

**NIET-EVENWICHTS  
STATISTISCHE FYSICA**

**L.G. Suttorp  
Instituut voor Theoretische Fysica  
Universiteit van Amsterdam**



# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Stochastische processen</b>	<b>1</b>
1.1	Inleiding . . . . .	1
1.2	Stochastische variabelen . . . . .	2
1.2.1	Definitie . . . . .	2
1.2.2	Voorbeelden . . . . .	3
1.3	Stochastische processen . . . . .	5
1.3.1	Definitie . . . . .	5
1.3.2	Stationaire processen . . . . .	6
1.3.3	Conditionele waarschijnlijkheden . . . . .	6
1.4	Markov-processen . . . . .	7
1.4.1	Definitie . . . . .	7
1.4.2	De Chapman-Kolmogorov-vergelijking . . . . .	8
1.5	Discrete stationaire Markov-ketens . . . . .	9
1.5.1	Definitie en notatie . . . . .	9
1.5.2	De lineaire symmetrische random walk . . . . .	9
1.5.3	Het urn-model van Ehrenfest . . . . .	11
	Vraagstukken . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Master- en Fokker-Planck-vergelijking</b>	<b>21</b>
2.1	De master-vergelijking . . . . .	21
2.1.1	Afleiding . . . . .	21
2.1.2	Eigenschappen . . . . .	23
2.1.3	Eén-stap-processen . . . . .	24
2.2	De Fokker-Planck-vergelijking . . . . .	27
2.2.1	Afleiding . . . . .	27
2.2.2	Wiener- en Ornstein-Uhlenbeck-processen . . . . .	29
2.3	Theorie van de Brown-beweging . . . . .	31
2.3.1	Inleiding; de Langevin-vergelijking . . . . .	31
2.3.2	Oplossing van de Langevin-vergelijking met de momenten- methode . . . . .	32
2.3.3	Gebruik van de Fokker-Planck-vergelijking . . . . .	34
2.3.4	De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling voor de positie van een Brown-deeltje . . . . .	35
	Vraagstukken . . . . .	39

<b>3</b>	<b>Diffusieprocessen</b>	<b>51</b>
3.1	Inleiding . . . . .	51
3.2	Macroscopische beschrijving . . . . .	52
3.3	Green-Kubo-relatie . . . . .	53
3.4	Gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt . . . . .	57
3.5	Projectie-operatoren . . . . .	60
3.6	Lineaire responstheorie . . . . .	65
	Vraagstukken . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Tijdcorrelatiefuncties</b>	<b>75</b>
4.1	Inleiding . . . . .	75
4.2	Definities en eigenschappen . . . . .	76
	4.2.1 Definities . . . . .	76
	4.2.2 Symmetrieën . . . . .	78
	4.2.3 Kramers-Kronig-relaties . . . . .	79
4.3	Projectie-operator-formalisme . . . . .	81
	Vraagstukken . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Collectieve excitaties</b>	<b>89</b>
5.1	Inleiding . . . . .	89
5.2	Hydrodynamische excitaties . . . . .	90
5.3	Microscopische behoudswetten . . . . .	95
5.4	Tijdcorrelatiefuncties voor behouden grootheden . . . . .	98
	5.4.1 Algemene eigenschappen . . . . .	98
	5.4.2 Tijdcorrelatiefunctie voor de transversale impulsdichtheid . . . . .	99
	5.4.3 Tijdcorrelatiefuncties voor de deeltjesdichtheid, de longitudi- nale impulsdichtheid en de energiedichtheid . . . . .	101
5.5	Tijdcorrelatiefunctie voor de dichtheid . . . . .	106
	Vraagstukken . . . . .	110

# Literatuur

## Algemene leerboeken

- R. Balescu, Equilibrium and Non-equilibrium Statistical Physics
- D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics
- L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics

## Stochastische Processen

- W. Feller, Introduction to Probability Theory and its Applications
- C. W. Gardiner, Handbook of Stochastic Methods
- N. G. van Kampen, Stochastic Processes
- N. Wax ed., Selected Papers on Noise and Stochastic Processes

## Tijdcorrelatiefuncties

- B. J. Berne, Statistical Mechanics part B
- B. J. Berne in: D. Henderson, ed., Physical Chemistry, volume VIII B
- J. P. Boon en S. Yip, Molecular Hydrodynamics
- D. Forster, Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions
- J.-P. Hansen en I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids
- H. J. Kreuzer, Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations
- R. Kubo e.a., Statistical Physics II
- P. C. Martin, Measurements and Correlation Functions
- P. Résibois en M. De Leener, Classical Kinetic Theory of Fluids
- W. A. Steele in: H. J. M. Hanley ed., Transport Phenomena in Fluids



# Hoofdstuk 1

## Stochastische processen

### 1.1 Inleiding

Een *stochastische variabele* is een grootheid waarvan de waarde geheel of ten dele door het toeval wordt bepaald. Als de kansen op bepaalde waarden in de loop van de tijd veranderen dan spreken we van een *stochastisch proces*.

