Spinkonfiguration des zweidimensionalen Modells. Die Achsen repräsentieren die räumlichen Positionen der Spins auf dem zweidimensionalen 100×100 Gitter und der Spinzustand $\alpha_i \in \{0, 1, \dots, 7\}$ ist farblich kodiert. Die Spinkonfigurationen sind Momentaufnahmen zur Zeit $t = 1000\tau$ von stochastischen Trajektorien bei den Kopplungsstärken $J = 0.2$ (oben) und $J = 0.8$ (unten).

4.5 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Abschnitt 4.2

Für ein spezifisches periodisch getriebenes Markov-System haben wir gezeigt, dass dessen subharmonische Oszillationen für beliebig lange Zeiten überdauern können. Prinzipiell besitzt also ein periodisch getriebenes System keine Beschränkung an die Kohärenz subharmonischer Oszillationen, selbst dann nicht, wenn es sich um das kleinste, zu subharmonischen Oszillationen fähige, System mit $\Omega = 3$ Zuständen handelt. Im Gegensatz dazu stehen autonome Systeme mit ihrer fundamental beschränkten Kohärenz.

Mit verschiedenen Protokollen des Treibens fanden wir perfekt kohärente subharmonische Oszillationen, i. e. $\mathcal{R} = \infty$, mit den Periodendauern $\tau_{\text{osc}} = m\tau$, mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$. Durch eine Untersuchung der Spektren stochastischer Matrizen und der Verwendung eines notwendigen Kriteriums für deren Einbettbarkeit in einen zeitkontinuierlichen Markovprozess zeigten wir, dass diese Menge gefundener Periodendauern $\tau_{\text{osc}} = m\tau$, mit $m \in \{2, 3, \dots, \Omega - 1\}$, vollständig ist, also die Gesamtheit aller möglichen Periodendauern für beliebige periodisch getriebene Systeme mit divergierender Kohärenz beschreibt.

Unser Beispielmodell kann schnelles periodisches Treiben in kohärente subharmonische Oszillationen auf einer viel langsameren Zeitskala übersetzen. Eine interessante Frage ist, ob und in welchem Umfang in komplexeren Modellen biochemischer Oszillatoren langsame subharmonische Oszillationen durch periodisches Treiben beeinflusst werden. Obgleich dieser Effekt in realen Systemen auftritt oder nicht, könnte mit Hilfe unseres Schemas ein synthetischer biochemischer Oszillator mit periodischem Treiben aufgebaut werden.

Eine Analyse der Relation zwischen der minimal dissipierten Energie und der Anzahl kohärenter Oszillationen unseres Modells zeigte einen logarithmischen Anstieg der minimalen Entropie mit der Anzahl kohärenter Oszillationen. Verglichen mit der Systemklasse der autonomen Oszillatoren weist das spezifische getriebene System bei fester Kohärenz geringere minimale Kosten auf.

Abschnitt 4.3

Das zweite spezifische Modellsystem beschreibt ein Doppelmuldenpotential auf einem Ring. Durch zeitperiodisches Treiben rotiert das Doppelmuldenpotential auf dem Ring. Ein Teilchen innerhalb einer Mulde wird durch diese Rotation dazu veranlasst sich mitzubewegen, was einer zwei-periodischen (subharmonischen) Be-

wegung auf dem Ring entspricht. Eine m -periodische Oszillation ließe sich unter Verwendung eines m -Mulden Potentials realisieren. Dadurch dass wir annahmen, dass die Rotationen sprunghaft zu diskreten Zeitpunkten stattfinden, zwischen denen das System lokal equilibriert, ließ sich ein analytischer Ausdruck für die Entropie und die Anzahl kohärenter Oszillationen abhängig von der expliziten Form der Doppelmuldenenergielandschaft finden.

Durch numerische Variation des Energieprofils fanden wir die minimale Entropie pro Oszillation für eine feste Zahl an kohärenten Oszillationen. Im Gegensatz zu dem spezifischen Modell aus Abschnitt 4.2 sind für das Doppelmulden-Modell die minimalen thermodynamischen Kosten niedriger und wachsen lediglich sublogarithmisch mit der Kohärenz an. Ob ein *endliches* periodisch getriebenes System mit $\mathcal{R} \rightarrow \infty$ in Verbindung mit endlichen Kosten existiert bleibt eine interessante Fragestellung. Die Kosten lassen sich im betrachteten Modell durch die Erhöhung der Anzahl an Zuständen auf dem Ring senken. Für eine feste Kohärenz reduziert sich die numerisch optimierte Entropie mit der Systemgröße gemäß eines Potenzgesetzes. Für eine divergierende Anzahl an Zustände auf dem Ring haben wir somit eine dissipationslose subharmonische Oszillation von beliebiger Präzision \mathcal{R} gefunden.

Diesen numerischen Befund untermauerten wir nochmals durch die exakte Berechnung der Entropie und der Anzahl kohärenter Oszillationen in dem Limes $N \rightarrow \infty$ mithilfe der Bildung des Kontinuumslimes. Als hinreichende Bedingung für eine dissipationslose Oszillation hat sich die Stetigkeit der räumlich kontinuierlichen Potentiallandschaft herausgestellt.

Abschnitt 4.4

Die zentrale Erkenntnis aus Abschnitt 4.2, nämlich dass ein stochastisches System durch periodisches Treiben *persistente* subharmonische Oszillationen besitzen kann, hatte uns dazu motiviert ein stochastisches Vielteilchensystem mit einer diskretzeitkristallinen Phase zu konstruieren. Bei einer vollständigen Vernetzung zwischen den oszillierenden Einheiten besteht keine Ordnung wenn die Kopplungsstärke kleiner als die kritische Kopplungsstärke ist. Oberhalb des kritischen Wertes tritt das neuartige Phänomen der subharmonischen Synchronisierung auf, wobei die einzelnen Oszillatoren sich kollektiv subharmonisch bewegen. Sind die Oszillatoren auf einem zweidimensionalen Gitter platziert und wechselwirken lediglich mit den nächsten vier Nachbarn, so tritt – unabhängig von der Kopplungsstärke – keine globale Ordnung auf. Nichtsdestotrotz existiert ein Phasenübergang zu einer diskretzeitkristallinen Phase, charakterisiert durch eine divergierende Anzahl an kohärenten Oszillationen und einer räumlich weitreichenden Ordnung.

