Übungen zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik – Blatt 3 – Lösungen

Aufgabe: Diffusion im 3D Gitter

Wir betrachten einen Markovschen Random Walk auf einem dreidimensionalen kubischen Gitter mit Gitterabstand a, d.h. ein Teilchen kann sich auf den diskreten Gitterplätzen $\vec{l} = \sum_j l_j a \vec{e}_j$ bewegen. Wir wollen weiter annehmen, daß das Gitter endlich ist und in jeder Richtung N (d.h. insgesamt N^3) Gitterpunkte besitzt, d.h. $l_j \in 0, \ldots, N-1$ und ferner periodische Randbedingungen annehmen.

Der Random-Walk erfolge in diskreten Zeitschritten $t_n = n\tau$, und der Zufallsprozeß sei ein Markov-Prozeß, d.h. die Wahrscheinlichkeiten, daß sich das Teilchen nach $n+1$ Zeitschritten am Gitterpunkt $\vec{l}$ befindet, ergibt sich aus der Kenntnis der Verteilung nach n Zeitschritten gemäß

$$P_{n+1}(\vec{l}) = \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}') P_n(\vec{l}'). \tag{1}$$

Wir nehmen weiter einfachheitshalber an, daß sich das Teilchen mit jeweils gleicher Wahrscheinlichkeit 1/6 vom Gitterpunkt $\vec{l}'$ zu einem der 6 benachbarten Gitterpunkte bewegen kann.

Um P_n für beliebig vorgegebene Anfangswahrscheinlichkeiten P_0 zu finden, definieren wir die erzeugende Funktion

$$P(\vec{l}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\vec{l}) z^n \Leftrightarrow P_n(\vec{l}) = \frac{1}{n!} \left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n} P(\vec{l}, z) \right]_{z=0}. \tag{2}$$

(a) Zeigen Sie mit Hilfe von (1), daß die erzeugende Funktion das lineare Gleichungssystem

$$P(\vec{l}, z) - z \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}') P(\vec{l}', z) = P_0(\vec{l}) \tag{3}$$

erfüllt.

Lösung: Multiplizieren von (2) mit $w(\vec{l}, \vec{l}')$ und Summation über $\vec{l}'$ liefert mit (1)

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_{n+1}(\vec{l}) z^{n+1} = P(\vec{l}, z) - P_0(\vec{l}) = z \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}') P_n(\vec{l}') z^n = z \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}') P(\vec{l}', z). \tag{4}$$

Einfaches Umstellen dieser Gleichung liefert dann (3).

(b) Wir definieren nun die dazugehörige „Greensche Funktion" $G(\vec{l}, \vec{l}_0, z)$ durch die Gleichung

$$G(\vec{l}, \vec{l}_0, z) - z \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}') G(\vec{l}', \vec{l}_0, z) = \delta^{(3)}_{\vec{l}, \vec{l}_0}. \tag{5}$$

Erklären Sie, warum dann die Lösung der Gleichung (3) durch

$$P(\vec{l}, z) = \sum_{\vec{l}_0} G(\vec{l}, \vec{l}_0, z) P_0(\vec{l}_0) \tag{6}$$

gegeben ist.

Lösung: Wir wenden den linearen Operator auf der Linken Seite von (3) auf (6) an. Dann folgt

$$\sum_{\vec{l}_0} \left[G(\vec{l},\vec{l}_0,z) - z \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}')G(\vec{l}',\vec{l}_0,z) \right] P_0(\vec{l}_0) \stackrel{(5)}{=} \sum_{\vec{l}_0} \delta^{(3)}_{\vec{l},\vec{l}_0} P_0(\vec{l}_0) = P_0(\vec{l}), \tag{7}$$

und das war zu zeigen.

(c) Betrachten Sie nun $G(\vec{l},\vec{l}_0,z) = \hat{G}(z)$ und $w(\vec{l}|\vec{l}')$ als $N^3 \times N^3$-Matrizen und zeigen Sie, daß formal die Green-Funktion durch

$$\hat{G} = (\mathbb{1} - z\hat{w})^{-1} \tag{8}$$

gegeben ist.