Het begrip “*toeval*” dat we hier gebruiken verdient enige toelichting. Als we zeggen dat de waarde die een dobbelsteen aanwijst door het toeval bepaald wordt, dan bedoelen we te zeggen dat onze kennis van de beginvoorwaarden van waaruit de dobbelsteen zijn val begint door ons niet voldoende gekend worden om met de wetten van de klassieke mechanica de bovenkomende zijde te voorspellen. In het algemeen is in de klassieke fysica “*toeval*” een eufemisme om ons gebrek aan kennis aan te duiden.

Bij de bestudering van stochastische processen spelen de zgn. *waarschijnlijkheidsverdelingsfuncties* (ook wel *waarschijnlijkheidsdistributiefuncties* genaamd) een belangrijke rol. Deze bepalen de kans, dat een stochastische variabele een zekere waarde heeft. In de theorie van stochastische processen analyseert men de ontwikkeling van waarschijnlijkheidsverdelingsfuncties in de tijd. Door voor bepaalde modellen de verdelingsfunctie precies te berekenen kunnen we iets leren over algemene verschijnselen, zoals de gang naar evenwicht van een systeem buiten evenwicht. Sommige van die modellen zijn tamelijk karikaturaal en hebben geen directe relatie tot de fysische wereld, andere daarentegen sluiten onmiddellijk aan bij bepaalde fysische verschijnselen. In het volgende zullen we van beide typen modellen voorbeelden ontmoeten.

De theorie der stochastische processen is een onderwerp dat zowel door fysici als door mathematici wordt bestudeerd. Er is dan ook, naast de meer fysisch georiënteerde literatuur, een vrij uitgebreide collectie van puur mathematische studies, waarin hoge eisen aan de wiskundige strengheid worden gesteld. Die laatste aanpak zal in dit college niet worden gekozen, daar een fysisch systeem hoogstens bij benadering aan de wiskundige voorwaarden voldoet die in de strengere bewijsvoering nodig zijn.

## 1.2 Stochastische variabelen

### 1.2.1 Definitie

Een *stochastische variabele*  $X$  wordt gedefinieerd door de waarschijnlijkheidsverdeling  $P(x)$  te geven die de kans bepaalt dat  $X$  een waarde  $x$  aanneemt. Als  $\{x\}$  een (ééndimensionale) continue verzameling is dan is de kans op een waarde tussen  $x$  en  $x + dx$  gelijk aan  $P(x)dx$ , terwijl voor discrete  $\{x_n\}$  de getallen  $P_n \equiv P(x_n)$  de kansen op de waarden  $x_n$  geven. De waarschijnlijkheidsverdeling is positief definitief,

$$P(x) \geq 0 \quad \text{of} \quad P_n \geq 0 \quad , \quad (1.2.1)$$

en op 1 genormeerd:

$$\int P(x)dx = 1 \quad \text{of} \quad \sum_n P_n = 1 \quad . \quad (1.2.2)$$

De generalisatie van deze definities en eigenschappen naar gemengd continu-discrete en/of meerdimensionale verzamelingen  $\{x\}$  is eenvoudig.

Een functie  $Y = f(X)$  van een stochastische variabele  $X$  (met continue verzameling waarden  $\{x\}$ ) is zelf weer een stochastische variabele. De kans dat  $Y$  tussen  $y$  en  $y + dy$  ligt is gelijk aan:

$$P_Y(y)dy = \int_{y < f(x) < y+dy} P_X(x)dx \quad , \quad (1.2.3)$$

of

$$P_Y(y) = \int \delta[y - f(x)]P_X(x)dx \quad . \quad (1.2.4)$$

Als de functie  $f$  één-éénduidig is, dan wordt dit:

$$P_Y(y) = JP_X(x) \quad , \quad (1.2.5)$$

met  $J = |dx/dy|$  (of de Jacobiaan  $|\partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{y}|$  voor meerdimensionale  $\{x\}$  en  $\{y\}$ ). Deze relatie is equivalent met de gemakkelijk te onthouden vergelijking

$$P_Y(y)dy = P_X(x)dx \quad . \quad (1.2.6)$$

De verwachtingswaarde van een stochastische variabele zullen we noteren met puntige haken:

$$\langle X \rangle = \int xP(x)dx \quad , \quad (1.2.7)$$

of algemener:

$$\langle f(X) \rangle = \int f(x)P(x)dx \quad . \quad (1.2.8)$$

De gemiddelden  $\langle X^\ell \rangle$  heten de  $\ell$ -de *momenten* van  $X$ . Deze kunnen eenvoudig worden berekend door de “*karakteristieke functie*”  $G(k)$  in te voeren die de Fourier getransformeerde is van  $P(x)$ :

$$G(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int e^{ikx} P(x)dx \quad . \quad (1.2.9)$$