Unser Modell ist thermodynamisch konsistent formuliert und wir berechneten dessen Entropieproduktionsrate. In dem vollständig vernetzten Modell besitzt die Entropieproduktionsrate am Phasenübergang eine Diskontinuität, wobei die Entropieproduktion bei dem Übergang von der ungeordneten Phase zur geordneten, zeitkristallinen Phase abgesenkt wird. In dem zweidimensionalen Modell verhält sich die Entropieproduktion am Phasenübergang analytisch. Jedoch divergiert der Fano-Faktor bei der kritischen Kopplung, woraus wir den genauen Wert von J_{crit} bestimmten.

Zeitkristalle werden oft in Verbindung mit der Idee eines Perpetuum mobile gebracht [130]. Von dieser Idee müssen wir Abstand nehmen, da wir ein offenes System mit einem gut definierten zweiten Hauptsatz der Thermodynamik betrachten. Eine spannende Erweiterung unseres Modells wäre jedoch die Hinzunahme einer externen Kraft, mithilfe derer Arbeit aus dem System extrahiert werden kann. Dadurch ließe sich aus den subharmonischen Oszillationen, generiert durch externes Treiben, subharmonisch Arbeit extrahieren. Lohnenswert wäre die Untersuchung von Leistung und Effizienz dieses Arbeit-zu-Arbeit Konverters und dessen Einordnung zu universellen Relationen von zyklischen und stationären Wärmekraftmaschinen [86, 168–170].

RESÜMEE

Die Theorie der stochastischen Thermodynamik wird nun seit über zwei Jahrzehnten entwickelt und trägt wesentlich zu einem besseren Verständnis von kleinen, Fluktuationen unterliegenden biochemischen Systemen bei. In dieser Dissertation haben wir der stochastischen Thermodynamik auf dem Gebiet oszillierender Systeme neue Erkenntnisse hinzugefügt. Das Hauptanwendungsgebiet solcher stochastischer Oszillatoren sind biochemische Uhren.

Auf makroskopischen Skalen spielen Fluktuationen eine untergeordnete Rolle und biochemische Oszillatoren werden durch Grenzyklen definiert, welche durch Bifurkationen in den deterministischen Ratengleichungen entstehen. Ein Grenzyklus beschreibt eine perfekt kohärente Oszillation. Je kleiner die Systemgröße wird, desto dominanter werden allerdings stochastische Effekte, die dafür sorgen, dass auch die Phase der Oszillation fluktuiert und die Kohärenz der Oszillation endlich ist. Im Rahmen einer Beschreibung der Dynamik mit einer Fokker-Planck Gleichung in dem Limit schwachen Rauschens (engl. *weak-noise approximation*) wurden analytische Ausdrücke für die Kohärenz gefunden [23, 171]. Außerdem wurde von Barato und Seifert für diskrete Markov-Systeme *beliebiger Größe* durch numerische Evidenz eine untere Schranke an die Kohärenz vorgeschlagen [4]. Diese Schranke ist der zentrale Ausgangspunkt dieser Thesis und wurde in Abschnitt 3.2 definiert. Einen analytischen Beweis diese Schranke über den zweiten Eigenwert des Markov-Generators konnte noch nicht gefunden werden und stellt eine interessante Fragestellung für die Zukunft dar.

Dass in autonomen Systemen Präzision mit energetischen Kosten verbunden ist zeigt die thermodynamische Unschärferelation, welche eine Relation zwischen der relativen Varianz eines zeitantisymmetrischen Stromes und der Entropieproduktion in Form einer Ungleichung aufstellt. Diese tiefe Relation findet eine breite Anwendung, wie beispielsweise die Effizienzbestimmung molekularer Motoren [7] oder der Inferenz von Entropie verborgener Markov-Strukturen [107–111]. In Abschnitt 3.3.1 fanden wir eine neue Präzisionsrelation, welche die Anzahl kohärenter Oszillationen

in Verbindung mit der Entropieproduktion pro Oszillationsperiode bringt. Diese Relation beruht ebenfalls auf numerischer Evidenz und zukünftige Forschung sollte sich darauf konzentrieren eine Beweisführung zu finden. In diesem Hinblick stellt sich auch die Frage, ob die beiden Präzisionsmaße Varianz eines Stromes und die Anzahl kohärenter Oszillationen tatsächlich unabhängig voneinander sind, oder ob eine tiefere Verbindung existiert. Dann könnte möglicherweise aus der analytisch bewiesenen thermodynamischen Unschärferelation unsere Kohärenz-Entropie-Relation hergeleitet werden. In letzter Zeit wurden einige Techniken entwickelt, um die dissipierte Energie von nicht beobachtbaren, verborgenen Markov-Strukturen zu bestimmen. Unsere universelle Relation kann zu diesem Zwecke herangezogen werden, falls in dem beobachtbaren Teilsystem Oszillationen in einer zeitlichen Korrelationsfunktion auftreten.

Als wir uns den periodisch getriebenen Systemen widmeten, war es die Analogie zwischen der Lösungsstruktur von autonomen und periodisch getriebenen Mastergleichungen, die uns dazu verleitet hat das Phänomen subharmonischer Oszillationen zu untersuchen. Es war zunächst unklar, ob komplexwertige Floquet-Exponenten, und die damit verbundenen subharmonischen Oszillationen, überhaupt existieren. In Abschnitt 4.2 konstruierten wir ein endliches zeitperiodisch getriebenes Modell, das persistente subharmonische Oszillationen besitzt, und somit natürlich die den autonomen Systemen obliegende Beschränkung umgeht. Persistente Oszillationen erhielten wir durch einen spezifischen Limes der Kontrollparameter, wodurch die Zustandsdynamik deterministisch wird und rückblickend die Existenz komplexwertiger Floquet-Exponenten vollkommen natürlich wirkt. Dass die für autonome Systeme geltenden Restriktionen an die Präzision nicht übertragbar auf die periodisch getriebene Domäne sind, hat sich auch bei der thermodynamischen Unschärferelation [74, 170] gezeigt.

