Wh:

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-Kolmogorov

Frage: Zeitentwicklung 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:

Pauli-Mastergleichung für bed. Wahrscheinlichkeit

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t_3} p(x_3,t_3 \,|\, x_1,t_1) = \int dx_2 \left[W(x_3;\, x_2\, t_3)\, p(x_2,t_3 \,|\, x_1,t_1) - W(x_2;\, x_3\, t_3)\, p(x_3,t_3 \,|\, x_1\, t_1) \right]}$$

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

Umschreiben:

Multiplizieren mit $p(x_1, t_1)$
und integrieren über alle Zustände x_1

benutze:

$$\int dx_1 \; p(x_3, t_3 | x_1, t_1) \cdot p(x_1, t_1)$$

$$= \int dx_1 \; \underbrace{p(x_1, t_1; x_3, t_3)}_{\text{Verbund-Wahrsch.}} = p(x_3, t_3)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t_3} p(x_3, t_3)$$

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

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

Einfachere Notation:

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

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

Mastergleichung für kontinuierliche Zufallsvariable x

Interpretation

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

2\. Term:

Abnahme der Wahrsch. durch Übergänge von x nach x'

Bemerkungen:

- Diskrete Form der Mastergleichung

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

- Berechnung von Übergangsraten?

Quantenmechanik: Fermi's goldene Regel (Zeitabh. Störungstheorie)

$$\underbrace{\omega_{mn}}_{\text{Übergangsrate zwischen diskreten Zuständen } |m\rangle \text{ und } |n\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m| \underbrace{\hat{V}}_{\text{Störpotential}} |n\rangle|^2 \underbrace{\delta(E_m - E_n)}_{\text{Energieerhaltung}}$$

Zeitlich konstante Störung

- Einfaches Beispiel zur diskreten Mastergleichung: Radioaktiver Zerfall

Ausgangspunkt: Zur Zeit t_0 liegen n_0 angeregte Kerne eines radioaktiven Materials vor

- Sei w die Übergangsrate für den Zerfall eines ~~ein~~ einzelnen Kerns

  Annahme:
  Die entsprechende Rate für n Kerne sei $n \cdot w$

Mastergleichung

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

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

$$\Rightarrow \sum n\, \dot{p}_n$$

$n=0$

$$- \sum_{n=0}^{\infty} \left(w\, n(n+1)\, \rho_{n+1} - n \cdot n\, \rho_n \right)$$

$$= w \left(\sum_{\hat{n}=1}^{\infty} (\hat{n}-1)\,\hat{n}\,\rho_{\hat{n}} - \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \rho_n \right) \qquad \hat{n} = n+1$$

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

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n \dot{\rho}_n = w \cancel{\sum_{\hat{n}=0}^{\infty} \hat{n}^2 \rho_n} - w \sum_{\hat{n}=0}^{\infty} \hat{n} \rho_{\hat{n}} - \cancel{\sum_{n=0}^{\infty} n^2 \rho_n w}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \dot{\rho}_n = - w \sum_{n=0}^{\infty} n \rho_n$$

$\Leftrightarrow$

$$\frac{d}{dt} \langle N(t) \rangle = - w \langle N \rangle \qquad \langle N(t) \rangle = \sum n \rho_n$$

Lösung: $\boxed{\langle N(t) \rangle = n_0 e^{-wt}}$

zeitliches Zerfallsgesetz

I.5. Brown'sche Bewegung

→ wichtiges methodisches und konzeptionelles Beispiel für die Theorie stochast. Prozesse

Geschichte:

1827: Der Botaniker Robert Brown beobachtete die ungeordnete ~~freie~~ Bewegung von „Pollen" (Blütenstaubkörner) 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

Pollenteilchen stoßen ca 10^{21} mal pro Sekunde mit einem Wasserteilchen zusammen

⇒ <u>Zufallsbewegung</u>

Beachte Separation der Zeitskalen (resultiert Separation von Längenskalen)

Pollen $\sim \mu m$ (10^{-6} m)

Wasser Å (10^{-10} m)

relevante Zeitskala für die Pollen

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

typ. Relaxations Zeit für die Wassermolekül

1906: Parallele Deutung und Beschreibung durch Smoluchowski

1908: Alternative Theorie durch Paul Langevin
→ Stochast. Differentialgleichung

1923: Wahrscheinlichkeitstheoret. Beschreibung durch N. Wiener

→ „Wiener Prozess"