Men vindt nl.:

$$G(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(ik)^{\ell}}{\ell!} \langle X^{\ell} \rangle \quad , \quad (1.2.10)$$

zodat de momenten volgen uit de Taylor-ontwikkeling van  $G(k)$  in  $k = 0$ . Voor later gebruik merken we op dat  $G(0) = 1$  en  $|G(k)| < 1$  als  $k \neq 0$ .

Als de variabele  $X$  discreet is en  $\{x_n\} = \{n\}$  (met  $n$  geheel), dan voert men vaak de *genererende functie*  $F(z)$  in door te schrijven

$$F(z) = \sum_n z^n P_n \quad . \quad (1.2.11)$$

Uit (1.2.9) volgt nu:

$$G(k) = \sum_n e^{ikn} P_n = F(e^{ik}) \quad . \quad (1.2.12)$$

De momenten kunnen uit  $F$  worden afgeleid door herhaald differentiëren en  $z = 1$  stellen:

$$\left[ \left( z \frac{d}{dz} \right)^{\ell} F(z) \right]_{z=1} = \sum_n n^{\ell} P_n = \langle X^{\ell} \rangle \quad . \quad (1.2.13)$$

### 1.2.2 Voorbeelden

Laat  $X$  een discrete stochastische variabele zijn, met  $\{x_n\} = \{+1, -1\}$  en noem de kansen  $P_{\pm 1}$  op de uitkomsten  $\pm 1$  in het vervolg  $p$  en  $q$ , respectievelijk. Als we  $X$  nu  $s$  maal na elkaar meten, in statistisch onafhankelijke metingen, dan is het aantal malen dat de uitkomst  $+1$  wordt gevonden op te vatten als een nieuwe stochastische variabele  $N$  met waarden  $n = 0, \dots, s$ . De kansverdeling  $P_n$  wordt gegeven door:

$$P_n = \frac{s!}{n!(s-n)!} p^n q^{s-n} \quad ; \quad (1.2.14)$$

immers de kans op  $n$  maal de uitkomst  $+1$  en  $(s-n)$  maal de uitkomst  $-1$ , in vaste volgorde, wordt gegeven door  $p^n q^{s-n}$  en er zijn  $s!/[n!(s-n)!]$  manieren om de volgorde te veranderen. De distributie (1.2.14) heet de *Bernoulli-* of *binomiaal-verdeling*. De normering van  $P_n$  volgt uit de binomiaal-stelling:

$$\sum_{n=0}^s P_n = (p+q)^s = 1 \quad . \quad (1.2.15)$$

De genererende functie (1.2.11), die behoort bij de Bernoulli-verdeling is:

$$F(z) = \sum_{n=0}^s \frac{s!}{n!(s-n)!} (pz)^n q^{s-n} = (pz+q)^s \quad . \quad (1.2.16)$$

De karakteristieke functie  $G(k)$  volgt uit (1.2.12):

$$G(k) = (pe^{ik} + q)^s \quad . \quad (1.2.17)$$

De momenten van  $N$  volgen door herhaald differentiëren van (1.2.16) (zie (1.2.13)). Men vindt voor  $\ell = 1, 2$ :

$$\langle N \rangle = \left[ z \frac{d}{dz} (pz + q)^s \right]_{z=1} = ps(p + q)^{s-1} = ps \quad , \quad (1.2.18)$$

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \left[ \left( z \frac{d}{dz} \right)^2 (pz + q)^s \right]_{z=1} = \left[ z \frac{d}{dz} \{ psz(pz + q)^{s-1} \} \right]_{z=1} = \\ &= ps[1 + p(s - 1)] = p^2 s^2 + pqs \quad . \end{aligned} \quad (1.2.19)$$

De standaardafwijking  $\sigma$  is dus gegeven door:

$$\sigma^2 \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = pqs \quad . \quad (1.2.20)$$

Een voorbeeld van een fysische toepassing van de binomiaal-verdeling is het zgn. “*random walk*” proces (zie §1.5).

Een ander voorbeeld van een discrete verdelingsfunctie die veel mathematische en fysische toepassingen heeft is de *Poisson-verdeling*; deze wordt besproken in vraagstuk V1.1.

