

Wdh: Markov-Przep

$$p(x_{n+1}, t_{n+1} \mid \underbrace{x_1, t_1; x_2, t_2; \dots}_{\text{Vergangenheit}}; \underbrace{x_n, t_n}_{\text{Gegenwart}})$$

$$= p(x_{n+1}, t_{n+1} \mid x_n, t_n) \leftarrow \text{Übergangswahrsch.}$$

Markov-Kette

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) \\ = p(x_n, t_n \mid x_{n-1}, t_{n-1}) \cdot p(x_{n-1}, t_{n-1} \mid x_{n-2}, t_{n-2})$$

„Markov-Kette“ $\dots \dots p(x_2, t_2 \mid x_1, t_1) p(x_1, t_1)$

speziell stationäre Prozesse

Zeittranslationsinvarianz: $t \rightarrow t + \varepsilon$

$$p(x, t) = p(x)$$

$$M_2(\varepsilon) = M_2$$

$$\langle x^2 \rangle$$

Zweizellig Wahrsch. $p(x_1, t_1; x_2, t_2)$

$$= p(x_1, 0; x_2, t_2 - t_1)$$

Zeitdifferenz!

Betrachte nun die Autokorrelationsfunktion

$$G(t_1, t_2) = \left\langle \underbrace{\left(\frac{x(t_1)}{x_1} - \frac{M_1(t_1)}{\langle x_1 \rangle} \right)}_{x_1} \underbrace{\left(\frac{x(t_2)}{x_2} - \frac{M_1(t_2)}{\langle x_2 \rangle} \right)}_{x_2} \right\rangle$$

Charakterisiert die Korrelation von Ereignisse zu zwei verschiedene Zeitpunkte t_1, t_2

Berechnung:

$$G(t_1, t_2) = \int dx_1 \int dx_2 (x_1 - M_1(t_1)) \cdot (x_2 - M_1(t_2)) p(x_1, t_1; x_2, t_2)$$

Beim stationären Prozess gilt:

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2) = p(x_1, 0; x_2, t_2 - t_1)$$

und M_1 Zeitunabhängig

⇒ auch die Autokorrelationsfunktion hängt nur von der Zeitdifferenz ab!

$$g(t_1 - t_2) = g(t_2 - t_1)$$

• Zusammenhang mit spektrale Eigenschaft

Betrachte kontinuierliche ^{reelle} Variable $x(t)$ und definiere die Fourier-Transformierte

$$\tilde{x}_T(\omega) = \int_{-T/2}^{T/2} e^{i\omega t} x(t) dt$$

Dabei wird angenommen, dass $x(t)$ nur im Intervall $-T/2 \leq t \leq T/2$ von Null verschieden ist

da $x(t)$ reell folgt

$$\tilde{x}_T^*(\omega) = \tilde{x}_T(-\omega)$$

Umkehrung:
$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{x}_T(\omega) e^{-i\omega t}$$

Spektrale Leistungsdichte

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle |\tilde{x}_T(\omega)|^2 \rangle \quad (*)$$

Interpretation:

$S(\omega) \hat{=}$ "Intensität" im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$

Umschreiben von $\textcircled{*}$

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\langle \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt e^{i\omega t} x(t) \right. \\ &\quad \left. \times \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt' e^{-i\omega t'} x(t') \right\rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt dt' e^{i\omega t - i\omega t'} \langle x(t) x(t') \rangle \end{aligned}$$

Stationärer Prozess (Zeittranslationsinvarianz)

$$\begin{aligned} \langle x(t) x(t') \rangle &= \langle x(0) x(t' - t) \rangle \\ &= \langle x(0) x(\tau) \rangle \end{aligned}$$

Umschreiben des Integral

$$\Rightarrow \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt \quad \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt' \dots \longrightarrow T \int_{-\infty}^{\infty} d\tau$$

Wie im reell-fall
 $\int dx_1 \int dx_2 \dots$
 $= V \int dx_{12} \dots$

Sobald T groß gegen den Bereich,
 in dem $\langle x(0)x(\tau) \rangle \neq 0$

$$\Rightarrow S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle x(0)x(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau}$$

Annahme
 $\langle x \rangle = 0$!

