

Bemerkung zu den Arbeiten**„Ein einfaches statistisches Modell für Transportvorgänge mit beschränkter Ausbreitungs geschwindigkeit I, II“**

Ergebnisse für das 2-dimensionale Gitter

J. U. KELLER

Institut für Theoretische Physik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1999–2000 [1970]; eingeg. am 7. November 1970)

Verfasser hat in 2 kürzlich erschienenen Arbeiten¹ ein einfaches statistisches Modell für Transportprozesse mit *beschränkter Ausbreitungsgeschwindigkeit* wie Wärmeleitung, Diffusion und Brownsche Bewegung angegeben. Das Modell bestand aus einem Irrflug-Prozeß mit korrelierten Sprungwahrscheinlichkeiten (Markoff-Kette 2. Stufe). Ein physikalisch plausibler Grenzübergang vom Gitter zum Kontinuum lieferte Transportgleichungen, welche im Gegensatz zu den bisher verwendeten Gleichungen von Fourier, Fick und Fokker-Planck stets Prozesse mit *beschränkter Ausbreitungsgeschwindigkeit* beschreiben.

bestimmt. Der Satz von der totalen Wahrscheinlichkeit

$$p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} \pm e_a & \mathbf{n} \\ N & N+1 \end{matrix}\right) = (\frac{1}{2} + s - w) p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} \pm 2 e_a & n \pm e_a \\ N-1 & N \end{matrix}\right) + (\frac{1}{2} - s - w) p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} & \mathbf{n} \pm e_a \\ N-1 & N \end{matrix}\right) + w \left[p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} + e_a + e_{a+1} & \mathbf{n} + e_a \\ N-1 & N \end{matrix}\right) + p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} + e_a - e_{a+1} & \mathbf{n} + e_a \\ N-1 & N \end{matrix}\right) \right] \quad (2)$$

$$\alpha = 1, 2 \pmod{2}.$$

Das IT beginne seine Wanderung im Ursprung.

Für die asymptotischen Erwartungswerte der Lagekoordinate, des Quadrates der Lagekoordinate, der Geschwindigkeit, der Beschleunigung, des sekundlichen Drehwinkels φ der Bahn gegenüber einer Koordinatenachse und der Streuung σ des IT gilt dann:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} E_x(N) = \begin{cases} 0 & \dots x = \alpha, \\ 0 & \dots x = v_a, \\ \frac{a}{2\tau} & \dots x = |v_a|, \\ 0 & \dots x = b_a, \\ (\frac{1}{2} - s - w) \frac{a}{\tau^2} & \dots x = |b_a|, \\ 0 & \dots x = \varphi, \\ \frac{\pi w}{\tau} & \dots x = |\varphi|, \end{cases} \quad (3)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sigma(N) = \frac{1+2s}{1-2s} \frac{a^2}{2\tau}.$$

Der Grenzübergang zum Kontinuum

$$a \equiv \Delta x \rightarrow 0, \quad \tau \equiv \Delta t \rightarrow 0 \quad (4)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. U. KELLER, Institut für Theoret. Physik der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 55.

¹ J. U. KELLER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1202, 1207 [1970].

Das Modell ist in¹ für das 1- und für ein 3-dimensionales (kubisch primitives) Gitter untersucht worden. In dieser Notiz sollen die wichtigsten Ergebnisse für den analogen Irrflug-Prozeß im 2-dimensionalen quadratischen Gitter angeführt werden.

Die theoretische Analyse dieses Prozesses läuft ganz analog der in¹ (Teil II) gegebenen Analyse des 3-dimensionalen Prozesses. Wir betrachten einen Irrflug-Prozeß 2. Markoff-Stufe auf einem unbeschränkten quadratischen Gitter. Die in Ort und Zeit homogenen Übergangswahrscheinlichkeiten sind:

$$p\left(\begin{matrix} \mathbf{n} - i - j & \mathbf{n} - i \\ N-2 & N-1 \end{matrix}\right) = \begin{cases} \frac{1}{2} + s - w & \dots i = j = \pm e_a, \\ \frac{1}{2} - s - w & \dots i = -j = \pm e_a, \\ w & \dots i = \pm e_a, j = \pm e_\beta, \\ 0 & \dots \text{sonst } (\alpha, \beta = 1, 2). \end{cases}$$

Das Irrflug-Teilchen (IT) führt zu jedem der Zeitpunkte $N\tau$ ($N = 0, 1, 2, \dots, \tau > 0$) einen Sprung um 1 Gitterkonstante a aus. Auf das IT wirken keine äußeren Kräfte. $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_i = 0, \pm 1 \pm 2, \dots)$ Ortsvektor, $e_a \dots$ Einheitsvektoren.