Het bekendste voorbeeld van een continue verdelingsfunctie is de *Gauss-distributie* voor een variabele  $X$ :

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad . \quad (1.2.21)$$

De normering volgt uit de Gauss-integraal:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) = 1 \quad . \quad (1.2.22)$$

De karakteristieke functie  $G(k)$  luidt volgens (1.2.9):

$$\begin{aligned} G(k) &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ ikx - \frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right] dx = \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(x - x_0 - ik\sigma^2)^2}{2\sigma^2} + ikx_0 - \frac{1}{2}k^2\sigma^2 \right] dx = \\ &= \exp(ikx_0 - \frac{1}{2}k^2\sigma^2) \quad . \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

Hieruit volgen de momenten door Taylor-ontwikkeling om  $k = 0$ :

$$\langle X \rangle = x_0 \quad , \quad (1.2.24)$$

$$\langle X^2 \rangle = x_0^2 + \sigma^2 \quad . \quad (1.2.25)$$

De standaardafwijking is dus inderdaad  $\sigma$ .

Een fysische realisatie van de Gauss-verdeling is bv. de moleculaire snelheidsverdeling in een gas in evenwicht. De reden waarom de Gauss-verdeling zo vaak een rol speelt in mathematische en fysische theorieën wordt duidelijk na formulering van

het *centrale-limiet-theorema* van de waarschijnlijkheidstheorie. Volgens deze stelling nadert de verdelingsfunctie voor de som  $X = X_1 + \dots + X_n$  van een aantal continue stochastische variabelen, die alle een zelfde verdelingsfunctie hebben, tot een Gaussische verdeling als  $n$  zeer groot wordt. Het bewijs van deze stelling wordt gegeven in vraagstuk V1.2.

## 1.3 Stochastische processen

### 1.3.1 Definitie

In de fysica zijn we vaak geïnteresseerd in stochastische variabelen die van de tijd afhangen, dus  $X = X(t)$ . Voor zo'n variabele is de waarschijnlijkheidsverdeling  $P$  afhankelijk van  $t$ , dus  $P = P(x, t)$ . Als  $x$  een continue variabele is dan geeft  $P(x, t)dx$  de kans dat  $X$  ten tijd  $t$  een waarde tussen  $x$  en  $x + dx$  aanneemt.

Een tijdafhankelijke stochastische variabele wordt niet alleen gekarakteriseerd door de verdelingsfunctie  $P(x, t)$ . Men kan nu immers ook vragen naar de kans dat  $X$  op  $t_1$  tussen  $x_1$  en  $x_1 + dx_1$  ligt en tevens op  $t_2$  tussen  $x_2$  en  $x_2 + dx_2$ . In het algemeen kan men samengestelde verdelingsfuncties  $P_k$  definiëren door te stellen dat

$$P_k(x_1, t_1, x_2, t_2, \dots, x_k t_k) dx_1 \cdots dx_k \quad (1.3.1)$$

de kans geeft dat  $X$  op  $t_1$  een waarde tussen  $x_1$  en  $x_1 + dx_1$  heeft, op  $t_2$  een waarde tussen  $x_2$  en  $x_2 + dx_2$ , enzovoort. (In het vervolg zullen we meestal de komma's tussen de bij elkaar behorende variabelen  $x_i$  en  $t_i$  in  $P_k$  weglaten.) Vanzelfsprekend zijn de functies  $P_k$  positief definit:

$$P_k(x_1 t_1, \dots, x_k t_k) \geq 0 \quad , \quad (1.3.2)$$

en op 1 genormeerd:

$$\int P_k(x_1 t_1, \dots, x_k t_k) dx_1 \cdots dx_k = 1 \quad . \quad (1.3.3)$$

Voorts hangen de verschillende functies  $P_k$  met elkaar samen, daar geldt:

$$\begin{aligned} P_{k-1}(x_1 t_1 \dots x_{i-1} t_{i-1}, x_{i+1} t_{i+1}, \dots, x_k t_k) &= \\ = \int dx_i P_k(x_1 t_1, \dots, x_{i-1} t_{i-1}, x_i t_i, x_{i+1} t_{i+1}, \dots, x_k t_k) \quad . \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Door een complete set verdelingsfuncties  $P_k$  voor een continue stochastische variabele  $X(t)$  te geven definieert men een zgn. *stochastisch proces*. Het is niet moeilijk de relaties analoog aan (1.3.1)–(1.3.4) op te schrijven voor een discrete stochastische variabele  $X$ .