Untersuchungen verschiedenster *autonomer* Systeme deuten darauf hin, dass oszillierende Systeme durch die Erhöhung der dissipierten freien Energie die Oszillationskohärenz verbessern [4, 26, 53]. Diese Erkenntnis entspricht auch unserem numerischen Befund aus Abschnitt 3.3.1, demzufolge für eine gewisse Kohärenz eine minimale Energiedissipation pro Oszillationsperiode erforderlich ist. Persistente Oszillationen können nur durch divergierende thermodynamische Kosten erzielt werden. Diese Schlussfolgerung lässt sich auch für das periodisch getriebenen Protokoll aus Abschnitt 4.2 ziehen. Jedoch konnten wir mit unserem zweiten zeitperiodisch getriebenen Modell, dem rotierenden Doppelmuldenpotential, in Abschnitt 4.3 beweisen, dass das nicht der generische Fall ist, sondern sogar dissipationslose subharmonische Oszillationen realisierbar sind. Das notwendige Kriterium ist die Divergenz der Anzahl diskreter Zustände. Noch offene Fragestellungen bezüglich periodisch getriebener Systeme sind: Können endliche Systeme persistent subharmonisch oszillieren und dabei eine endliche Menge an Entropie dissipieren? Können endliche

Systeme mit einer finiten Kohärenz verschwindende Kosten haben? Welche Menge an dissipierter Energie weisen reale periodisch getriebene biochemische Oszillatoren auf?

In Abschnitt 4.4 bildeten wir aus einzelnen Untereinheiten, welche durch das zeitperiodische Modell aus Abschnitt 4.2 beschrieben werden, ein gekoppeltes Vielteilchensystem mit einem Phasenübergang zu einem diskreten Zeitkristall. In dem zweidimensionalen Modell, worin nur Kopplungen zu nächsten Nachbarn ausgebildet sind, fanden wir die zunächst kontraintuitiv wirkende Koexistenz von zeitkristalliner Phase und verschwindendem Ordnungsparameter. Die Untersuchung der räumlichen Struktur der Oszillatoren auf dem Gitter offenbarte eine inselförmige Struktur gleich orientierter Oszillatoren, womit die obige Kontraintuition durch die Bildung einer lokalen Ordnung aufgehoben wird. Künftige Forschungen könnten diese Strukturen näher identifizieren und klären, ob bei dem Phasenübergang eine Verbindung zu dem topologischen Berezinsky–Kosterlitz–Thouless-Übergang besteht. Verwandte raumzeitliche Phänomene sind laufende Wellen [172] und Turing-Patterns [57]. Als mögliche Anwendung könnte der stochastische diskrete Zeitkristall an ein Arbeitsreservoir gekoppelt werden, wodurch subharmonisch Arbeit aus dem System entnommen werden kann.

Experimentell könnten unsere eingeführten periodisch getriebenen Modelle in Kapitel 4 durch Laser-gefangene kolloidale Teilchen realisiert werden. Die zeitperiodischen Übergangsraten lassen sich durch eine zeitperiodische Variation der Potentiallandschaft simulieren [173–176].

LITERATUR

- ¹L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Subharmonic oscillations in stochastic systems under periodic driving*, *Physical Review E* **100**, 012135 (2019).
- ²L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Stochastic Discrete Time Crystals: Entropy Production and Subharmonic Synchronization*, *Physical Review Letters* **126**, 020603 (2021).
- ³L. Oberreiter, U. Seifert und A. C. Barato, *Universal minimal cost of coherent biochemical oscillations*, *Physical Review E* **106**, 014106 (2022).
- ⁴A. C. Barato und U. Seifert, *Coherence of biochemical oscillations is bounded by driving force and network topology*, *Physical Review E* **95**, 062409 (2017).
- ⁵A. Ashkin und J. M. Dziedzic, *Optical Trapping and Manipulation of Viruses and Bacteria*, *Science* **235**, 1517–1520 (1987).
- ⁶A. C. Barato und U. Seifert, *Thermodynamic Uncertainty Relation for Biomolecular Processes*, *Physical Review Letters* **114**, 158101 (2015).
- ⁷P. Pietzonka, A. C. Barato und U. Seifert, *Universal bounds on current fluctuations*, *Physical Review E* **93**, 052145 (2016).
- ⁸I. Prigogine, *Time, Structure, and Fluctuations*, *Science* **201**, 777–785 (1978).
- ⁹S. H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*, 2. Aufl., (Westview Press, Boulder, CO, Juli 2014).
- ¹⁰R. E. Goldstein, *Coffee stains, cell receptors, and time crystals: Lessons from the old literature*, *Physics Today* **71**, 32–38 (2018).
- ¹¹Y. Kuramoto, „Self-entrainment of a population of coupled non-linear oscillators“, en, in *International Symposium on Mathematical Problems in Theoretical Physics*, hrsg. von H. Araki, Lecture Notes in Physics (1975), S. 420–422.
- ¹²C. Van den Broeck und M. Esposito, *Ensemble and trajectory thermodynamics: A brief introduction*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **418**, 6–16 (2015).
- ¹³U. Seifert, *Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines*, *Reports on Progress in Physics* **75**, 126001 (2012).
- ¹⁴U. Seifert, *Stochastic thermodynamics: From principles to the cost of precision*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **504**, 176–191 (2018).
- ¹⁵U. Seifert, *From Stochastic Thermodynamics to Thermodynamic Inference*, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **10**, 171–192 (2019).

- ¹⁶Van den Broeck C., *Stochastic thermodynamics: A brief introduction*, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"* **184**, 155–193 (2013).
- ¹⁷K. Sekimoto, *Microscopic heat from the energetics of stochastic phenomena*, *Physical Review E* **76**, 060103 (2007).
- ¹⁸F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, 3. Aufl., (Springer Berlin, Heidelberg, Berlin/Heidelberg, 2006).
- ¹⁹R. B. Bapat und T. E. S. Raghavan, *Nonnegative Matrices and Applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- ²⁰J. Schnakenberg, *Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems*, *Reviews of Modern Physics* **48**, 571–585 (1976).
- ²¹R. K. P. Zia und B. Schmittmann, *Probability currents as principal characteristics in the statistical mechanics of non-equilibrium steady states*, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2007**, P07012–P07012 (2007).
- ²²H. Qian und M. Qian, *Pumped Biochemical Reactions, Nonequilibrium Circulation, and Stochastic Resonance*, *Physical Review Letters* **84**, 2271–2274 (2000).
- ²³P. Gaspard, *The correlation time of mesoscopic chemical clocks*, *The Journal of Chemical Physics* **117**, 8905–8916 (2002).
- ²⁴D. Gonze und A. Goldbeter, *Circadian rhythms and molecular noise*, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **16**, 026110 (2006).
- ²⁵L. G. Morelli und F. Jülicher, *Precision of Genetic Oscillators and Clocks*, *Physical Review Letters* **98**, 228101 (2007).
- ²⁶Y. Cao, H. Wang, Q. Ouyang und Y. Tu, *The free-energy cost of accurate biochemical oscillations*, *Nature Physics* **11**, 772–778 (2015).
- ²⁷I. Kra und S. R. Simanca, *On Circulant Matrices*, *Notices of the American Mathematical Society* **59**, 368 (2012).
- ²⁸G. Floquet, *Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques*, *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure* **12**, 47–88 (1883).
- ²⁹C. A. Klausmeier, *Floquet theory: a useful tool for understanding nonequilibrium dynamics*, *Theoretical Ecology* **1**, 153–161 (2008).
- ³⁰G. Teschl, *Ordinary Differential Equations and Dynamical Systems*, (American Mathematical Soc., Aug. 2012).
- ³¹H. Wang und C. Schütte, *Building Markov State Models for Periodically Driven Non-Equilibrium Systems*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 1819–1831 (2015).
- ³²R. Grimshaw, *Nonlinear Ordinary Differential Equations*, (CRC Press, März 1991).