Die Dynamik des Prozesses wird durch 2 Parameter $s = s(a, \tau)$, $w = w(a, \tau)$ mit $0 \leq w \leq \frac{1}{2}$, $w + |s| \leq \frac{1}{2}$

lautet:

$$s(\Delta x, \Delta t(\Delta x)) = \sigma_0 + \sigma_1 \Delta x + \dots, \quad (5)$$

$$w(\Delta x, \Delta t(\Delta x)) = w_0 + w_1 \Delta x + \dots$$

wird unter den Nebenbedingungen

$$\Delta x = c \Delta t, \quad c = \text{const}, \quad \sigma_0 = \frac{1}{2} \quad (5)$$

durchgeführt. Hierbei gelten die Entwicklungen

$$\begin{aligned} s(\Delta x, \Delta t(\Delta x)) &= \sigma_0 + \sigma_1 \Delta x + \dots, \\ w(\Delta x, \Delta t(\Delta x)) &= w_0 + w_1 \Delta x + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Aus (5) folgt:

$$w_0 = 0, \quad 0 \leq w_1 \leq \hat{\sigma}_1 \quad \text{mit} \quad \hat{\sigma}_1 = -\sigma_1.$$

Die Bedingungen (5) sichern, daß alle in (3) angegebenen Größen beim Grenzübergang (4) *endlich* bleiben*. Insbesondere gilt

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} E_x(N) = \begin{cases} \frac{c}{2} & \dots x = |v_a|, \\ (\hat{\sigma}_1 - w_1) c^2 \geq 0 & \dots x = |b_a|, \\ \pi w_1 c & \dots x = |\varphi|, \end{cases}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \sigma(N) = \frac{c}{2 \hat{\sigma}_1} \equiv D_0.$$

Die Bahn des IT geht beim Grenzübergang (4), (5) in einen überall stetigen und fast überall differenzier-

* Bei dem in der Literatur (vgl.¹) bisher verwendeten „Einstein-Smoluchowski-Limit“ ist das nicht der Fall. Dieser Limes wird an Stelle von Gl. (5) durch die Forderung $(\Delta x)^2 = 2 D \Delta t$ gekennzeichnet. Dann gilt aber

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} E_{|v_a|}(N) = \infty!$$

baren Polygonzug über, bei dem im Mittel $n_e = 2 w_1$ bzw. $n_s = \sigma_1 - w_1$ viele rechtwinklige Knicke bzw. Spitzen pro Längeneinheit der Bahn auftreten. Wir fordern ferner, daß in jedem Punkt \mathbf{x} der Bahn und zu jeder Zeit t eine eindeutige Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des IT $p\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right)$, ein eindeutiger gewöhnlicher bzw.

absoluter Wahrscheinlichkeitsstrom $j_a\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right)$ bzw. $p_a\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right)$

existiert ($a = 1, 2$; vgl. ¹, S. 1210). Mit diesen Forderungen folgen aus (2), (5), (6) beim Grenzübergang zum Kontinuum (4) die Gleichungen

$$\partial_t p + \sum_a^2 \partial_a j_a = 0, \quad (7a)$$

$$(\tau \partial_t + 1) j_a = -\frac{D_0}{2} \partial_a (p + p_a), \quad (7b)$$

$$(\tau' \partial_t + 1) p_a = -\tau' (\partial_a j_a - \partial_{a+1} j_{a+1}), \quad (7c)$$

$a = 1, 2 \pmod{2}$,

$$\begin{aligned} \tau &= 1/2 c \hat{\sigma}_1, & \tau' &= 1/4 c w_1, \\ \partial_t &= \partial/\partial t, & \partial_a &= \partial/\partial x_a, & \mathcal{A} &= \partial_1^2 + \partial_2^2. \end{aligned}$$

Gleichung (7a) ist der Erhaltungssatz für die Wahrscheinlichkeit bzw. Teilchenzahl, Gl. (7b) kann als verallgemeinertes Diffusionsgesetz interpretiert werden. In Gl. (7c) wird der absolute Wahrscheinlichkeitsstrom p_a mit den Gradienten des gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsstromes j_a verknüpft. Nach Elimination von j_a und p_a aus Gln. (7) folgt für Zeiten