Net als in §1.2 kan men weer functies  $Y = f(X)$  invoeren en (tijdafhankelijke) gemiddelden definiëren. Vaak is men ook geïnteresseerd in samengestelde gemiddelden van het type:

$$\langle Y_1(t_1) \cdots Y_k(t_k) \rangle = \int f_1(x_1) \cdots f_k(x_k) P_k(x_1 t_1, \dots, x_k t_k) dx_1 \cdots dx_k \quad . \quad (1.3.5)$$

Een bekend voorbeeld is de *autocorrelatie-functie*:

$$\begin{aligned} C_Y(t_1, t_2) &\equiv \langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle - \langle Y(t_1) \rangle \langle Y(t_2) \rangle = \\ &= \int f(x_1)f(x_2) [P_2(x_1t_1, x_2t_2) - P_1(x_1t_1)P_1(x_2t_2)] dx_1 dx_2 . \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

### 1.3.2 Stationaire processen

Een *stationair stochastisch proces*  $X(t)$  wordt gedefinieerd door de eigenschap dat alle verdelingsfuncties invariant zijn onder translaties in de tijd:

$$P_k(x_1t_1, \dots, x_kt_k) = P_k(x_1, t_1 + \tau, \dots, x_k, t_k + \tau) \quad , \quad (1.3.7)$$

voor willekeurige  $\tau$ . In het bijzonder is dus  $P_1(x_1t_1) = P_1(x_1)$  zodat voor elke  $Y = f(X)$  geldt:  $\langle Y(t) \rangle$  is onafhankelijk van de tijd. De twee-punts-verdelingsfunctie  $P_2(x_1t_1, x_2t_2)$  hangt alleen af van  $t_1 - t_2$  en wordt daarom vaak geschreven als  $P_2(x_1, x_2; \tau)$ , met  $\tau = t_2 - t_1$ . Ook de autocorrelatie-functie hangt nu alleen af van  $\tau$ :

$$C_Y(t_1, t_2) = C_Y(\tau) \quad . \quad (1.3.8)$$

In het vervolg zullen we meestal stationaire processen bezien.

### 1.3.3 Conditionele waarschijnlijkheden

De verdelingsfunctie  $P_2(x_1t_1, x_2t_2)$  is een maat voor de kans dat  $X$  op  $t_1$  de waarde  $x_1$  en op  $t_2$  de waarde  $x_2$  heeft. Veronderstel nu dat  $t_1 < t_2$  en dat we door meting weten dat  $X$  op  $t_1$  inderdaad de waarde  $x_1$  heeft. We kunnen dan vragen naar de waarschijnlijkheid van de waarde  $x_2$  op  $t_2$  onder de conditie dat  $X$  op  $t_1$  de waarde  $x_1$  heeft. Deze conditionele waarschijnlijkheid volgt uit  $P_2$  door te delen door de kans  $P_1(x_1t_1)$  op een waarde  $x_1$  op  $t_1$ . Als we de *conditionele waarschijnlijkheidsverdeling* noteren als  $P_{1|1}(x_2t_2|x_1t_1)$  dan is dus:

$$P_{1|1}(x_2t_2|x_1t_1) = \frac{P_2(x_1t_1, x_2t_2)}{P_1(x_1t_1)} \quad . \quad (1.3.9)$$

De conditionele verdelingsfunctie is natuurlijk positief definitief en genormeerd:

$$\int P_{1|1}(x_2t_2|x_1t_1) dx_2 = 1 \quad . \quad (1.3.10)$$

Als  $t_2 \downarrow t_1$  dan volgt uit de definitie:

$$P_{1|1}(x_2t|x_1t) = \delta(x_1 - x_2) \quad , \quad (1.3.11)$$

omdat nu de zekerheid bestaat dat  $x_1 = x_2$ .

Algemeen kunnen we invoeren:

$$\begin{aligned} P_{l|k}(x_{k+1}t_{k+1}, \dots, x_{k+l}t_{k+l} | x_1t_1, \dots, x_kt_k) &= \\ &= \frac{P_{k+l}(x_1t_1, \dots, x_{k+l}t_{k+l})}{P_k(x_1t_1, \dots, x_kt_k)} \quad . \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

De conditionele waarschijnlijkheidsverdelingsfunctie  $P_{1|1}$  is op te vatten als een “Green-functie” voor de functie  $P_1$ . Dit ziet men door (1.3.9) te vermenigvuldigen met  $P_1(x_1 t_1)$  en te integreren over  $x_1$ . Met (1.3.4) komt er dan:

$$P_1(x_2 t_2) = \int P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) P_1(x_1 t_1) dx_1 \quad . \quad (1.3.13)$$

