Bemerkung zu den Arbeiten „Ein einfaches statistisches Modell für Transportvorgänge mit beschränkter Ausbreitungsgeschwindigkeit 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 Arbeiten [1] 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.

Das Modell ist in [1] 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 in [1] (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:

$$p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n}-\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j} & \boldsymbol{n}-\boldsymbol{i} & \boldsymbol{n} \\ N-2 & N-1 & N \end{pmatrix} = \begin{cases} \frac{1}{2}+s-w & \dots \boldsymbol{i}=\boldsymbol{j}=\pm e_\alpha\,, \\ \frac{1}{2}-s-w & \dots \boldsymbol{i}=-\boldsymbol{j}=\pm e_\alpha\,, \\ w & \dots \boldsymbol{i}=\pm e_\alpha, \boldsymbol{j}=\pm e_\beta\,, \quad \alpha\neq\beta \\ 0 & \dots \text{sonst}\ (\alpha,\beta=1,2). \end{cases} \tag{1}$$

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. $\boldsymbol{n}=(n_1, n_2), \dots, n_i=0, \pm 1\ \pm 2, \dots$ Ortsvektor, $e_\alpha \dots$ Einheitsvektoren.

Die Dynamik des Prozesses wird durch 2 Parameter $s=s(a,\tau)$, $w=w(a,\tau)$ mit $0\leqq w\leqq\frac{1}{2}$, $w+|s|\leqq\frac{1}{2}$ bestimmt. Der Satz von der totalen Wahrscheinlichkeit lautet:

$$p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n}\pm e_\alpha & \boldsymbol{n} \\ N & N+1 \end{pmatrix} = (\tfrac{1}{2}+s-w)\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n}\pm 2\,e_\alpha & \boldsymbol{n}\pm e_\alpha \\ N-1 & N \end{pmatrix} + (\tfrac{1}{2}-s-w)\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n} & \boldsymbol{n}\pm e_\alpha \\ N-1 & N \end{pmatrix} + w\left[p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n}+e_\alpha+e_{\alpha+1} & \boldsymbol{n}+e_\alpha \\ N-1 & N \end{pmatrix} + p\begin{pmatrix} \boldsymbol{n}+e_\alpha-e_{\alpha+1} & \boldsymbol{n}+e_\alpha \\ N-1 & N \end{pmatrix}\right] \quad \alpha=1,2\ (\mathrm{mod}\ 2). \tag{2}$$

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:

$$\lim_{N\to\infty} E_x(N) = \begin{cases} 0 & \dots\ x=\alpha\,, \\ 0 & \dots\ x=v_\alpha\,, \\ \dfrac{a}{2\,\tau} & \dots\ x=|v_\alpha|\,, \\ 0 & \dots\ x=b_\alpha\,, \\ (\frac{1}{2}-s-w)\ \dfrac{a}{\tau^2} & \dots\ x=|b_\alpha|\,, \\ 0 & \dots\ x=\varphi\,, \\ \dfrac{\pi\,w}{\tau} & \dots\ x=|\varphi|\,, \end{cases} \tag{3}$$

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

Der Grenzübergang zum Kontinuum

$$a\equiv\Delta x\to 0\,,\qquad \tau\equiv\Delta t\to 0 \tag{4}$$

wird unter den Nebenbedingungen

$$\Delta x=c\,\Delta t\,,\qquad c=\text{const}\,,\qquad \sigma_0=\tfrac{1}{2} \tag{5}$$

durchgeführt. Hierbei gelten die Entwicklungen

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

Aus (5) folgt:

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

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

$$\lim_{\Delta t\to 0}\lim_{N\to\infty} E_x(N) = \begin{cases} \dfrac{c}{2} & \dots\ x=|v_\alpha|\,, \\ (\hat{\sigma}_1-w_1)\ c^2\geqq 0 & \dots\ x=|b_\alpha|\,, \\ \pi\,w_1\,c & \dots\ x=|\varphi|\,, \end{cases}$$

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

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

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].