- ³³D. T. Gillespie, *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*, *Journal of Computational Physics* **22**, 403–434 (1976).
- ³⁴D. T. Gillespie, *Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions*, *The Journal of Physical Chemistry* **81**, 2340–2361 (1977).
- ³⁵V. H. Thanh und C. Priami, *Simulation of biochemical reactions with time-dependent rates by the rejection-based algorithm*, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 054104 (2015).
- ³⁶C. L. Vestergaard und M. Génois, *Temporal Gillespie Algorithm: Fast Simulation of Contagion Processes on Time-Varying Networks*, *PLOS Computational Biology* **11**, e1004579 (2015).
- ³⁷M. Nakajima u. a., *Reconstitution of Circadian Oscillation of Cyanobacterial KaiC Phosphorylation in Vitro*, *Science* **308**, 414–415 (2005).
- ³⁸G. Dong und S. S. Golden, *How a cyanobacterium tells time*, *Current Opinion in Microbiology* **11**, 541–546 (2008).
- ³⁹J. Pajmans, D. K. Lubensky und P. R. ten Wolde, *Period Robustness and Entrainability of the Kai System to Changing Nucleotide Concentrations*, *Biophysical Journal* **113**, 157–173 (2017).
- ⁴⁰A. Goldbeter, *Biological rhythms: clocks for all times*, *Current biology: CB* **18**, R751–R753 (2008).
- ⁴¹J. E. Ferrell, T. Y.-C. Tsai und Q. Yang, *Modeling the cell cycle: why do certain circuits oscillate?*, *Cell* **144**, 874–885 (2011).
- ⁴²J. Lewis, *Autoinhibition with Transcriptional Delay: A Simple Mechanism for the Zebrafish Somiteogenesis Oscillator*, *Current Biology* **13**, 1398–1408 (2003).
- ⁴³M. B. Elowitz und S. Leibler, *A synthetic oscillatory network of transcriptional regulators*, *Nature* **403**, 335–338 (2000).
- ⁴⁴J. Kim und E. Winfree, *Synthetic in vitro transcriptional oscillators*, *Molecular Systems Biology* **7**, 465 (2011).
- ⁴⁵L. Potvin-Trottier, N. D. Lord, G. Vinnicombe und J. Paulsson, *Synchronous long-term oscillations in a synthetic gene circuit*, *Nature* **538**, 514–517 (2016).
- ⁴⁶C. W. Gardiner, *Stochastic methods: a handbook for the natural and social sciences*, 4th ed, (Springer, Berlin, 2009).
- ⁴⁷N. G. v. Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, 3rd ed, (Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2007).
- ⁴⁸B. Nguyen, U. Seifert und A. C. Barato, *Phase transition in thermodynamically consistent biochemical oscillators*, *The Journal of Chemical Physics* **149**, 045101 (2018).

- ⁴⁹C. Fei, Y. Cao, Q. Ouyang und Y. Tu, *Design principles for enhancing phase sensitivity and suppressing phase fluctuations simultaneously in biochemical oscillatory systems*, *Nature Communications* **9**, 1434 (2018).
- ⁵⁰H. Wierenga, P. R. ten Wolde und N. B. Becker, *Quantifying fluctuations in reversible enzymatic cycles and clocks*, *Physical Review E* **97**, 042404 (2018).
- ⁵¹R. Marsland, W. Cui und J. M. Horowitz, *The thermodynamic uncertainty relation in biochemical oscillations*, *Journal of The Royal Society Interface* **16**, 20190098 (2019).
- ⁵²D. Zhang, Y. Cao, Q. Ouyang und Y. Tu, *The energy cost and optimal design for synchronization of coupled molecular oscillators*, *Nature Physics* **16**, 95–100 (2020).
- ⁵³C. del Junco und S. Vaikuntanathan, *High chemical affinity increases the robustness of biochemical oscillations*, *Physical Review E* **101**, 012410 (2020).
- ⁵⁴C. del Junco und S. Vaikuntanathan, *Robust oscillations in multi-cyclic Markov state models of biochemical clocks*, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 055101 (2020).
- ⁵⁵J. H. Fritz, B. Nguyen und U. Seifert, *Stochastic thermodynamics of chemical reactions coupled to finite reservoirs: A case study for the Brusselator*, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 235101 (2020).
- ⁵⁶D. Chiuchiú, Y. Tu und S. Pigolotti, *Error-Speed Correlations in Biopolymer Synthesis*, *Physical Review Letters* **123**, 038101 (2019).
- ⁵⁷S. Rana und A. C. Barato, *Precision and dissipation of a stochastic Turing pattern*, *Physical Review E* **102**, 032135 (2020).
- ⁵⁸D. S. Seara, B. B. Machta und M. P. Murrell, *Irreversibility in dynamical phases and transitions*, *Nature Communications* **12**, 392 (2021).
- ⁵⁹H. Qian, *Phosphorylation Energy Hypothesis: Open Chemical Systems and Their Biological Functions*, *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 113–142 (2007).
- ⁶⁰G. Lan, P. Sartori, S. Neumann, V. Sourjik und Y. Tu, *The energy–speed–accuracy trade-off in sensory adaptation*, *Nature Physics* **8**, 422–428 (2012).
- ⁶¹P. Mehta und D. J. Schwab, *Energetic costs of cellular computation*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 17978–17982 (2012).
- ⁶²A. C. Barato, D. Hartich und U. Seifert, *Information-theoretic versus thermodynamic entropy production in autonomous sensory networks*, *Physical Review E* **87**, 042104 (2013).
- ⁶³G. D. Palo und R. G. Endres, *Unraveling Adaptation in Eukaryotic Pathways: Lessons from Protocells*, *PLOS Computational Biology* **9**, e1003300 (2013).
- ⁶⁴M. Skoge, S. Naqvi, Y. Meir und N. S. Wingreen, *Chemical Sensing by Nonequilibrium Cooperative Receptors*, *Physical Review Letters* **110**, 248102 (2013).
- ⁶⁵A. H. Lang, C. K. Fisher, T. Mora und P. Mehta, *Thermodynamics of Statistical Inference by Cells*, *Physical Review Letters* **113**, 148103 (2014).