$t \gg \text{Max}(\tau, \tau')$:

$$\begin{aligned} \tau \partial_t^2 p\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right) + \partial_t p\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right) &= D_0 \mathcal{A} p - \frac{D_0}{2 \tau'} \mathcal{A} \int_0^t ds e^{-s/\tau'} p\left(\frac{\mathbf{x}}{t-s}\right) \\ &\quad - D_0^2 \tau' \partial_1^2 \partial_2^2 \int_0^t ds \frac{e^{-s/\tau} - e^{-s/\tau'}}{\tau - \tau'} p\left(\frac{t-s}{\mathbf{x}}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Für kleinere Zeiten treten noch Terme mit $p\left(\frac{\mathbf{x}}{0}\right)$, $\dot{p}\left(\frac{\mathbf{x}}{0}\right)$ auf. Diese relaxieren aber mit τ bzw. τ' .

Die lineare partielle Integro-Differentialgleichung (8) beschreibt einen Transportprozeß mit *beschränkter* Ausbreitungsgeschwindigkeit. Gleichung (8) ist nicht drehinvariant, wohl aber invariant gegenüber Deckungs- transformationen des Gitters (Drehungen am $\pm \frac{1}{2} \pi$). Ändert sich p wenig über Zeiten $\text{Max}(\tau, \tau')$ bzw. Strecken $\text{Max}(\sqrt{2 D_0 \tau}, \sqrt{2 D_0 \tau'})$, so geht (8) über in

$$\tau \partial_t^2 p + \partial_t p = \frac{D_0}{2} \mathcal{A} p - \tau' D_0^2 \partial_1^2 \partial_2^2 p\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right) + \vartheta(\tau'^2) \quad (9)$$

$\dots t \gg \text{Max.}(\tau, \tau')$.

Dieselbe Gleichung erhält man auch, wenn man die Anzahl der Knicke pro Längeneinheit der Bahnkurve sehr groß macht, wenn also in (8) $\tau' \rightarrow 0$ geht. Im Grenzfall $n_e \rightarrow \infty$, $n_s \rightarrow \infty$, $c \rightarrow \infty$, $D_0 = \text{const}$ geht (9) in die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\partial_t p = \frac{1}{2} D_0 \mathcal{A} p$$

über. Eine Analyse von (8) soll an anderer Stelle gegeben werden.

Messung des transversalen Relaxationsverhaltens in Mehrlinienspektren der kernmagnetischen Resonanz

W. STEMPFLE und E. G. HOFFMANN

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
(Z. Naturforsch. **25 a**, 2000–2003 [1970]; eingeg. am 2. November 1970)

Es wird eine Methode zur *gleichzeitigen* Bestimmung des transversalen Spin-Relaxationsverhaltens mehrerer, möglicherweise sogar aller Linien eines NMR-Viellinienspektrums angegeben. Der eine Meiboom-Gill-Impulsfolge begleitende Spin-Echo-Interferenzzug wird einer Fourier-Transformation unterzogen, und zur Gewinnung der Echofolge der einzelnen NMR-Signale werden mehrere partielle Rücktransformationen durchgeführt.

Die Spin-Echo-Methode ermöglicht derzeit in ihrer ursprünglichen (Hahn¹) Art oder in abgewandelten Formen (z. B. Carr-Purcell², Meiboom-Gill³) die genauesten Messungen der longitudinalen Relaxations-

zeit T_1 und der transversalen Relaxationszeit T_2 und ist darüber hinaus mit Erfolg für Messungen von Selbstdiffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten schneller Austauschreaktionen eingesetzt worden. Bei Substanzen und Substanzgemischen mit einer Vielzahl von Linien im NMR-Spektrum, die für den Chemiker interessanter sind, versagt sie aber zumeist, da die Pulsfolgen dann zu recht komplizierten Interferogrammen führen, die sich ohne weiteres nicht auswerten lassen. Eine Auswertung wird aber leicht möglich, wenn man auf die Signale der Spin-Echo-Serie die Fourier-Transformation *konsequent* anwendet. Praktisch wurde die Fourier-Transformation der freien Induktion (Abfall der Kerninduktion nach einem RF-Puls) erstmals von ERNST⁴ zur Gewinnung von NMR-Spektren durchgeführt. Von VOLD, WAUGH, KLEIN und PHELPS⁵ wurden später auch die *einzelnen Echos* im Rahmen von T_1 -Messungen verschiedener Linien eines Spektrums transformiert und eine ähnliche Behandlung von Spin-Echos auch zur Ermittlung von T_2 -Werten vor-

¹ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

² R. R. ERNST u. W. A. ANDERSON, Rev. Sci. Instrum. **37**, 93 [1966].