Voor *stationaire* processen hangt  $P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1)$  alleen af van  $\tau = t_2 - t_1$ , niet van  $t_2$  en  $t_1$ ; daarom noteert men dan vaak  $P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau)$ . De definitie (1.3.9) wordt nu:

$$P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau) = \frac{P_2(x_1, x_2; \tau)}{P_1(x_1)} \quad , \quad (1.3.14)$$

voor  $\tau > 0$ . De normering (1.3.10) en de beginconditie (1.3.11) krijgen de vorm:

$$\int P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau) dx_2 = 1 \quad , \quad (1.3.15)$$

$$P_{1|1}(x_2 | x_1; 0) = \delta(x_1 - x_2) \quad . \quad (1.3.16)$$

De relatie (1.3.13) wordt nu (voor willekeurige  $\tau > 0$ ):

$$P_1(x_2) = \int P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau) P_1(x_1) dx_1 \quad . \quad (1.3.17)$$

Als  $P_{1|1}$  bekend is, is dit te beschouwen als een integraalvergelijking voor  $P_1$ . Men kan zeggen dat de functie  $P_1(x_1)$  een “rechter eigenfunctie” is van de integraal-operator  $P_{1|1}$ , met eigenwaarde 1, daar (1.3.17) van de vorm is:

$$\int P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau) \psi(x_1) dx_1 = \lambda \psi(x_2) \quad , \quad (1.3.18)$$

met  $\lambda = 1$ . Analoog is (1.3.15) te lezen als een eigenwaarde-vergelijking volgens welke  $\psi(x) \equiv 1$  een “linker eigenfunctie” is, met eigenwaarde 1, van  $P_{1|1}$ . (We moeten een verschil maken tussen linker en rechter eigenfuncties omdat de integraal-operator  $P_{1|1}$  in het algemeen niet symmetrisch is.)

Net als in §1.2 kunnen we ook voor de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}$  momenten definiëren. We schrijven:

$$\langle X^\ell(t) \rangle_{x_0 t_0} = \int x^\ell P_{1|1}(x t | x_0 t_0) dx \quad . \quad (1.3.19)$$

Ook kunnen we hier karakteristieke functies en genererende functies invoeren.

## 1.4 Markov-processen

### 1.4.1 Definitie

Een *Markov-proces* is een stochastisch proces waarvan de conditionele waarschijnlijkheidsverdelingsfuncties een “beperkt geheugen” hebben. Laat  $t_1 < t_2 < \dots < t_k$  en bezie de conditionele waarschijnlijkheid voor de waarde  $x_k$  op tijd  $t_k$ , als bekend is

dat op de tijden  $t_1, \dots, t_{k-1}$  de waarden  $x_1, \dots, x_{k-1}$  worden aangenomen door de stochastische variabele  $X$ . Voor een Markov-proces geldt nu:

$$P_{1|k-1}(x_k t_k | x_1 t_1, \dots, x_{k-1} t_{k-1}) = P_{1|1}(x_k t_k | x_{k-1} t_{k-1}) \quad . \quad (1.4.1)$$

De variabele  $X$  “herinnert” zich dus alleen de vorige positie  $x_{k-1}$  op  $t_{k-1}$ ; de eerdere waarden  $x_1, \dots, x_{k-2}$  op  $t_1, \dots, t_{k-2}$  doen niet ter zake.

Een in §1.5 uitgebreid besproken voorbeeld van een (discreet) Markov-proces is de zgn. “*random-walk*”: een (dronken) wandelaar loopt langs een lijn en doet (met vaste frequentie) een stap naar voren, met kans  $p$ , of naar achteren, met kans  $q = 1 - p$ . De positie van de wandelaar is nu een stochastische variabele. De kans op een bepaalde positie na  $s$  stappen hangt alleen af van de kansverdeling na  $(s - 1)$  stappen, maar niet van de eerdere omzwervingen, zodat het Markov-karakter manifest is.

De verdelingsfuncties voor een Markov-proces worden geheel bepaald door de functies  $P_1$  en  $P_{1|1}$ . Immers, niet alleen heeft men (voor  $t_1 < t_2$ ):

$$P_2(x_1 t_1, x_2 t_2) = P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) P_1(x_1 t_1) \quad , \quad (1.4.2)$$

maar ook (voor  $t_1 < t_2 < t_3$ ):

$$\begin{aligned} P_3(x_1 t_1, x_2 t_2, x_3 t_3) &= P_{1|1}(x_3 t_3 | x_2 t_2) P_2(x_1 t_1, x_2 t_2) \\ &= P_{1|1}(x_3 t_3 | x_2 t_2) P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) P_1(x_1 t_1) \quad , \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

en algemeen (voor  $t_1 < t_2 < \dots < t_k$ ):

$$P_k(x_1 t_1, \dots, x_k t_k) = P_{1|1}(x_k t_k | x_{k-1} t_{k-1}) \cdots P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) P_1(x_1 t_1) \quad . \quad (1.4.4)$$