Lösung: Wir können die die Green-Funktion definierende Gleichung (5) als Matrix-Vektor-Produkt in der Form

$$(\mathbb{1} - z\hat{w})\hat{G} = \mathbb{1} \tag{9}$$

schreiben. Multiplikation mit der Inversen der Matrix auf der linken Seite liefert dann sofort (8).

In folgenden betrachten wir den so eingeführten N^3-dimensionalen komplexen Vektorraum und schreiben diese Vektoren in der Schreibweise der Quantentheorie. Die $\left|\vec{l}\right\rangle$ bilden offensichtlich eine Basis dieses Vektorraums, und wir definieren für einen beliebigen Vektor $|\psi\rangle$ die entsprechenden Komponenten gemäß $\psi(\vec{l}) = \left\langle \vec{l} \,\middle|\, \psi \right\rangle$, wobei wir $\left|\vec{l}\right\rangle$ als Orthonormalsystem betrachten, d.h. das Skalarprodukt zwischen zwei Vektoren ist wie üblich durch

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \sum_{\vec{l}} \psi_1^*(\vec{l})\psi_2(\vec{l}). \tag{10}$$

Wir bemerken weiter, daß wegen $w(\vec{l}|\vec{l}') = w(\vec{l}'|\vec{l}) \in \mathbb{R}$ der Operator $\hat{w}$ hermitesch (und damit in dem hier vorliegenden endlichdimensionalen Hilbert-Raum auch selbstadjungiert) ist. Daraus folgt sofort, daß $\hat{w}$ ein vollständiges Orthonormalsystem aus Eigenvektoren mit reellen Eigenwerten besitzt.

(d) Zeigen Sie weiter, daß

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \exp(\mathrm{i}\vec{q}\vec{l}). \tag{11}$$

mit den gemäß den periodischen Randbedingungen gewählten $\vec{q}$ genau N^3 Eigenvektoren von $\hat{w}$ bilden, d.h. es gilt

$$\sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}')\psi_{\vec{q}}(\vec{l}') = \lambda(\vec{q})\psi_{\vec{q}}(\vec{l}) \tag{12}$$

mit den Eigenwerten

$$\lambda(\vec{q}) = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} \cos(a q_k). \tag{13}$$

Zeigen Sie weiter, daß die $\psi_{\vec{q}}(\vec{l})$ eine orthonormiertes Basis von Vektoren im N^3-dimensionalen unitären Vektorraum bilden, wobei das Skalarprodukt wie üblich durch

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \sum_{\vec{l}} \psi_1^*(\vec{l})\psi_2(\vec{l}) \tag{14}$$

definiert ist[1].

Lösung: Mit den in (11) angegebenen Vektoren folgt

$$\sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}|\vec{l}')\psi_{\vec{q}}(\vec{l}') = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}-\vec{l}') \exp(\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l}') = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\vec{l}''} w(\vec{l}'') \exp[\mathrm{i}\vec{q}\cdot(\vec{l}-\vec{l}'')]. \tag{15}$$

Dabei haben wir die Summationsindizes mittels $\vec{l}' = \vec{l}-\vec{l}''$ umnumeriert. Nun kann man $\exp(\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l})$ ausklammern. In der Vektorschreibweise ergibt sich dann

$$\hat{w}\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle = \sum_{\vec{l}''} \exp(-\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l}'') w(\vec{l}'') \left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle. \tag{16}$$

Dies besagt aber, daß $\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle$ Eigenvektoren von $\hat{w}$ mit den Eigenvektoren

$$\lambda(\vec{q}) = \sum_{\vec{l}''} w(\vec{l}'') \exp(-\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l}'') \tag{17}$$

sind.