³ R. L. VOLD, J. S. WAUGH, M. P. KLEIN u. D. E. PHELPS, J. Chem. Phys. **48**, 3831 [1968].

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. G. HOFFMANN, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1.

¹ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

² H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

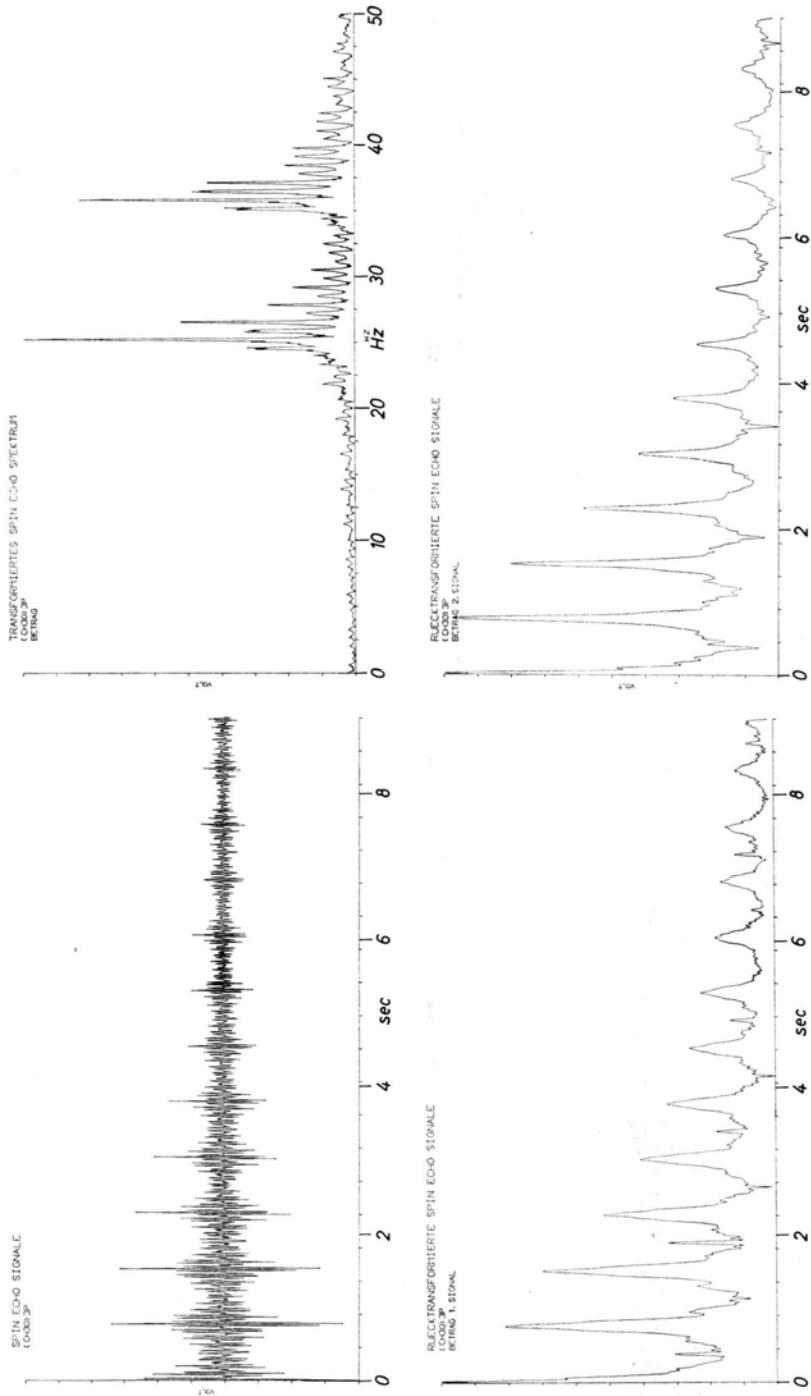


Abb. 1. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (Beispiel der Behandlung einer durch Kopplung bedingten Signalaufspaltung): Spin-Echofolge des Protonendoublets mit einer Kopplungskonstante $J=10,7$ Hz, aufgenommen mit 180° -Pulsabständen von $2\tau=7,54 \cdot 10^{-1}$ s, also $J \cdot 2\tau=8,3$. (T_2 der nicht speziell entgasten Probe für die einzelnen Signale ergibt sich zu 3,7 s. In diesem trivialen Fall hätte man T_2 natürlich dem Interferogramm direkt entnehmen können.)