I. 5. 1. Brown'sche Bewegung und Diffusionsgleichung

Betrachte Behälter mit Flüssigkeit, konkret Kolloidsuspension (große Teilchen in einem Bad kleiner Teilchen) z.B. Pollen in Wasser

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

$\int d\underline{r}\; n(\underline{r}, t) = N \;\; \forall t$

Teilchenzahlerhaltung

$\Rightarrow$ Kontinuitätsgleichung

Integrierte Form

$$\frac{d}{dt}\int_V d\underline{r}\, n(\underline{r},t) = -\int_{O_V} d\underline{O}\; j_N(\underline{r},t)$$

Subvolumen

Teilchenstromdichte

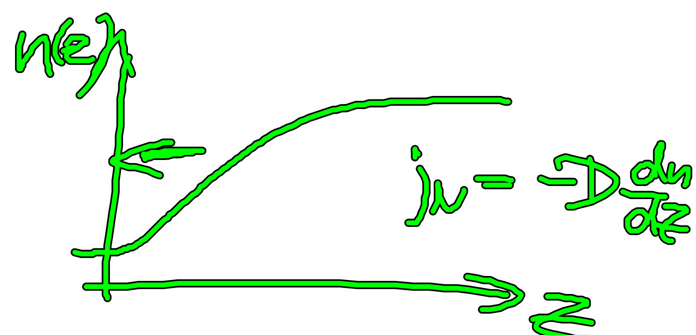
Zahl der Teilchen, die durch die Oberfläche nach außen strömen pro Zeiteinheit

Differentielle Form

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

Ansatz für den Strom — Fick'sches Gesetz

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



D : Diffusionskoeffizient

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

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

allgemeine

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

Wahrsch., dass sich ein Teilchen zur Zeit t im Volumenelement $d\underline{r}$ befindet

im "Bad" (Lösungsmittel, Umgebung)

Partielle DGL (Diff.gl.)

Mathemat. Lösung durch Fouriertransformation

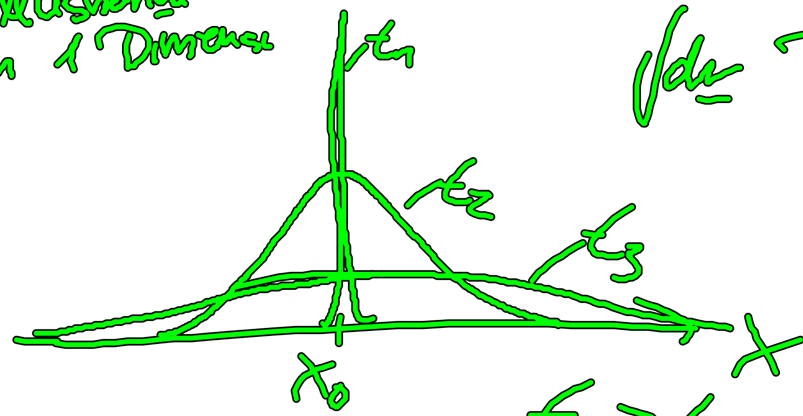
$$P(\underline{r}, 0) = \delta(\underline{r} - \underline{r}_0)$$

$$P(\underline{r}, t \,|\, \underline{r}_0, 0) = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} e^{-\frac{(\underline{r} - \underline{r}_0)^2}{4Dt}}$$

normierte Gaussverteilung !

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

Illustration in 1 Dimension



$t_3 > t_2 > t_1$

Folgerungen:

• $\langle \underline{r}(t) \rangle = \int d\underline{r}\; \underline{r}\; P(\underline{r},t\,|\,\underline{r}_0,0)$