- ⁶⁶C. C. Govern und P. R. ten Wolde, *Optimal resource allocation in cellular sensing systems*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 17486–17491 (2014).
- ⁶⁷C. C. Govern und P. R. ten Wolde, *Energy Dissipation and Noise Correlations in Biochemical Sensing*, *Physical Review Letters* **113**, 258102 (2014).
- ⁶⁸D. Hartich, A. C. Barato und U. Seifert, *Nonequilibrium sensing and its analogy to kinetic proofreading*, *New Journal of Physics* **17**, 055026 (2015).
- ⁶⁹P. Sartori, L. Granger, C. F. Lee und J. M. Horowitz, *Thermodynamic Costs of Information Processing in Sensory Adaptation*, *PLOS Computational Biology* **10**, e1003974 (2014).
- ⁷⁰A. C. Barato, D. Hartich und U. Seifert, *Efficiency of cellular information processing*, *New Journal of Physics* **16**, 103024 (2014).
- ⁷¹S. Bo, M. D. Giudice und A. Celani, *Thermodynamic limits to information harvesting by sensory systems*, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2015**, P01014 (2015).
- ⁷²S. Ito und T. Sagawa, *Maxwell's demon in biochemical signal transduction with feedback loop*, *Nature Communications* **6**, 7498 (2015).
- ⁷³T. McGrath, N. S. Jones, P. R. ten Wolde und T. E. Ouldridge, *Biochemical Machines for the Interconversion of Mutual Information and Work*, *Physical Review Letters* **118**, 028101 (2017).
- ⁷⁴A. C. Barato und U. Seifert, *Cost and Precision of Brownian Clocks*, *Physical Review X* **6**, 041053 (2016).
- ⁷⁵M. Uhl und U. Seifert, *Affinity-dependent bound on the spectrum of stochastic matrices*, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **52**, 405002 (2019).
- ⁷⁶D. J. Evans, E. G. D. Cohen und G. P. Morriss, *Probability of second law violations in shearing steady states*, *Physical Review Letters* **71**, 2401–2404 (1993).
- ⁷⁷G. Gallavotti und E. G. D. Cohen, *Dynamical Ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, *Physical Review Letters* **74**, 2694–2697 (1995).
- ⁷⁸J. Kurchan, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **31**, 3719–3729 (1998).
- ⁷⁹J. L. Lebowitz und H. Spohn, *A Gallavotti–Cohen-Type Symmetry in the Large Deviation Functional for Stochastic Dynamics*, *Journal of Statistical Physics* **95**, 333–365 (1999).
- ⁸⁰C. Jarzynski, *Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences*, *Physical Review Letters* **78**, 2690–2693 (1997).
- ⁸¹G. E. Crooks, *Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*, *Physical Review E* **60**, 2721–2726 (1999).
- ⁸²G. E. Crooks, *Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium*, *Physical Review E* **61**, 2361–2366 (2000).

- ⁸³U. Seifert, *Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem*, *Physical Review Letters* **95**, 040602 (2005).
- ⁸⁴T. R. Gingrich, J. M. Horowitz, N. Perunov und J. L. England, *Dissipation Bounds All Steady-State Current Fluctuations*, *Physical Review Letters* **116**, 120601 (2016).
- ⁸⁵M. Nguyen und S. Vaikuntanathan, *Design principles for nonequilibrium self-assembly*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 14231–14236 (2016).
- ⁸⁶P. Pietzonka und U. Seifert, *Universal Trade-Off between Power, Efficiency, and Constancy in Steady-State Heat Engines*, *Physical Review Letters* **120**, 190602 (2018).
- ⁸⁷M. Poletini, A. Lazarescu und M. Esposito, *Tightening the uncertainty principle for stochastic currents*, *Physical Review E* **94**, 052104 (2016).
- ⁸⁸P. Tsobgni Nyawo und H. Touchette, *Large deviations of the current for driven periodic diffusions*, *Physical Review E* **94**, 032101 (2016).
- ⁸⁹J. Guioth und D. Lacoste, *Thermodynamic bounds on equilibrium fluctuations of a global or local order parameter*, *EPL (Europhysics Letters)* **115**, 60007 (2016).
- ⁹⁰P. Pietzonka, F. Ritort und U. Seifert, *Finite-time generalization of the thermodynamic uncertainty relation*, *Physical Review E* **96**, 012101 (2017).
- ⁹¹J. M. Horowitz und T. R. Gingrich, *Proof of the finite-time thermodynamic uncertainty relation for steady-state currents*, *Physical Review E* **96**, 020103 (2017).
- ⁹²S. Pigolotti, I. Neri, É. Roldán und F. Jülicher, *Generic Properties of Stochastic Entropy Production*, *Physical Review Letters* **119**, 140604 (2017).
- ⁹³K. Proesmans und C. V. d. Broeck, *Discrete-time thermodynamic uncertainty relation*, *EPL (Europhysics Letters)* **119**, 20001 (2017).
- ⁹⁴C. Maes, *Frenetic Bounds on the Entropy Production*, *Physical Review Letters* **119**, 160601 (2017).
- ⁹⁵C. Hyeon und W. Hwang, *Physical insight into the thermodynamic uncertainty relation using Brownian motion in tilted periodic potentials*, *Physical Review E* **96**, 012156 (2017).
- ⁹⁶G. Bisker, M. Poletini, T. R. Gingrich und J. M. Horowitz, *Hierarchical bounds on entropy production inferred from partial information*, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2017**, 093210 (2017).
- ⁹⁷K. Brandner, T. Hanazato und K. Saito, *Thermodynamic Bounds on Precision in Ballistic Multiterminal Transport*, *Physical Review Letters* **120**, 090601 (2018).
- ⁹⁸C. Nardini und H. Touchette, *Process interpretation of current entropic bounds*, *The European Physical Journal B* **91**, 16 (2018).
- ⁹⁹D. Chiuchiù und S. Pigolotti, *Mapping of uncertainty relations between continuous and discrete time*, *Physical Review E* **97**, 032109 (2018).