Sei $g(\tau) = \langle x(0)x(\tau) \rangle$

$$\Rightarrow S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} g(\tau)$$

Wiener - Khinchin - Theorem

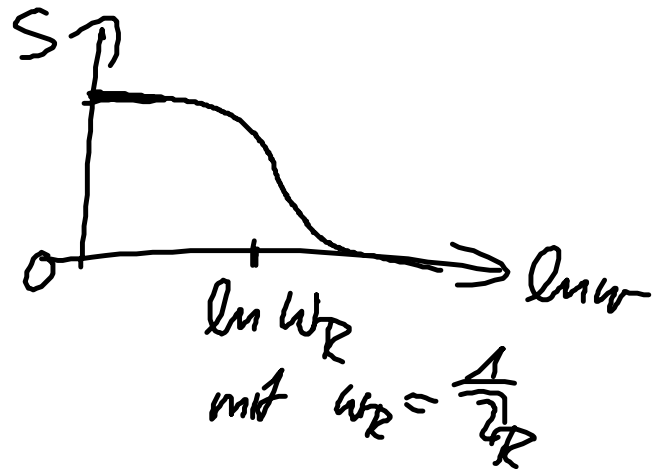
Zusammenhang zw. Spektraldichte und Autokorrelationsfkt.
für stationäre Prozesse

Beispiel:

$$g(\tau) = A e^{-\tau/\tau_R}$$

τ_R : Relaxationszeit

$$S(\omega) = A \frac{2\tau_R}{1 + (\omega\tau_R)^2}$$



Nachbemerkung zur Berechnung von g

Wir hatten im stationären Fall:

$$g(\tau) = \langle x(0)x(\tau) \rangle \quad (\langle x \rangle = 0)$$

$$= \int dx_1 \int dx_2 x_1 x_2 p(x_1, 0; x_2, \bar{t})$$

im thermodyn. Gleichgewicht gilt die
Ergodizitätshypothese

Schar-Mittel (Ensemble-Mittel) $\stackrel{!}{=} \text{Zeitmittel}$

dann

$$\langle x(t) x(\bar{t}) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt x(t) x(\bar{t})$$

analog:

$$\langle x \rangle = \int dx_1 x_1 p(x_1, t_1)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt x(t)$$

1.4. Pauli-Matrixgleichung und Mastergleichung

Ausgangspunkt:

Chapman-Kolmogorow-Gl. (Markov-Modell!)

$$\textcircled{*} p(x_3, t_3 | x_1, t_1) \quad (t_3 > t_2 > t_1)$$

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

Übergangswahrsch.

von x_1 bei t_1 (Anfangszustand)

nach x_3 bei t_3 (Endzustand)

x_2, t_2 : Zwischenzustand

~~x ist kontinuierliche Variable,
 t ist diskret~~

Ziel:

Umformung von $\textcircled{*}$ in eine
differenzielle Form

\Rightarrow Zeitentwicklung der
Übergangswahrsch. !

Teile dazu eine Entwicklung der Übergangswahrsch.

in $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ durch.

Vorbemerkung:

$$\bullet p(x_3, t_1 | x_1, t_1) = \delta(x_1 - x_3)$$

Begründung:
Zum Zeitpunkt t_1 kann
das System nicht gleichzeitig
in verschiedene Zustände sein!
 $x_1 \neq x_3$

analog:

$$P(x_2, t_1 | x_1, t_1) = \delta(x_1 - x_2)$$

- Ansatz für die Entwicklung einer der beteiligten
Übergangswahrsch. in Δt

$$P(x_2, t_2 | x_1, t_1)$$

$$= (1 - \bar{w}(x_1, t_1) \Delta t) \delta(x_1 - x_2) + W(x_2; x_1, t_1) \Delta t + O(\Delta t)^2$$

Map für die Wahrsch.,
dass kein Übergang im
Intervall $[t_1, t_1 + \Delta t]$
stattfindet

$W(x_2; x_1, t_1)$ ist die
Übergangswahrsch. pro Zeiteinheit,
d.h. die Übergangsrate,

dass ein Übergang in einen anderen Zustand $x_2 \neq x_1$ erfolgt

• Festlegung der Größe \bar{w} :

Es muß gelten: $\int dx_2 p(x_2, t_2 | x_1, t_1) \stackrel{!}{=} 1$
System muß konservativ sein!