### 1.4.2 De Chapman-Kolmogorov-vergelijking

De conditionele waarschijnlijkheidsdistributiefuncties  $P_{1|1}$  voldoen aan een integraalvergelijking. Deze wordt afgeleid door (1.4.3) te integreren over  $x_2$ :

$$P_2(x_1 t_1, x_3 t_3) = \int P_{1|1}(x_3 t_3 | x_2 t_2) P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) dx_2 P_1(x_1 t_1) \quad (1.4.5)$$

(steeds is  $t_1 < t_2 < t_3$ ). Als we links en rechts delen door  $P_1(x_1 t_1)$  dan ontstaat:

$$P_{1|1}(x_3 t_3 | x_1 t_1) = \int P_{1|1}(x_3 t_3 | x_2 t_2) P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1) dx_2 \quad . \quad (1.4.6)$$

Dit heet de *Chapman-Kolmogorov-vergelijking* (soms ook wel de *Smoluchowski-vergelijking*); de conditie  $t_1 < t_2 < t_3$  is essentieel. De vergelijking speelt een belangrijke rol bij de studie van de Markov-processen.

Voor *stationaire* Markov-processen hangt  $P_{1|1}(x_2 t_2 | x_1 t_1)$  alleen af van het verschil  $t_2 - t_1$ . De Chapman-Kolmogorov-vergelijking wordt dan:

$$P_{1|1}(x_3 | x_1; \tau + \tau') = \int P_{1|1}(x_3 | x_2; \tau) P_{1|1}(x_2 | x_1; \tau') dx_2 \quad , \quad (1.4.7)$$

voor  $\tau, \tau' > 0$ . De normering en de beginconditie van  $P_{1|1}$  werden in (1.3.15) en (1.3.16) gegeven.

## 1.5 Discrete stationaire Markov-ketens

### 1.5.1 Definitie en notatie

Een (stationair) Markov-proces heet een (stationaire) *Markov-keten*, als de tijdvariabele alleen discrete waarden aanneemt. Voor de eenvoud kiest men meestal  $t = s\Delta t$ , zodat  $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  de discrete tijdvariabele wordt. Als ook de variabele  $X$  discrete waarden aanneemt ( $x = n\Delta x$  met  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) dan krijgt de Chapman-Kolmogorov-vergelijking de vorm (voor  $t_3 - t_1 = \tau + \tau' = s\Delta t$  en  $t_3 - t_2 = \tau = \Delta t$ ):

$$P_{1|1}(n|m; s) = \sum_k P_{1|1}(n|k; 1)P_{1|1}(k|m; s-1) \quad . \quad (1.5.1)$$

De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}(n|k; 1)$  is te zien als het  $(n, k)$  element van een matrix (die i.h.a. oneindig veel rijen en kolommen heeft). Als we deze matrix als  $\mathbf{\Pi}$  noteren dan wordt (1.5.1) na herhaald toepassen:

$$P_{1|1}(n|m; s) = \sum_{k_1, \dots, k_{s-1}} \Pi_{nk_1} \Pi_{k_1 k_2} \cdots \Pi_{k_{s-1} m} = (\mathbf{\Pi}^s)_{nm} \quad . \quad (1.5.2)$$

De berekening van  $P_{1|1}$  voor willekeurige  $s$  komt neer op het tot een bepaalde macht verheffen van de matrix  $\mathbf{\Pi}$ , die als gegeven kan worden beschouwd. De verdeling  $P_1(n) \equiv P_n$  volgt als een eigenvector van  $\mathbf{\Pi}$  met eigenwaarde 1, daar (1.3.17) nu luidt (voor  $\tau = \Delta t$ ):

$$P_n = \sum_m \Pi_{nm} P_m \quad . \quad (1.5.3)$$

In het vervolg van deze paragraaf zullen we laten zien hoe (1.5.1)–(1.5.3) kunnen worden gebruikt om enkele interessante fysische Markov-ketens te bestuderen.

### 1.5.2 De lineaire symmetrische random walk

De *lineaire random walk* is een discrete stationaire Markov-keten met matrix

$$P_{1|1}(n|m; 1) = \Pi_{nm} = p\delta_{n,m+1} + q\delta_{n,m-1} \quad . \quad (1.5.4)$$

De kans op een stap naar voren is  $p$ , die op een stap naar achteren  $q$ , zodat  $p+q = 1$ . Als  $p = q = \frac{1}{2}$  dan heet de random walk *symmetrisch*; we zullen ons tot dat geval beperken.