Wegen der periodischen Randbedingungen durchlaufen die $\vec{q}$ die Werte

$$q_j = \frac{2\pi n_j}{Na}, \quad n_j \in \{0,1,\ldots,(N-1)\}. \tag{18}$$

Weiter sind die $w(\vec{l}'')$ nur für $\vec{l}'' \in \{(\pm a,0,0),(0,\pm a,0),(0,0,\pm a)$ von 0 verschieden. Für diese Vektoren gilt voraussetzungsgemäß $w(\vec{l}'') = 1/6$. Mit (17) folgt dann

$$\lambda(\vec{q}) = \frac{1}{3}\left[\cos(aq_1)+\cos(aq_2)+\cos(aq_3)\right] \in \mathbb{R}. \tag{19}$$

Da $\hat{w}$ selbstadjungiert ist, müssen die $\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle$ ein Orthogonalsystem bilden. In der Tat ist

$$\left\langle \psi_{\vec{q}_1} \middle| \psi_{\vec{q}_2} \right\rangle = \frac{1}{N^3} \sum_{\vec{l}} \exp[\mathrm{i}(\vec{q}_2-\vec{q}_1)\cdot\vec{l})] = \frac{1}{N^3} \prod_{k=1}^{3} \left(\sum_{\ell=0}^{N-1} \exp[\mathrm{i}2\pi(j_{k2}-j_{k1})/N\ell] \right). \tag{20}$$

Dabei ist $q_{1k} = 2\pi j_{1k}/(aN)$, $q_{2k} = 2\pi j_{2k}/(aN)$ mit $j_{1k}, j_{2k} \in \{0,1,\ldots,N-1\}$. Für $j_{1k} = j_{2k}$ ergibt sich also $\left\langle \psi_{\vec{q}_1} \middle| \psi_{\vec{q}_2} \right\rangle = 1$, und für $j_2 - j_1 \neq 0$ ist $j_2 - j_1 \in \{-(N-1), -(N-2), \ldots, -1, 1, 2, \ldots, (N-1)$ und damit

$$\sum_{\ell=0}^{N-1} \exp[\mathrm{i}2\pi(j_2-j_1)/N\ell] = \frac{\exp[2\pi\mathrm{i}(j_2-j_1)]-1}{\exp[\mathrm{i}2\pi(j_2-j_1)/N]} = 0, \tag{21}$$

d.h.

$$\left\langle \psi_{\vec{q}_1} \middle| \psi_{\vec{q}_2} \right\rangle = \delta^{(3)}_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}. \tag{22}$$

Die $\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle$ bilden also ein Orthonormalsystem. Da wir N^3 orthonormierte Vektoren haben, sind diese auch eine Basis des Vektorraums, und damit gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\vec{q}} \left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle \left\langle \psi_{\vec{q}}\right| = \mathbb{1}. \tag{23}$$

[1] Die Ähnlichkeit zur Quantentheorie ist nicht zufällig sondern unvermeidlich ;-))

(e) Zeigen Sie nun, daß daraus wegen (8)

$$G(\vec{l},\vec{l}_0,z)=\sum_{\vec{q}}\frac{\psi_{\vec{q}}(\vec{l})\psi^*_{\vec{q}}(\vec{l}_0)}{1-z\lambda(\vec{q})} \tag{24}$$

folgt.

Lösung: Wegen $\hat{w}\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle=\lambda(\vec{q})\left|\psi_{\vec{q}}\right\rangle$ und (8) gilt

$$\tilde{G}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,z)=\left\langle\psi_{\vec{q}_1}\left|(\mathbb{1}-z\hat{w})^{-1}\right|\psi_{\vec{q}_2}\right\rangle=\frac{1}{1-z\lambda(\vec{q})}\delta^{(3)}_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}. \tag{25}$$

Damit folgt

$$G(\vec{l},\vec{l}_0,z)=\left\langle\vec{l}\left|\hat{G}(z)\right|\vec{l}_0\right\rangle=\sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2}\left\langle\vec{l}\,\middle|\,\psi_{\vec{q}_1}\right\rangle\tilde{G}(\vec{q}_1,\vec{q}_2,z)\left\langle\psi_{\vec{q}_2}\,\middle|\,\vec{l}_0\right\rangle\overset{(25)}{=}\sum_{\vec{q}_1}\frac{\psi_{\vec{q}_1}(\vec{l})\psi^*_{\vec{q}_1}(\vec{l}_0)}{1-z\lambda(\vec{q}_1)}. \tag{26}$$

