

Wk:

Ausgangspunkt.

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3)$$

$$= p(x_3, t_3 | x_2, t_2) p(x_2, t_2 | x_1, t_1) p(x_1, t_1)$$

$$\Rightarrow p(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int dx_2 p(x_3, t_3 | x_2, t_2) p(x_2, t_2 | x_1, t_1)$$

( Chapman - Kolmogorow )

Frage: Ziehen Entwicklung von  $p(x_3, t_3 | x_1, t_1)$

entwickle dazu  $p(x_3, t_3 | x_2, t_2)$  für kleine  
Zeitschritte  $\Delta t = t_3 - t_2$

man erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t_3} p(x_3, t_3 | x_1, t_1)$$

Pauli -

Mastergleichung für  
bed. Unumschreiblichkeit

$$= \int dx_2 [ W(x_3; x_2, t_3) p(x_2, t_3 | x_1, t_1)$$

$$- W(x_2; x_3, t_3) p(x_3, t_3 | x_1, t_1) ]$$

$W(x_3; x_2, t_3)$ : Übergangswahrsch. pro Zeiteinheit  
(Übergangsrate),  
für den Übergang von Zustand  $x_2$  in den  
Zustand  $x_3$  zur Zeit  $t_3$

Umschreiben:

Multipliziere mit  $p(x_1, t_1)$   
und integriere über alle Zustände  $x_1$

benutze:

$$\begin{aligned} & \int dx_1 p(x_3, t_3 | x_1, t_1) \cdot p(x_1, t_1) \\ &= \int dx_1 \underbrace{p(x_1, t_1; x_3, t_3)}_{\text{Verbund-Wahrsch.}} = p(x_3, t_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t_3} p(x_3, t_3) \\ = \int dx_2 [ W(x_3; x_2, t_3) p(x_2, t_3) \end{aligned}$$

$$- W(x_2; x_3, t_3) p(x_3, t_3)]$$

Einfachere Notation:

$$t_3 \rightarrow t, \quad x_3 \rightarrow x, \quad x_2 \rightarrow x'$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \\ = \int dx' [W(x; x', t) p(x', t) \\ - W(x'; x, t) p(x, t)] \end{aligned}$$

Mastergleichung bei  
Kontinuierliche Zustandsvariable  $x$

Interpretation

1. Term: Zunahme der Wdusch. für System im Zustand  $x$   
infolge von Übergängen aus anderen Zuständen  $x'$

2. Term:

Abnahme der Wahrsch. durch  
Übergang von  $x$  nach  $x'$

Bemerkungen:

- Diskrete Form der Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = \sum_{x' \neq x} \left[ w(x; x', t) p(x', t) - w(x'; x, t) p(x, t) \right]$$

- Berechnung von Übergangsraten?

Quantenmechanik:

Fermi's goldene Regel (Zeitabh. Streuptheorie)

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle m | \hat{V} | n \rangle \rho(E_m - E_n)$$

$\uparrow$  Übergangsrate zwischen diskreten Zuständen  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$

$\uparrow$  Streupotenziale     $\uparrow$  Energiedichte     $\swarrow$  Zeitlind. Verteilung Streuung

• Einfaches Beispiel zur <sup>diskreten</sup> Mastergleichung:  
Radioaktiver Zerfall

Ausgangspunkt: Zur Zeit  $t_0$  liegen  $N_0$  angeregte Kerne eines radioaktiven Materials vor

- Sei  $w$  die Übergangswahrsch. für den Zerfall eines ~~einzelnen~~ einzelnen Kernes

Annahme:

Die entsprechende Rate für  $n$  Kerne

sei  $n \cdot w$

Mastergleichung

$$\frac{d}{dt} \underbrace{p_n(t)}_{\dot{p}_n} = \underbrace{(n+1)w}_{\text{Gewinn}} \underbrace{p_{n+1}(t)}_{p_{n+1}} - \underbrace{nw}_{\text{Verlust}} \underbrace{p_n(t)}_{p_n}$$

Betrachte Zeitentwicklung des Mittelwerts  $\langle N(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n(t)$

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n$$

$n=0$ 

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \left( \omega n(n+1) p_{n+1} - n \cdot n p_n \right)$$

$$= \omega \left( \sum_{\tilde{n}=1}^{\infty} (\tilde{n}-1) \tilde{n} p_{\tilde{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n^2 p_n \right) \quad \tilde{n} = n+1$$

In ~~der~~ der ersten Summe  
kann man auch  $\sum_{\tilde{n}=0}^{\infty}$ , da der Term  $\tilde{n}=0$   
keinen Beitrag liefert!