Mittelwert

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

• Mittlere Verschiebungsquadrat

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

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

$$= 3 \cdot 2Dt$$

Faktor 3 resultiert aus Raumdimension

$$\langle (\Delta \underline{r}(t))^2 \rangle = 6Dt$$

Einstein-Relation

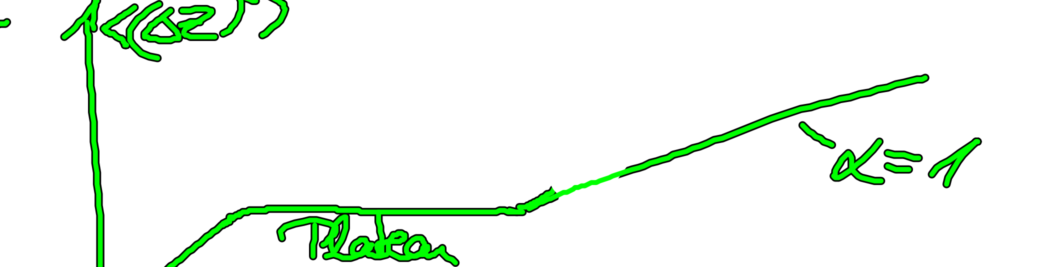
Charakteristisch für Diffusion und Brown'sche Bewegung!

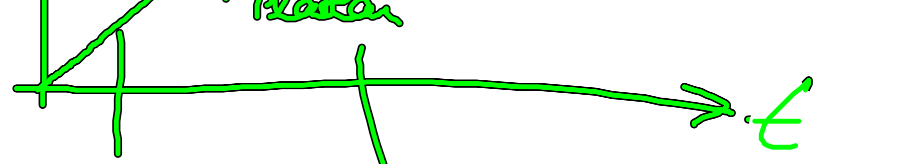
In vielen (unterschiedlichen oder gleichen) Systemen beobachtet man zumindest in bestimmten Zeitbereichen, Abweichungen von diffusivem Verhalten

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = A\, t^{\alpha}$$

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

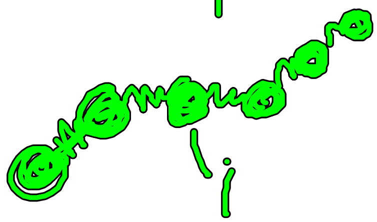
Beispiel: Bewegung durch eine Barriere

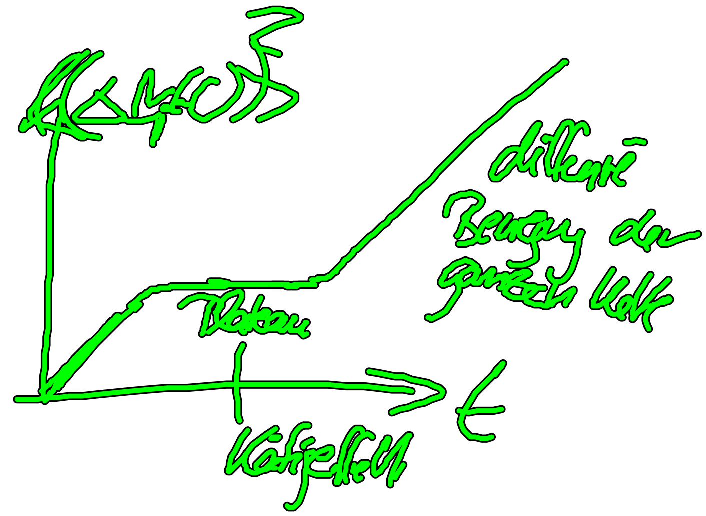




$\alpha = 1$ $\alpha \to 0$

∘ Lineare Polymere

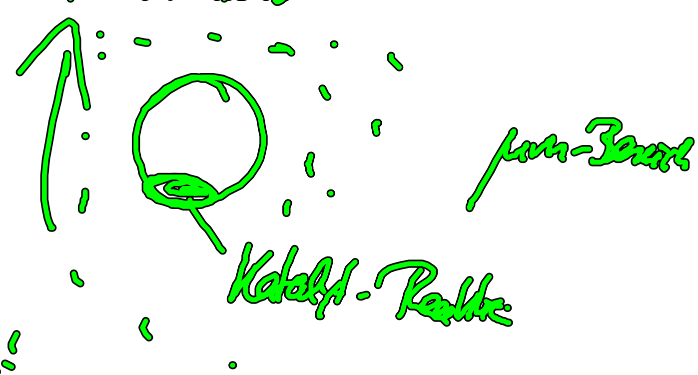




∘ Beispiel für superdiffusives Verhalten.

„aktive" Teilchen
$\hat{=}$ Teilchen mit Eigenantrieb

∘ biolog. Teilchen: Bakterien
∘ künstl. „Nanomotoren"



Eigenantrieb führt zur Abweichung vom normalen diffusiven Verhalten!