(f) Für große N kann man nun von Summen über $\vec{q}$ zu Integralen übergehen:

$$(1/N^3)\sum_{\vec{q}}\to\frac{a^3}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi/a}\mathrm{d}q_1\int_0^{2\pi/a}\mathrm{d}q_2\int_0^{2\pi/a}\mathrm{d}q_3=a^3\int_{[0,2\pi/a]^3}\frac{\mathrm{d}^3\vec{q}}{(2\pi)^3}. \tag{27}$$

Zeigen Sie nun, daß für $P_0(\vec{l})=\delta^{(3)}_{\vec{l},0}$

$$P_n(\vec{l})=\frac{1}{n!}\left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}G(\vec{l},0,z)\right]_{z=0}=a^3\int_{[0,2\pi/a]^3}\frac{\mathrm{d}^3\vec{q}}{(2\pi)^3}\lambda^n(\vec{q})\exp(\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l}) \tag{28}$$

gilt. Für große n tragen nur kleine $\vec{q}$ bei. Zeigen Sie daß man mit der Näherung $\lambda^n(\vec{q})\simeq(1-a^2\vec{q}^2/6)^n\simeq\exp(-na^2\vec{q}^2/6)$ für P_n auf eine Gauß-Verteilung mit $\left\langle\vec{l}\right\rangle=0$ und $\left\langle l_i l_j\right\rangle=\delta_{ij}na^2/3$ kommt (wie aus dem zentralen Grenzwertsatz zu erwarten).

Lösung: Wegen

$$\left[\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}\frac{1}{1-z\lambda}\right]_{\lambda=0}=\left[\frac{n!\lambda^n}{(1-z\lambda)^n}\right]_{z=0}=n!\lambda^n \tag{29}$$

erhalten wir (28) unmittelbar aus (6) und (26).

Im „Kontinuumslimes“ $N\to\infty$ werden die Impulse kontinuierlich, und man hat in einem Impulsvolumenbereich $\mathrm{d}^3\vec{p}$ gerade $a^3\mathrm{d}^3\vec{q}/(2\pi)^3$ Zustände, und der maximal mögliche Impuls ist $2\pi/a$. Für $n\gg 1$ überwiegen in (26) die Beiträge von kleinen $\vec{q}$. Im Kontinuumslimes können wir nun über $\vec{q}\in\mathbb{R}^3$ integrieren und erhalten damit

$$P_n(\vec{l})\simeq a^3\int_{\mathbb{R}^3}\frac{\mathrm{d}^3\vec{q}}{(2\pi)^3}\exp\left(-\frac{na^2}{6}\vec{q}^2+\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{l}\right)=\left(\frac{3}{2\pi n}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3}{2na^2}\vec{l}^2\right). \tag{30}$$

Daraus liest man unmittelbar die oben angegebenen Werte $\left\langle\vec{l}\right\rangle=0$ und $\left\langle\vec{l}^2\right\rangle=na^2$ ab.

(g) Zeigen Sie, daß die Rückkehrhäufigkeit

$$P(0) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(0) = G(0,0,z=1) - 1 \tag{31}$$

in 3 Dimensionen endlich ist. Wie sieht es damit in 1 oder 2 Dimensionen aus?