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n = \omega \cancel{\sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \tilde{n} p_{\tilde{n}}} - \omega \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \tilde{n} p_{\tilde{n}} - \cancel{\sum_{n=0}^{\infty} n^2 p_n \omega}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \dot{p}_n = -\omega \sum_{n=0}^{\infty} n p_n$$

 $\Leftrightarrow$ 

$$\frac{d}{dt} \langle N(t) \rangle = -\omega \langle N \rangle$$

$$\langle N(t) \rangle = \sum n p_n$$

Lösung:

$$\langle N(t) \rangle = n_0 e^{-\omega t}$$

übliches Zerfallsgesetz

# I.5. Brown'sche Bewegung

→ wichtiges methodisches und konzeptionelles  
Beispiel für die Theorie stochastischer Prozesse

Geschichte:

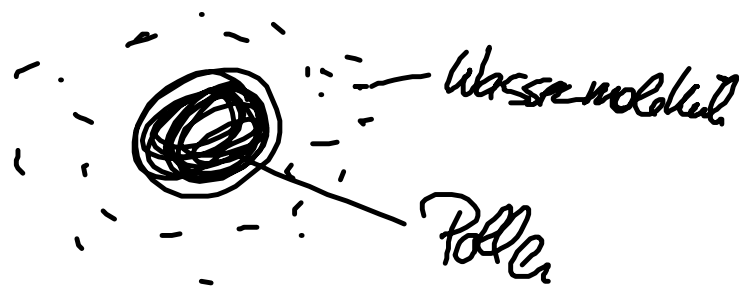
1827: Der Botaniker <sup>Robert</sup> Brown beobachtete die ungerichtete ~~totale~~ Bewegung von "Pollen" (Pollenkörnern) im Wasser durch ein Mikroskop



1905: Deutung durch A. Einstein

⇒ Irreguläre Bewegung resultiert aus Stößen der im Mikroskop unsichtbaren Wassermoleküle gegen die größeren, sichtbaren Pollen

Pollenfäden stoßen ca  $10^{21}$  mal pro Sekunde  
mit einem Wassermolekül zusammen



$\Rightarrow$  Zufallsbegegnung

Rechte Separation der  
Zeitskalen (rechter Separation von  
Längenskalen)

Pollen  $\sim 10^{-5}$  m

Wasser  $\sim 10^{-10}$  m

relevante Zeitskala für die Pollen

$$10^{-9} \text{ s} \sim 10^{-6} \text{ s} \gg 10^{-14} \text{ s}$$

typ. Relaxationszeit für  
die Wassermoleküle

und Beschreibung

1906: Parallele Deutung durch Smoluchowski

1908: Alternative Theorie durch Paul Langevin

$\rightarrow$  Stochastische Differentialgleichung

1923: Wahrscheinlichkeitstheoret. Beschreibung durch N. Wiener

$\rightarrow$  "Wiener Prozess"



# I, S. 1, Brown'sche Bewegung und Diffusionsgleichung

Betrachte Behälter mit Flüssigkeit, enthält  
Kolloidsuspension

(große Teilchen in einem  
Bad kleinerer Teilchen)  
z.B. Pollen in Wasser

Sei  $n(\underline{r}, t) d\underline{r}$  : Zahl der Kolloidteilchen im Volumenelement  
oder  $n(\underline{r}, t) = N$  in  $d\underline{r} (= dV)$  zum Zeit  $t$

Teilchenzahlerhaltung

$\Rightarrow$  Kontinuitätsgleichung

Integrierte Form

$$\frac{d}{dt} \int_{\bar{V}} n(\underline{r}, t) = - \int_{\partial \bar{V}} d\sigma \, j_N(\underline{r}, t)$$

$\bar{V}$   
Subvolumen

$\partial \bar{V}$   
Teilchenstromdichte

Zahl der Teilchen, die durch die Grenzfläche nach außen strömen pro Zeiteinheit

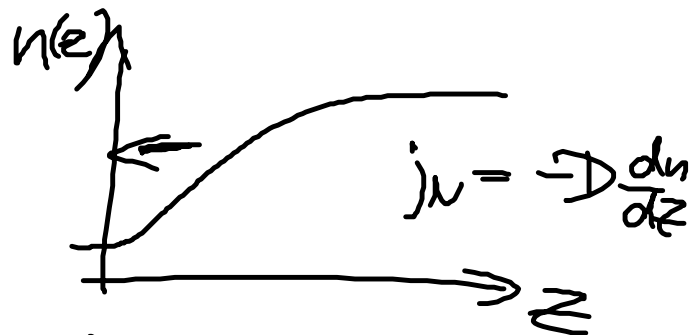
Differentialielle Form

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r}, t) + \nabla \cdot \underline{j}_N(\underline{r}, t) = 0$$