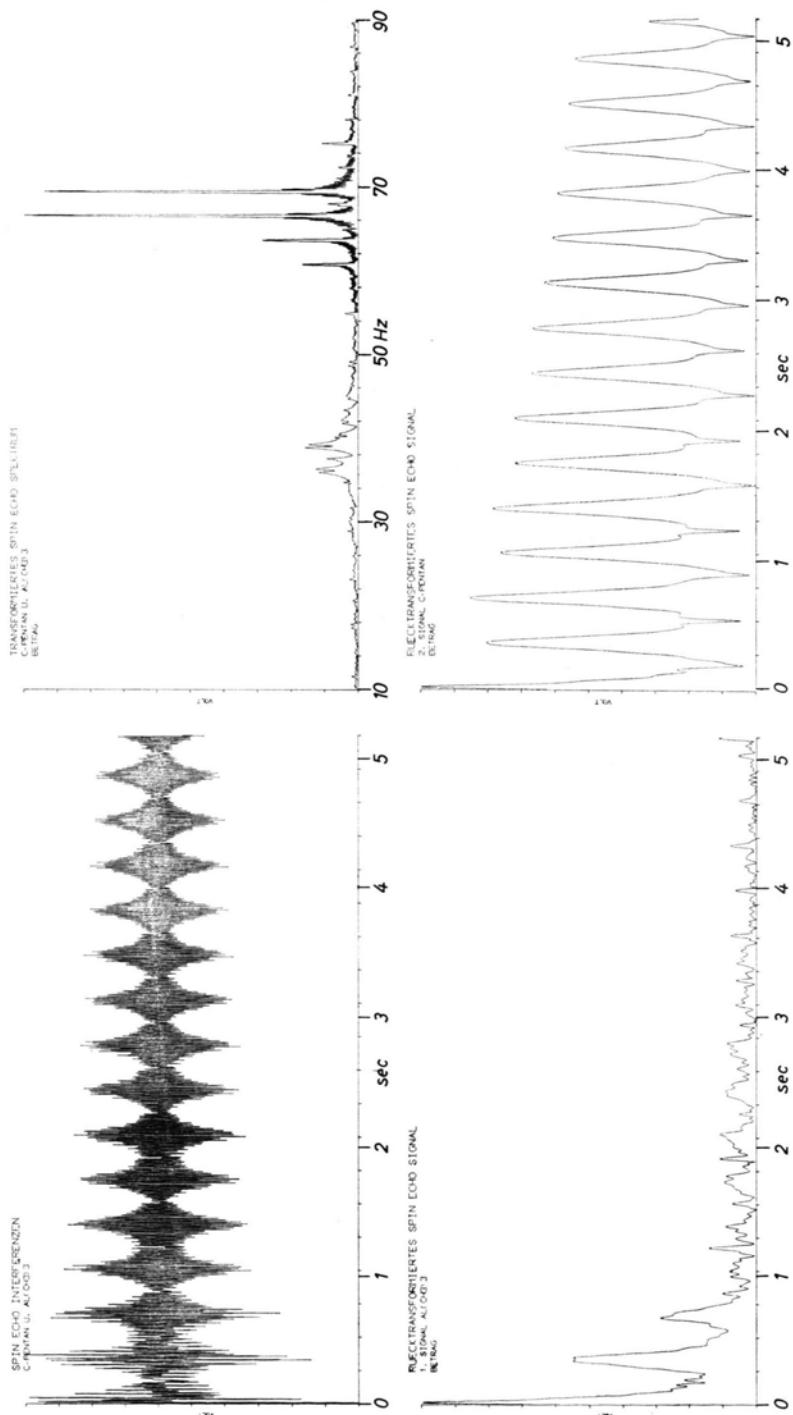


Abb. 2. 51,9-proz. Lösungen von $[Al(CH_3)_3]_2$ in Cyclopentan als Beispiel der gleichzeitigen Ermittlung zweier durch Methylgruppenaustausch im $[Al(CH_3)_3]_2$ sehr unterschiedlicher T_2 -Werte: Aufgenommen bei 180° -Pulsabständen von $2\tau = 3,48 \cdot 10^{-1}$ s. In unserer Probe ergibt sich $T_2 = 10,6$ s für Cyclopentan und $0,56$ s für $[Al(CH_3)_3]_2$.

geschlagen⁶. Ähnlich verfahren LALANNE, ANDRIEUX, GABRIEL und ELETER⁸ mit abgewandelter Impulsfolge, ebenfalls für T_1 -Messungen. Da uns in erster Linie an der Gewinnung von T_2 -Werten lag, die ohnehin gegenüber T_1 -Bestimmungen mit einer unterschiedlichen Technik gemessen werden, erschien uns dagegen das im folgenden beschriebene Verfahren⁹ hinsichtlich Aufwand und Genauigkeit besonders aussichtsreich.