Lösung: In d Dimensionen ist die Wahrscheinlichkeit $w(\vec{l}|\vec{l}') = 1/(2d)$ für den Sprung eines Teilchens von der Position $\vec{l}'$ zu einem der nächsten Nachbarn und 0 sonst. Im Kontinuumslimes können wir (26) in der Form

$$\begin{aligned} P(0) + 1 = G(0,0,1) &= a^d \int_{[0,2\pi/a]^d} \frac{\mathrm{d}^d \vec{q}}{(2\pi)^d} \frac{1}{1 - [\cos(q_1 a) + \cdots + \cos(q_d a)]/d} \\ &= \int_{[0,2\pi]^d} \frac{\mathrm{d}^d \vec{\xi}}{(2\pi)^d} \frac{1}{1 - [\cos(\xi_1) + \cdots + \cos(\xi_d)]/d} \end{aligned} \tag{32}$$

schreiben. Ob das Integral konvergiert oder nicht, entscheidet sich am Verhalten des Nenners für $\vec{\xi} \simeq 0$. Dort gilt

$$1 - \cos\xi_j \simeq \frac{\xi_j^2}{2} \Rightarrow 1 - [\cos(\xi_1) + \cdots + \cos(\xi_d)]/d \simeq \frac{\vec{\xi}^2}{2d}. \tag{33}$$

Da $\mathrm{d}^d \vec{\xi} \propto \sqrt{\vec{\xi}^2}^{\,d-1}$ ist das Integral (32) für $d = 1$ und $d = 2$ divergent und für $d \geq 3$ konvergent. Für $d = 3$ findet man durch numerische Integration $P(0) \simeq 0{,}51637$, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß der Random-Walker irgendwann zu seinem Ausgangspunkt zurückkehrt, ist 1 für $d \in \{1,2\}$, da andernfalls die Summe (31) nicht divergieren könnte. In $d \geq 3$ Dimensionen ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Random-Walker nie mehr zum Ausgangspunkt zurückkehrt nicht 0!

Zusatz-Information: Berechnung der Rückkehrwahrscheinlichkeit

Mit den hier besprochenen Methoden läßt sich auch das Problem der Wiederkehrwahrscheinlichkeit recht einfach lösen. Zunächst benötigen wir die Wahrscheinlichkeit $F_n(\vec{l}|\vec{l}_0)$, daß nach $n \geq 1$ Schritten der Random-Walker zum erstenmal den Gitterpunkt $\vec{l}$ erreicht, wenn er anfangs bei $\vec{l}_0$ lokalisiert war. Bequemerweise setzen wir $F_0(\vec{l}|\vec{l}_0) = 0$.

Die Wahrscheinlichkeit $P_n(\vec{l}|\vec{l}_0)$, daß der Random-Walker nach n Schritten bei $\vec{l}$ lokalisiert ist, wenn er anfangs bei $\vec{l}_0$ lokalisiert war, ist offenbar durch die Gleichung

$$P_n(\vec{l}|\vec{l}_0) = \delta_{n0} \delta^{(3)}_{\vec{l},\vec{l}_0} + \sum_{j=1}^{n} F_j(\vec{l}|\vec{l}_0) P_{n-j}(\vec{l}|\vec{l}), \tag{34}$$

wobei wir von der Markov-Eigenschaft des Random-Walks Gebrauch gemacht haben. Die Wahrscheinlichkeit $P_n(\vec{l}|\vec{l}_0)$ ergibt sich nämlich aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten, daß der Random-Walker nach $j \leq n$ Schritten zum erstenmal bei $\vec{l}$ ankommt und dann nach weiteren $n - j$ Schritten immer noch bzw. wieder dort ist. Der erste Term drückt aus, daß er sich zu Beginn des Random-Walks mit Sicherheit bei $\vec{l}_0$ befinden soll.

Mit Hilfe von (34) lassen sich nun offensichtlich, beginnend mit $F_0 = 0$ die Wahrscheinlichkeiten F_j rekursiv berechnen. Diese Rekursion läßt sich mit den erzeugenden Funktionen von P_n und F_n geschlossen auflösen. Dazu definieren wir für zwei Folgen A_n und B_n die (diskrete) Faltung

$$C_n = \sum_{j=0}^{n} A_j B_{n-j} \tag{35}$$

und berechnen deren erzeugende Funktion

$$C(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n z^n = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{n} A_j B_{n-j} z^n. \tag{36}$$