Ansatz für den Strom

Fick'sches Gesetz

$$\underline{j}_N(\underline{r}, t) = -D \nabla n(\underline{r}, t)$$



$D$ : Diffusionskoeffizient

$$\Rightarrow \text{Diffusionsgl.} \quad \left| \frac{\partial}{\partial t} n(\underline{r}, t) = D \nabla^2 n(\underline{r}, t) \right|$$

$$= D \Delta n(\underline{r}, t)$$

allgemein

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{P(\underline{r}, t)} = D \nabla^2 P(\underline{r}, t)$$

Wahrsch., dass sich  
ein Teilchen zur  
Zeit  $t$  im Volumen  $dV$   
des befindet

im "Bad"  
(Lösungsmittel, Umgebung)

Partielle DGL (Diff. gl.)

Mathemat. Lösung durch Fouriertransformation

$$P(\underline{r}, 0) = \delta(\underline{r} - \underline{r}_0)$$

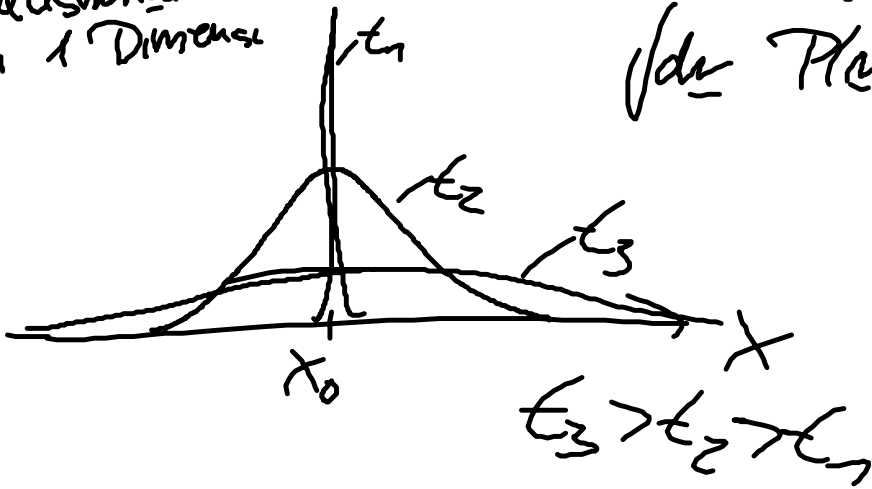
$$P(\underline{r}, t | \underline{r}_0, 0)$$

$$= \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{(\underline{r} - \underline{r}_0)^2}{4Dt}}$$

Multivariat  
in 1 Dimension

normierte Gaußverteilung!

$$\int d\underline{x} P(\underline{x}, t | \underline{x}_0, 0) = 1$$



Folgerungen:

$$\bullet \langle \underline{N}(t) \rangle = \int d\underline{x} \underline{x} P(\underline{x}, t | \underline{x}_0, 0)$$

Mittelwert

$$= \underline{x}_0 = \text{const}$$

• Mittlere Verschiebungsquadrat

$$\langle (\Delta \underline{N}(t))^2 \rangle = \langle (\underline{N}(t) - \underline{x}_0)^2 \rangle$$

$$= \int d\underline{x} (\underline{x} - \underline{x}_0)^2 P(\underline{x}, t | \underline{x}_0, 0)$$