- ¹⁰⁰A. C. Barato, R. Chetrite, A. Faggionato und D. Gabrielli, *Bounds on current fluctuations in periodically driven systems*, *New Journal of Physics* **20**, 103023 (2018).
- ¹⁰¹F. Carollo, R. L. Jack und J. P. Garrahan, *Unraveling the Large Deviation Statistics of Markovian Open Quantum Systems*, *Physical Review Letters* **122**, 130605 (2019).
- ¹⁰²J. Liu und D. Segal, *Thermodynamic uncertainty relation in quantum thermoelectric junctions*, *Physical Review E* **99**, 062141 (2019).
- ¹⁰³G. Guarnieri, G. T. Landi, S. R. Clark und J. Goold, *Thermodynamics of precision in quantum nonequilibrium steady states*, *Physical Review Research* **1**, 033021 (2019).
- ¹⁰⁴T. Koyuk und U. Seifert, *Thermodynamic Uncertainty Relation for Time-Dependent Driving*, *Physical Review Letters* **125**, 260604 (2020).
- ¹⁰⁵S. Ito und A. Dechant, *Stochastic Time Evolution, Information Geometry, and the Cramér-Rao Bound*, *Physical Review X* **10**, 021056 (2020).
- ¹⁰⁶Y. Hasegawa, *Thermodynamic Uncertainty Relation for General Open Quantum Systems*, *Physical Review Letters* **126**, 010602 (2021).
- ¹⁰⁷I. A. Martínez, G. Bisker, J. M. Horowitz und J. M. R. Parrondo, *Inferring broken detailed balance in the absence of observable currents*, *Nature Communications* **10**, 3542 (2019).
- ¹⁰⁸J. Ehrich, *Tightest bound on hidden entropy production from partially observed dynamics*, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2021**, 083214 (2021).
- ¹⁰⁹D. J. Skinner und J. Dunkel, *Estimating Entropy Production from Waiting Time Distributions*, *Physical Review Letters* **127**, 198101 (2021).
- ¹¹⁰B. Ertel, J. van der Meer und U. Seifert, *Operationally accessible uncertainty relations for thermodynamically consistent semi-Markov processes*, *Physical Review E* **105**, 044113 (2022).
- ¹¹¹J. van der Meer, B. Ertel und U. Seifert, *Thermodynamic inference in partially accessible Markov networks: A unifying perspective from transition-based waiting time distributions*, *arXiv:2203.12020 [cond-mat]* (2022).
- ¹¹²K. Brandner, K. Saito und U. Seifert, *Thermodynamics of Micro- and Nano-Systems Driven by Periodic Temperature Variations*, *Physical Review X* **5**, 031019 (2015).
- ¹¹³O. Raz, Y. Subaşı und C. Jarzynski, *Mimicking Nonequilibrium Steady States with Time-Periodic Driving*, *Physical Review X* **6**, 021022 (2016).
- ¹¹⁴R. Moessner und S. L. Sondhi, *Equilibration and order in quantum Floquet matter*, *Nature Physics* **13**, 424–428 (2017).
- ¹¹⁵T. Schmiedl und U. Seifert, *Efficiency at maximum power: An analytically solvable model for stochastic heat engines*, *EPL (Europhysics Letters)* **81**, 20003 (2007).
- ¹¹⁶V. Blickle und C. Bechinger, *Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine*, *Nature Physics* **8**, 143–146 (2012).

- ¹¹⁷I. A. Martínez u. a., *Brownian Carnot engine*, *Nature Physics* **12**, 67–70 (2016).
- ¹¹⁸P. Ponte, Z. Papić, F. Huveneers und D. A. Abanin, *Many-Body Localization in Periodically Driven Systems*, *Physical Review Letters* **114**, 140401 (2015).
- ¹¹⁹A. Lazarides, A. Das und R. Moessner, *Fate of Many-Body Localization Under Periodic Driving*, *Physical Review Letters* **115**, 030402 (2015).
- ¹²⁰D. A. Abanin, W. De Roeck und F. Huveneers, *Theory of many-body localization in periodically driven systems*, *Annals of Physics* **372**, 1–11 (2016).
- ¹²¹M. Falcke, *Reading the patterns in living cells —the physics of ca2+ signaling*, *Advances in Physics* **53**, 255–440 (2004).
- ¹²²A. Rosas, C. Van den Broeck und K. Lindenberg, *Stochastic thermodynamics for a periodically driven single-particle pump*, *Physical Review E* **96**, 052135 (2017).
- ¹²³N. A. Dmitriev und E. B. Dynkin, *On characteristic roots of stochastic matrices*, C. R. (Dokl.) Acad. Sci. URSS **49**, 159 (1945).
- ¹²⁴N. A. Dmitriev und E. B. Dynkin, *On characteristic roots of stochastic matrices*, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.* **10**, 167–184 (1946).
- ¹²⁵J. Swift, *Location of Characteristic Roots of Stochastic Matrices*, Master Thesis, McGill University, 1972.
- ¹²⁶G. S. Goodman, *An intrinsic time for non-stationary finite markov chains*, *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete* **16**, 165–180 (1970).
- ¹²⁷E. Davies, *Embeddable Markov Matrices*, *Electronic Journal of Probability* **15**, 1474–1486 (2010).
- ¹²⁸P. Lencastre, F. Rauschel, T. Rogers und P. G. Lind, *From empirical data to time-inhomogeneous continuous Markov processes*, *Physical Review E* **93**, 032135 (2016).
- ¹²⁹K. Sacha und J. Zakrzewski, *Time crystals: a review*, *Reports on Progress in Physics* **81**, 016401 (2017).
- ¹³⁰V. Khemani, R. Moessner und S. L. Sondhi, *A Brief History of Time Crystals*, *Techn. Ber.* arXiv:1910.10745, arXiv:1910.10745 [cond-mat, physics:hep-th] type: article (arXiv, Okt. 2019).
- ¹³¹F. Wilczek, *Quantum Time Crystals*, *Physical Review Letters* **109**, 160401 (2012).
- ¹³²A. Shapere und F. Wilczek, *Classical Time Crystals*, *Physical Review Letters* **109**, 160402 (2012).
- ¹³³P. Bruno, *Impossibility of Spontaneously Rotating Time Crystals: A No-Go Theorem*, *Physical Review Letters* **111**, 070402 (2013).
- ¹³⁴H. Watanabe und M. Oshikawa, *Absence of Quantum Time Crystals*, *Physical Review Letters* **114**, 251603 (2015).