Wir numerieren nun die Doppelsumme um, indem wir anstelle von n die neue Summationsvariable $k = n - j$ einführen. Offenbar läuft dann $k \in \{0, 1, 2, \ldots\}$ und für jedes k auch $j \in \{0, 1, \ldots\}$, und wir erhalten folglich den Faltungssatz

$$C(z) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} A_j B_k z^{j+k} = \sum_{j=0}^{\infty} A_j z^j \sum_{k=0}^{\infty} B_k z^k = A(z)B(z), \tag{37}$$

wobei $A(z)$, $B(z)$ und $C(z)$ die erzeugenden Funktionen der Folgen A_n, B_n bzw. C_n sind.
Dies können wir nun auf die Rekursion (34) anwenden. Dabei beachten wir, daß definitionsgemäß $F_0 = 0$ sind und $P(\vec{l}|\vec{l}_0, z) = G(\vec{l}, \vec{l}_0, z)$ ist. Mit dem Faltungssatz (37)

$$P(\vec{l}|\vec{l}_0, z) = \delta^{(3)}_{\vec{l},\vec{l}_0} + G(\vec{l}, \vec{l}, z) F(\vec{l}|\vec{l}_0, z) \Rightarrow F(\vec{l}|\vec{l}_0, z) = \frac{G(\vec{l}, \vec{l}_0, z) - \delta^{(3)}_{\vec{l},\vec{l}_0}}{G(\vec{l}, \vec{l}, z)}. \tag{38}$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bei $\vec{l} = 0$ startender Random-Walker wieder zu $\vec{l} = 0$ zurückkehrt

$$P_{\text{ret}} = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(0|0) = F(0|0, z = 1) = 1 - \frac{1}{G(0, 0, z = 1)}. \tag{39}$$

Mit (32) finden wir (im Kontinuumslimes), daß $P_{\text{ret}} = 1$ für $d = 1, 2$ Raumdimensionen ist. Für $d \geq 3$ ergeben sich endliche Werte, und für $d = 3$ ergibt die numerische Auswertung $P_{\text{ret}} \simeq 0{,}3405$, d.h. der Random-Walker kehrt nur im Schnitt nur in rund 1/3 aller Random-Walks jemals zu seinem Ausgangspunkt zurück.

Zusatzinformation: Diffusionsgleichung als Kontinuum-Limes

Wir können auch von der Mastergleichung (1) ausgehen und direkt eine entsprechende Gleichung für den Kontinuumslimes ausrechnen. Da wir $w(\vec{l}, \vec{l}')$ auf die nächsten Nachbarn der Gitterpunkte beschränkt haben, können wir mit einer partiellen Differentialgleichung rechnen, die nur vom gegenwärtigen Ort des Random-Walkers abhängt, also eine lokale Gleichung.

Dazu fassen wir nun τ als sehr kleinen Zeitschritt auf und betrachten $t = n\tau$ als kontinuierliche Zeitvariable. Genauso betrachten wir auch a als kleine Größe und die $\vec{l}$ als kontinuierliche Vektoren im $\mathbb{R}^3$. Dies ist eine typische Überlegung, wie man von einer diskreten Situation in einer Art „Verschmierung“ („coarse graining“) zu Kontinuumsgleichungen gelangt, die in der Vielteilchenphysik recht häufig angewandt werden (z.B. von einem klassischen Bild eines Systems sehr vieler Punktteilchen zur Hydrodynamik eines Fluids oder zu allgemeinen Transportgleichungen wie der Boltzmann-Gleichung).