$$\sim 3 \cdot 2Dt$$

Faktor 3 resultiert  
aus 3 Dimensionen

$$\langle (\Delta v(t))^2 \rangle = 6 D t$$

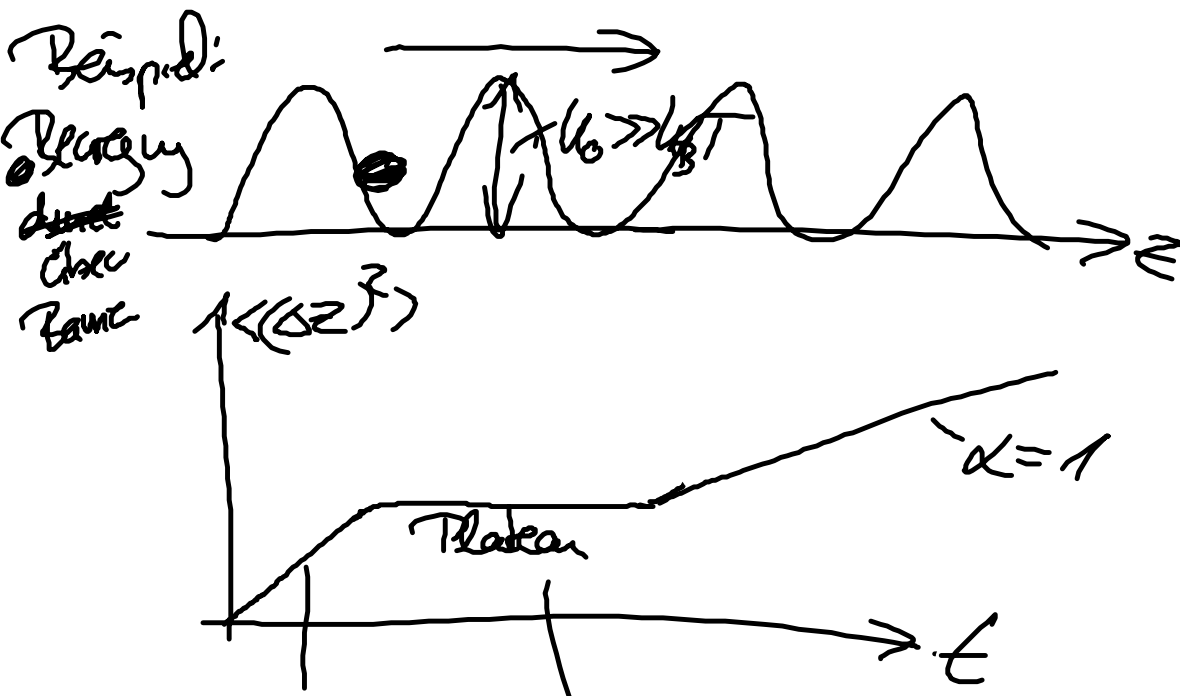
Einstei-  
Relation

Charakteristisch für Diffusion und  
Brown'sche Bewegung!

unentwickelten- oder gelösten  
in vielen Systemen beobachtet man, zumindest in bestimmten  
Zeitbereichen, Abweichungen von diffusen Verhalten

$$\langle (\Delta v(t))^2 \rangle = A t^\alpha$$

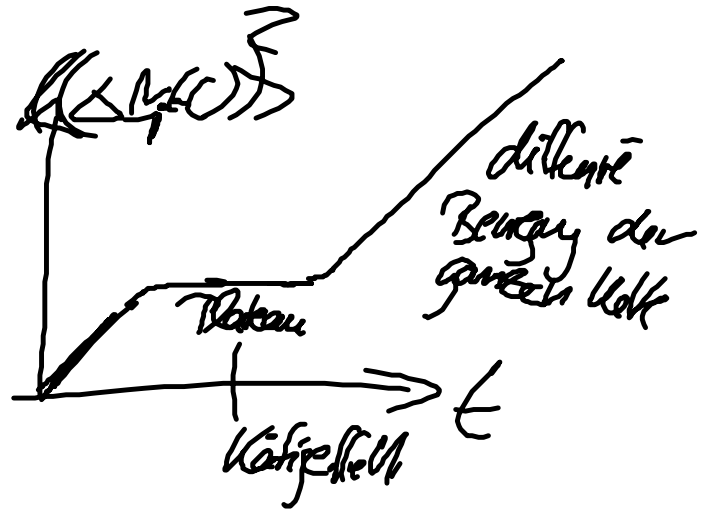
$\alpha = 1$ : diffusiv  
 $\alpha < 1$ : subdiffusiv  
 $\alpha > 1$ : superdiffusiv



$\alpha = 1$

$\alpha \rightarrow 0$

◦ Lineare Polymere



◦ Beispiel für superdiffusives Verhalten.

'aktive' Teilchen

≙ Teilchen mit Eigenantrieb

◦ biolog. Teilchen: Bakterien

◦ künstl. "Nanomotoren"

Eigenantrieb führt  
zur Abweichung vom  
normalen diffusen Verhalten!