Kombiniere mit dem Ansatz für $p(x_2, t_2 | x_1, t_1)$

$$\int dx_2 \left[(1 - \bar{w}(x_1, t_1) \Delta t) \delta(x_1 - x_2) + W(x_2 | x_1, t_1) \Delta t + O(\Delta t^2) \right]$$

$$\stackrel{!}{=} 1$$

$$\Leftrightarrow \cancel{1} - \bar{w}(x_1, t_1) \Delta t + \int dx_2 (W(x_2 | x_1, t_1) \Delta t + O(\Delta t^2)) \stackrel{!}{=} \cancel{1}$$

Dividiere durch Δt und lasse
dann Δt gegen Null gehen

$$\Rightarrow \bar{w}(x_1, t_1) = \int dx_2 w(x_2; x_1, t_2)$$

„Verlustrate“
bei x_1 zum Zeit t_1

Populationsrate
anderen Zustände x_2

Gehe nun zurück zur Chapman-Kolmogorow-Gl.

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

Subtrahiere (auf beiden Seiten)

die Größe

$$p(x_3, t_2 | x_1, t_1) \\ = p(x_3, t_3 - \Delta t | x_1, t_1)$$

und dividiere durch Δt , mache anschließend $\Delta t \rightarrow 0$

Linke Seite:

$$\frac{1}{\Delta t} \left(p(x_3, t_3 | x_1, t_1) - p(x_3, t_3 - \Delta t | x_1, t_1) \right)$$
$$\xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} p(x_3, t_3 | x_1, t_1)$$

Rechte Seite

$$\frac{1}{\Delta t} \left(\int dx_2 p(x_3, t_3 | x_2, t_2) p(x_2, t_2 | x_1, t_1) - p(x_3, t_2 | x_1, t_1) \right)$$

setze für $p(x_3, t_3 | x_2, t_2)$ die Entwicklung in Δt ein!

$$= \frac{1}{\Delta t} \left(\int dx_2 p(x_2, t_2 | x_1, t_1) \cdot \left[(1 - \bar{w}(x_2, t_2) \Delta t) \delta(x_2 - x_3) + W(x_3 | x_2, t_2) \Delta t + o(\Delta t^2) \right] - p(x_3, t_2 | x_1, t_1) \right)$$

$$= \frac{1}{\Delta t} \left(\cancel{p(x_3, t_2 | x_1, t_1)} \right)$$

$$\begin{aligned}
& -\bar{w}(x_3, t_2) \Delta t p(x_3, t_2 / x_1, t_1) \\
& + \left(\int dx_2 p(x_2, t_2 / x_1, t_1) \left(W(x_3; x_2, t_2) \Delta t + O(\Delta t^2) \right) \right. \\
& \left. - p(x_3, t_2 / x_1, t_1) \right)
\end{aligned}$$

$$= -\bar{w}(x_3, t_2) p(x_3, t_2 / x_1, t_1) + \int dx_2 p(x_2, t_2 / x_1, t_1) W(x_3; x_2, t_2) + O(\Delta t)$$

Führe nun $\Delta t \rightarrow 0$

durch und beachte, dass dann auch folgt

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} t_2 = t_3$$

Recht Seite

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} -\bar{w}(x_3, t_3) p(x_3, t_3 / x_1, t_1) \\
& + \int dx_2 p(x_2, t_3 / x_1, t_1) W(x_3; x_2, t_3)
\end{aligned}$$

benutze jetzt noch: $\bar{w}(x_3, t_3) = \int dx_2 w(x_2; t_3, x_3)$

→ Rechte Seite:

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

$$- \int dx_2 w(x_2; x_3, t_3) p(x_3, t_3 | x_1, t_1)$$

Bem. Die Zeit t_2 ist herausgefallen!

Kombiniere linke und rechte Seite

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

$$= \int dx_2 \left[W(x_3; \dot{x}_2, t_3) P(x_2, t_3 | x_1, t_1) - W(x_2; \dot{x}_3, t_3) P(x_3, t_3 | x_1, t_1) \right]$$

„Pauli-Master-Gleichung“