* 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

$$\lim_{\Delta t\to 0}\lim_{N\to\infty} E_{|v_\alpha|}(N)=\infty\,!$$

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 $\boldsymbol{x}$ der Bahn und zu jeder Zeit t eine eindeutige Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des IT $p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix}$, ein eindeutiger gewöhnlicher bzw. absoluter Wahrscheinlichkeitsstrom $j_\alpha\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix}$ bzw. $p_\alpha\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix}$ existiert ($\alpha = 1, 2$; vgl. [1], S. 1210). Mit diesen Forderungen folgen aus (2), (5), (6) beim Grenzübergang zum Kontinuum (4) die Gleichungen

$$\partial_t\, p + \sum_{\alpha}^{2} \partial_\alpha\, j_\alpha = 0\,, \tag{7 a}$$

$$(\tau\, \partial_t + 1)\; j_\alpha = -\frac{D_0}{2}\, \partial_\alpha (p + p_\alpha)\,, \tag{7 b}$$

$$(\tau'\, \partial_t + 1)\; p_\alpha = -\tau' (\partial_\alpha\, j_\alpha - \partial_{\alpha+1}\, j_{\alpha+1})\,, \tag{7 c}$$

$$\alpha = 1, 2 \ (\mathrm{mod}\ 2)\,,$$

$$\tau = 1/2\, c\, \hat{\sigma}_1\,, \qquad \tau' = 1/4\, c\, w_1\,,$$

$$\partial_t = \partial/\partial t\,, \qquad \partial_\alpha = \partial/\partial x_\alpha\,, \qquad \Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2 .$$

Gleichung (7 a) ist der Erhaltungssatz für die Wahrscheinlichkeit bzw. Teilchenzahl, Gl. (7 b) kann als verallgemeinertes Diffusionsgesetz interpretiert werden. In Gl. (7 c) wird der absolute Wahrscheinlichkeitsstrom p_α mit den Gradienten des gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsstromes j_α verknüpft. Nach Elimination von j_α und p_α aus Gln. (7) folgt für Zeiten $t \gg \mathrm{Max}(\tau, \tau')$:

$$\tau\, \partial_t^2\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix} + \partial_t\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix} = D_0\, \Delta p - \frac{D_0}{2\,\tau'}\, \Delta \int_0^t \mathrm{d}s\; e^{-s/\tau'}\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t-s \end{pmatrix}$$
$$- D_0^2\, \tau'\, \partial_1^2\, \partial_2^2 \int_0^t \mathrm{d}s\; \frac{e^{-s/\tau} - e^{-s/\tau'}}{\tau - \tau'}\, p\begin{pmatrix} t-s \\ \boldsymbol{x} \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Für kleinere Zeiten treten noch Terme mit $p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ 0 \end{pmatrix}$, $\dot{p}\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ 0 \end{pmatrix}$ 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 Deckungstransformationen des Gitters (Drehungen am $\pm \frac{1}{2}\pi$). Ändert sich p wenig über Zeiten $\mathrm{Max}(\tau, \tau')$ bzw. Strecken $\mathrm{Max}(\sqrt{2\,D_0\,\tau}, \sqrt{2\,D_0\,\tau'})$, so geht (8) über in

$$\tau\, \partial_t^2\, p + \partial_t\, p = \frac{D_0}{2}\, \Delta p - \tau'\, D_0^2\, \partial_1^2\, \partial_2^2\, p\begin{pmatrix} \boldsymbol{x} \\ t \end{pmatrix} + \vartheta(\tau'^2) \tag{9}$$
$$\ldots\ t \gg \mathrm{Max.}\ (\tau, \tau')\,.$$

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

$$\partial_t\, p = \tfrac{1}{2}\, D_0\, \Delta p$$

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 (Hahn [1]) Art oder in abgewandelten Formen (z. B. Carr-Purcell [2], Meiboom-Gill [3]) die genauesten Messungen der longitudinalen Relaxationszeit 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 Ernst [4] zur Gewinnung von NMR-Spektren durchgeführt. Von Vold, Waugh, Klein und Phelps [5] 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-

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].
[3] S. Meiboom u. D. Gill, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].
[4] R. R. Ernst u. W. A. Anderson, Rev. Sci. Instrum. **37**, 93 [1966].
[5] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein u. D. E. Phelps, J. Chem. Phys. **48**, 3831 [1968].