- ¹³⁵V. K. Kozin und O. Kyriienko, *Quantum Time Crystals from Hamiltonians with Long-Range Interactions*, *Physical Review Letters* **123**, 210602 (2019).
- ¹³⁶V. Khemani, R. Moessner und S. L. Sondhi, *Comment on "Quantum Time Crystals from Hamiltonians with Long-Range Interactions"*, Techn. Ber. arXiv:2001.11037, arXiv:2001.11037 [cond-mat, physics:quant-ph] type: article (arXiv, Jan. 2020).
- ¹³⁷V. K. Kozin und O. Kyriienko, *Reply to "Comment on "Quantum Time Crystals from Hamiltonians with Long-Range Interactions"*, Techn. Ber. arXiv:2005.06321, arXiv:2005.06321 [cond-mat, physics:quant-ph] type: article (arXiv, Mai 2020).
- ¹³⁸P. Öhberg und E. M. Wright, *Quantum Time Crystals and Interacting Gauge Theories in Atomic Bose-Einstein Condensates*, *Physical Review Letters* **123**, 250402 (2019).
- ¹³⁹A. Syrwid, A. Kosior und K. Sacha, *Comment on "Quantum Time Crystals and Interacting Gauge Theories in Atomic Bose-Einstein Condensates"*, *Physical Review Letters* **124**, 178901 (2020).
- ¹⁴⁰P. Öhberg und E. M. Wright, *Öhberg and Wright Reply*, *Physical Review Letters* **124**, 178902 (2020).
- ¹⁴¹A. Syrwid, A. Kosior und K. Sacha, *Lack of a genuine time crystal in a chiral soliton model*, *Physical Review Research* **2**, 032038 (2020).
- ¹⁴²K. Sacha, *Modeling spontaneous breaking of time-translation symmetry*, *Physical Review A* **91**, 033617 (2015).
- ¹⁴³V. Khemani, A. Lazarides, R. Moessner und S. L. Sondhi, *Phase Structure of Driven Quantum Systems*, *Physical Review Letters* **116**, 250401 (2016).
- ¹⁴⁴D. V. Else, B. Bauer und C. Nayak, *Floquet Time Crystals*, *Physical Review Letters* **117**, 090402 (2016).
- ¹⁴⁵A. Pizzi, J. Knolle und A. Nunnenkamp, *Period- n Discrete Time Crystals and Quasicrystals with Ultracold Bosons*, *Physical Review Letters* **123**, 150601 (2019).
- ¹⁴⁶F. M. Surace u. a., *Floquet time crystals in clock models*, *Physical Review B* **99**, 104303 (2019).
- ¹⁴⁷J. Zhang u. a., *Observation of a discrete time crystal*, *Nature* **543**, 217–220 (2017).
- ¹⁴⁸S. Choi u. a., *Observation of discrete time-crystalline order in a disordered dipolar many-body system*, *Nature* **543**, 221–225 (2017).
- ¹⁴⁹S. Pal, N. Nishad, T. S. Mahesh und G. J. Sreejith, *Temporal Order in Periodically Driven Spins in Star-Shaped Clusters*, *Physical Review Letters* **120**, 180602 (2018).
- ¹⁵⁰J. Rovny, R. L. Blum und S. E. Barrett, *Observation of Discrete-Time-Crystal Signatures in an Ordered Dipolar Many-Body System*, *Physical Review Letters* **120**, 180603 (2018).
- ¹⁵¹J. Smits, L. Liao, H. T. C. Stoof und P. van der Straten, *Observation of a Space-Time Crystal in a Superfluid Quantum Gas*, *Physical Review Letters* **121**, 185301 (2018).

- ¹⁵²K. Giergiel, A. Kosior, P. Hannaford und K. Sacha, *Time crystals: Analysis of experimental conditions*, *Physical Review A* **98**, 013613 (2018).
- ¹⁵³A. Lazarides und R. Moessner, *Fate of a discrete time crystal in an open system*, *Physical Review B* **95**, 195135 (2017).
- ¹⁵⁴N. Y. Yao, C. Nayak, L. Balents und M. P. Zaletel, *Classical discrete time crystals*, *Nature Physics* **16**, 438–447 (2020).
- ¹⁵⁵Z. Gong, R. Hamazaki und M. Ueda, *Discrete Time-Crystalline Order in Cavity and Circuit QED Systems*, *Physical Review Letters* **120**, 040404 (2018).
- ¹⁵⁶R. R. W. Wang, B. Xing, G. G. Carlo und D. Poletti, *Period doubling in period-one steady states*, *Physical Review E* **97**, 020202 (2018).
- ¹⁵⁷F. M. Gambetta, F. Carollo, M. Marcuzzi, J. P. Garrahan und I. Lesanovsky, *Discrete Time Crystals in the Absence of Manifest Symmetries or Disorder in Open Quantum Systems*, *Physical Review Letters* **122**, 015701 (2019).
- ¹⁵⁸F. M. Gambetta, F. Carollo, A. Lazarides, I. Lesanovsky und J. P. Garrahan, *Classical stochastic discrete time crystals*, *Physical Review E* **100**, 060105 (2019).
- ¹⁵⁹T. L. Heugel, M. Oscity, A. Eichler, O. Zilberberg und R. Chitra, *Classical Many-Body Time Crystals*, *Physical Review Letters* **123**, 124301 (2019).
- ¹⁶⁰B. Buča, J. Tindall und D. Jaksch, *Non-stationary coherent quantum many-body dynamics through dissipation*, *Nature Communications* **10**, 1730 (2019).
- ¹⁶¹C. Booker, B. Buča und D. Jaksch, *Non-stationarity and dissipative time crystals: spectral properties and finite-size effects*, *New Journal of Physics* **22**, 085007 (2020).
- ¹⁶²S. Gupta, A. Campa und S. Ruffo, *Statistical Physics of Synchronization*, (Springer International Publishing, Cham, 2018).
- ¹⁶³R. Khasseh, R. Fazio, S. Ruffo und A. Russomanno, *Many-Body Synchronization in a Classical Hamiltonian System*, *Physical Review Letters* **123**, 184301 (2019).
- ¹⁶⁴K. Wood, C. Van den Broeck, R. Kawai und K. Lindenberg, *Universality of Synchrony: Critical Behavior in a Discrete Model of Stochastic Phase-Coupled Oscillators*, *Physical Review Letters* **96**, 145701 (2006).
- ¹⁶⁵K. Wood, C. Van den Broeck, R. Kawai und K. Lindenberg, *Critical behavior and synchronization of discrete stochastic phase-coupled oscillators*, *Physical Review E* **74**, 031113 (2006).
- ¹⁶⁶T. Herpich, J. Thingna und M. Esposito, *Collective Power: Minimal Model for Thermodynamics of Nonequilibrium Phase Transitions*, *Physical Review X* **8**, 031056 (2018).
- ¹⁶⁷T. Herpich und M. Esposito, *Universality in driven Potts models*, *Physical Review E* **99**, 022135 (2019).
- ¹⁶⁸M. Esposito, K. Lindenberg und C. Van den Broeck, *Universality of Efficiency at Maximum Power*, *Physical Review Letters* **102**, 130602 (2009).