Statt der Wahrscheinlichkeiten $P_n(\vec{l})$ betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(t,\vec{r}) = P_n(\vec{l})/a^3$. Die Master-Gleichung (1) können wir dann in der Form

$$a^3 P(t+\tau,\vec{r}) \simeq a^3[P(t,\vec{r}) + \tau\dot{P}(t,\vec{r})] = P_{n+1}(\vec{l}) = \sum_{\vec{l}'} w(\vec{l}-\vec{l}')P_n(\vec{l}') = \sum_{\vec{l}''} w(\vec{l}'')P_n(\vec{l}-\vec{l}''). \quad (40)$$

Die Summe können wir wegen der Diskussion nach Gleichung (18) explizit ausführen:

$$a^3\tau\dot{P}(t,\vec{r}) = \frac{a^3}{6}\sum_{k=1}^{3}[P(t,\vec{r}+a\vec{e}_k) + P(t,\vec{r}-a\vec{e}_k) - 2P(t,\vec{r})]. \quad (41)$$

Nun ist aber

$$P(t,\vec{r}\pm a\vec{e}_k) = P(t,\vec{r}) + a\partial_k P(t,\vec{r}) + a^2\partial_k^2 P(t,\vec{r}) + \cdots \quad (42)$$

und damit nach Division von (42) durch $a^3\tau$

$$\partial_t P(t,\vec{r}) = \frac{a^2}{6\tau}\Delta P(t,\vec{r}). \quad (43)$$

Definieren wir nun $D = a^2/(6\tau)$, ergibt sich die Diffusionsgleichung

$$\partial_t P(t,\vec{r}) = D\Delta P(t,\vec{r}). \quad (44)$$

Betrachten wir nun die im Kontinuumslimes erhaltene Lösung (30). Wir nehmen die Ersetzung $\vec{l} \to \vec{r}$ und $n \to t/\tau$ vor. Dann wird

$$P(t,\vec{r}) = \frac{1}{a^3}P_n(\vec{l}) = \sqrt{\frac{3\tau}{2\pi a^2 t}}^{\,3} \exp\left(-\frac{3\tau}{2ta^2}\vec{r}^2\right). \quad (45)$$

Nun ist aber $3\tau/a^2 = 1/(2D)$. Damit wird

$$P(t,\vec{r}) =: G(t,\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi D t}}^{\,3} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}\right). \quad (46)$$

Man zeigt durch einfaches Nachrechnen, daß (46) tatsächlich die Diffusionsgleichung löst. Entsprechend der Anfangsbedingung für die Lösung (30) im diskreten Fall, $P_0(\vec{l}) = \delta^{(3)}_{\vec{l},0}$, ist (46) die Green-Funktion für das Anfangswertproblem der Diffusionsgleichung, d.h. (46) erfüllt die Diffusionsgleichung und die Anfangsbedingung

$$P(0^+,\vec{r}) = \delta^{(3)}(\vec{r}). \quad (47)$$

Für eine beliebige Anfangsbedingung $P(0,\vec{r}) = P_0(\vec{r})$ lautet demnach die Lösung der Diffusionsgleichung (44)

$$P(t,\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\vec{r}\,' G(t,\vec{r}-\vec{r}\,')P_0(\vec{r}\,'). \quad (48)$$

Man hätte freilich auch die Greensche Funktion durch Lösung der entsprechenden Anfangswertaufgabe direkt finden können. Die Schritte sind dabei genau analog wie im diskreten Fall.

Die Ähnlichkeit mit der Quantentheorie wird nun auch klar. Führt man statt t die Variable $\tilde{t}$ mit $t = \mathrm{i}\hbar\tilde{t}$ ein und setzt $\psi(\tilde{t},\vec{r}) = P(\mathrm{i}\hbar\tilde{t},\vec{r})$, wird die Diffusiongleichung zu

$$\mathrm{i}\hbar\partial_{\tilde{t}}\psi(\tilde{t},\vec{r}) = -D\Delta\psi(t,\vec{r}) \quad (49)$$

Schreibt man nun noch $D = \hbar^2/(2m)$, erhält man die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen. Physikalisch bedeutet die Wellenfunktion ψ natürlich etwas völlig anderes als die Wahrscheinlichkeitsverteilung P in der Diffusionsgleichung. Die mathematische Struktur ist einfach deshalb so ähnlich, weil es sich beidemale um partielle (parabolische) lineare Differentialgleichungen handelt.

Homepage zu Vorlesung und Übungen:
http://fias.uni-frankfurt.de/~hees/neq-therm-WS15/