Die Methode besteht darin, das Interferogramm des Echozuges (Abb. 1 und 2, links oben) insgesamt zu transformieren. In dem erhaltenen Spektrum der Spin-Echo-Interferenzen lassen sich begrenzte Bereiche um die jeweiligen Resonanzfrequenzen den entsprechenden Signalen zuordnen. Jeder dieser Bereiche (Abb. 1 und Abb. 2, rechts oben) stellt die Transformierte des Echozuges einer einzigen Absorptionslinie dar. Die Kurvenzüge über diesen Bereichen konvergieren gegen Null. Um die entsprechenden Resonanzfrequenzen als Zentren führen wir nun Rücktransformationen über möglichst große Ausschnitte durch (Voraussetzung $2\tau|\nu_i - \nu_k| \gg 1$, wobei * ν_i, ν_k benachbarte Resonanzfrequenzen sind). Als Ergebnis erhält man eine Reihe von Spin-Echo-Folgen, wie sie charakteristisch für die Meiboom-Gillsche Pulsfolge bei Substanzen mit nur einem Absorptionssignal sind. Diese Echozüge lassen sich dann unter Beachtung der Aufnahmebedingungen unmittelbar auswerten (Abb. 1 und 2, unten).

Wir verwenden ein von uns selbst entwickeltes 60 MHz-Spektrometer, das uns erlaubt, von einer

quarzgesteuerten Zentralfrequenz die wesentlichsten chemisch interessanten Kerne unter Verwendung austauschbarer Sender- und Empfängerweichen zu messen. Durch externen Lock sind wir hinsichtlich Temperatur, chemischer Verträglichkeit und Lösungsmittel einfluß auf T_2 vom Zusatz einer bestimmten, möglicherweise störenden Substanz als internen Lock frei. Als Magnet wurde ein hochauflösendes 12''-Modell der Firma VARIAN verwendet. Genaue Messungen über einen größeren Spektralbereich erfordern große RF-Energien. Sie werden von einem RF-Leistungsverstärker geliefert, der in seiner jetzigen Ausführung mit ca. 15 μ sec Impulsbreiten 90° -Impulse (bei ^1H -Kernen) liefert.

Die Versuche wurden ab 1967 mit einem CAT 1000 der Firma TMC mit angeschlossenem Lochstreifenstanzer durchgeführt. Die Lochstreifendaten haben wir zunächst an der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgewertet. Seit einiger Zeit benutzen wir das Datenerfassungssystem des Institutes, das schon andernorts¹⁰ beschrieben wurde. Mit diesem beträgt unsere maximale Datenrate im Augenblick 20 kHz.

Steuergeräte für das Interface sowie Fortran-Programme für die Auswertung sind selbst entwickelt.

Die Abbildungen zeigen von links oben nach rechts unten die gemessenen Spin-Echo-Interferenzen, die daraus transformierten Spin-Echo-Spektren und die jeweiligen zwei durch „Rücktransformation“ separierten Spin-Echo-Folgen.

⁶ Vgl. auch den experimentellen Ansatz von FREEMAN und WITTEKOEK⁷, deren Methode aber für kurze Relaxationszeiten ungünstiger erscheint und zudem eine Reihe anspruchsvoller Einzelmessungen erfordert.

⁷ R. FREEMAN u. S. WITTEKOEK, J. Magn. Res. 1, 238 [1969].

⁸ P. LALANNE, A. ANDRIEUX, G. GABRIEL u. S. ELETER, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 270, 1909 [1970].

⁹ E. G. HOFFMANN, Vortrag über „Datenverarbeitung in der Kernresonanz-Spektroskopie“ innerhalb der Reihe Nr. 102-70, Haus der Technik, Essen, März 1970.

* 2τ ist der Abstand zwischen zwei 180° -Impulsen.

¹⁰ E. ZIEGLER, D. HENNEBERG u. G. SCHOMBURG, Anal. Chem. 42, 51 A–61 A [1970].