- ¹⁶⁹N. Shiraishi, K. Saito und H. Tasaki, *Universal Trade-Off Relation between Power and Efficiency for Heat Engines*, *Physical Review Letters* **117**, 190601 (2016).
- ¹⁷⁰T. Koyuk und U. Seifert, *Operationally Accessible Bounds on Fluctuations and Entropy Production in Periodically Driven Systems*, *Physical Review Letters* **122**, 230601 (2019).
- ¹⁷¹B. Remlein, V. Weissmann und U. Seifert, *Coherence of oscillations in the weak-noise limit*, *Physical Review E* **105**, 064101 (2022).
- ¹⁷²D. Escaff, I. L. D. Pinto und K. Lindenberg, *Arrays of stochastic oscillators: Nonlocal coupling, clustering, and wave formation*, *Physical Review E* **90**, 052111 (2014).
- ¹⁷³J. E. Curtis, B. A. Koss und D. G. Grier, *Dynamic holographic optical tweezers*, *Optics Communications* **207**, 169–175 (2002).
- ¹⁷⁴V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert und C. Bechinger, *Einstein Relation Generalized to Nonequilibrium*, *Physical Review Letters* **98**, 210601 (2007).
- ¹⁷⁵I. A. Martínez, A. Petrosyan, D. Guéry-Odelin, E. Trizac und S. Ciliberto, *Engineered swift equilibration of a Brownian particle*, *Nature Physics* **12**, 843–846 (2016).
- ¹⁷⁶M. Gavrilov und J. Bechhoefer, *Feedback traps for virtual potentials*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **375**, 20160217 (2017).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1	Ring mit Ω Zuständen und homogenen Raten.	32
Abbildung 2.2	Konditionierte Wahrscheinlichkeit $p(1, t 1, 0)$ für Ring mit homogenen Raten.	33
Abbildung 3.1	Beispiel für ein Markov-System mit einer multi-zyklischen Netzwerktopologie.	44
Abbildung 3.2	Minimale Kosten ΔS für endliche, voll vernetzte und unizyklische Systeme.	47
Abbildung 3.3	Universelle Schranke an Entropie ΔS	49
Abbildung 3.4	Skalierung von ΔS mit Ω	49
Abbildung 3.5	Anwendung der Schranke auf Modell eines biochemischen Oszillators.	50
Abbildung 4.1	Konturlinien konstanter Kohärenz \mathcal{R} im ρ_2 -Raum.	59
Abbildung 4.2	Skizze einer Periode externen Treibens.	59
Abbildung 4.3	Stroboskopische Korrelationsfunktion $p(1, m\tau 1, 0)$	62
Abbildung 4.4	Vergleich der Energiedissipation von getriebenem und autonomen Modellen.	64
Abbildung 4.5	Beschreibung alternativer zeitabhängiger Modelle für $\Omega = 5$ Zustände.	66
Abbildung 4.6	Eigenwertspektrum von ρ_2 und den Eigenwerten stochastischer Matrizen.	67
Abbildung 4.7	Aufteilung des Zustandsraums des Doppelmulden-Modells in zwei Untermengen.	70
Abbildung 4.8	Numerisch optimierte Energielandschaften des Doppelmulden-Modells.	75
Abbildung 4.9	Minimale thermodynamische Kosten ΔS gegen die Systemgröße N	76
Abbildung 4.10	Minimale thermodynamische Kosten ΔS gegen die Kohärenz \mathcal{R}	76
Abbildung 4.11	Skizze des zweidimensionalen Vielteilchenmodells eines diskreten Zeitkristalls.	81
Abbildung 4.12	Diverse Observablen gegen die Kopplungsstärke J für die vollständig vernetzte Modellvariante.	88
Abbildung 4.13	Diverse Observablen gegen die Kopplungsstärke J für die zweidimensionale Modellvariante.	90

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 4.14	Entropieproduktionsrate pro Spin gegen die Kopplungsstärke im 2D-Modell	91
Abbildung 4.15	Spinkonfigurationen des zweidimensionalen Modells.	93

DANKSAGUNG

Herzlichst danke ich Prof. Dr. Udo Seifert für die Möglichkeit am II. Institut für Theoretische Physik promovieren zu dürfen, für die Chance mich in Forschungsthemen frei zu entfalten, und für die stets neue Perspektiven eröffnenden Gespräche.

Prof. Dr. Andre Cardoso Barato danke ich für die gute Betreuung und Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Jörg Main danke ich zum Einen für die Übernahme des Mitberichts und zum Anderen nochmals für die hervorragende Betreuung während meiner Masterarbeit, die mich dazu motiviert hat im Anschluss an das Masterstudium weiterhin Grundlagenforschung zu betreiben. Für die Funktion als Prüfungsvorsitzenden danke ich Prof. Dr. Jörg Wrachtrup.

Benjamin Ertel und Ulrich Pfister danke ich für die gute Zusammenarbeit während ich ihre Abschlussarbeiten betreuen durfte. Benjamin Ertel danke ich außerdem sehr für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank Frau Steinhauser für Ihre kompetente und freundliche Unterstützung bei organisatorischen Dingen jeglicher Belange, dem Admin-Team für Ihre Hilfe (insbesondere im Zusammenhang mit dem in die Jahre gekommenen Rechencluster) und allen weiteren (ehemaligen) DoBaMas für ihre erheiternde Gesellschaft, zum Beispiel bei Kafferunden oder Fondue- und Racletteabenden.

Meinen Eltern und Familie danke ich sehr für die vielseitige Unterstützung während meiner Promotion und auch während meines gesamten Studiums. Ohne euch wäre das nicht möglich gewesen! Zuletzt gilt mein Dank Annamaria, meiner geliebten Freundin. Deine Ermunterungen und Ablenkungen haben alle Herausforderungen geschmälert.