We zijn geïnteresseerd in de kans om de wandelaar na  $s$  stappen op de positie  $n$  aan te treffen als we weten dat hij begonnen is op de positie 0. Deze kans  $P_{1|1}(n|0; s)$  volgt wegens (1.5.2) door de matrix  $\mathbf{\Pi}$  in totaal  $s$  maal met zichzelf te vermenigvuldigen. Men ziet door inspectie snel in dat de matrix-elementen van  $\mathbf{\Pi}^{s+1}$  uit die van  $\mathbf{\Pi}^s$  volgen door een aan de Pascal-driehoek verwante procedure. Het resultaat is een *Bernoulli-verdeling* (zie §1.2):

$$(\mathbf{\Pi}^s)_{n0} = \frac{1}{2^s} \frac{s!}{[\frac{1}{2}(s+n)]![\frac{1}{2}(s-n)]!} \quad . \quad (1.5.5)$$

Deze uitdrukking geldt alleen als  $-s \leq n \leq s$  en  $n+s$  even; in de overige gevallen is  $(\mathbf{\Pi}^s)_{n0} = 0$ . Door (ruimtelijke) translatie-invariantie volgt dat  $(\mathbf{\Pi}^s)_{nm}$  alleen van

$n - m$  afhangt, zodat nu alle matrix-elementen van  $\mathbf{\Pi}^s$  bekend zijn. Met (1.5.2) vinden we dan:

$$P_{1|1}(n|m; s) = \frac{1}{2^s} \frac{s!}{[\frac{1}{2}(s+n-m)]![\frac{1}{2}(s-n+m)]!} \quad , \quad (1.5.6)$$

voor  $-s \leq n - m \leq s$  en  $n - m + s$  even.

Achteraf kan men (1.5.6) ook verifiëren door met behulp van (1.5.1) en (1.5.4) inductie naar  $s$  toe te passen. Een ander, direkt bewijs maakt gebruik van het feit dat  $P_{1|1}(n|m; s)$  gelijk is aan de kans op een bepaalde wandeling die van  $m$  naar  $n$  voert in  $s$  stappen (en die dus bestaat uit  $\frac{1}{2}(s+n-m)$  stappen naar rechts en  $\frac{1}{2}(s-n+m)$  stappen naar links), vermenigvuldigd met het aantal mogelijke wandelingen van dit type. Net als in §1.2 vinden we zo direkt de Bernoulli-verdeling. De stochastische variabele  $N$  is hier de positie, met label  $n$ ; in §1.2 was de variabele  $N$  het aantal uitkomsten  $+1$ , of in de random-walk-taal het aantal stappen naar rechts. De verdeling (1.2.14), met  $p = q = \frac{1}{2}$ , gaat over in (1.5.6), als we  $n$  vervangen door  $\frac{1}{2}(s+n-m)$ .

De eerste twee *momenten* vinden we met de juist vermelde substitutie uit (1.2.18) en (1.2.19) voor  $p = q = \frac{1}{2}$ :

$$\langle N \rangle_{m,s} = m \quad , \quad (1.5.7)$$

$$\langle N^2 \rangle_{m,s} = s + m^2 \quad , \quad (1.5.8)$$

zodat de standaardafwijking is

$$\sigma_{m,s} = \sqrt{s} \quad , \quad (1.5.9)$$

onafhankelijk van  $m$ . De conditionele verdelingsfunctie van het random-walk-probleem wordt dus in de loop van de tijd steeds breder, terwijl het centrum van de verdelingsfunctie blijft liggen bij de beginpositie  $m$ .

Als  $s$  groot wordt dan kunnen we een benaderde vorm voor  $P_{1|1}$  afleiden. We gebruiken de Stirling benadering:

$$\log n! \simeq (n + \frac{1}{2}) \log n - n + \frac{1}{2} \log(2\pi) \quad (1.5.10)$$

en vinden uit (1.5.6) voor  $|n - m| \ll s$ :

$$\begin{aligned} \log P_{1|1}(n|m; s) &\simeq (s + \frac{1}{2}) \log s \\ &\quad - \frac{1}{2}(s+n-m+1) \log \left[ \frac{s}{2} \left( 1 + \frac{n-m}{s} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2}(s-n+m+1) \log \left[ \frac{s}{2} \left( 1 - \frac{n-m}{s} \right) \right] \\ &\quad - s \log 2 - \frac{1}{2} \log(2\pi) \quad . \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

Door nu de logaritmen  $\log[1 \pm (n-m)/s]$  te ontwikkelen volgens  $\log(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$  ontstaat:

$$\log P_{1|1}(n|m; s) \simeq (s + \frac{1}{2}) \log s - (s+1) \log\left(\frac{s}{2}\right)$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{(n-m)^2}{s} + \frac{(n-m)^2}{2s^2}(s+1) - s \log 2 - \frac{1}{2} \log(2\pi) \\
& \simeq -\frac{1}{2} \log s - \frac{1}{2} \log \frac{\pi}{2} - \frac{(n-m)^2}{2s} \quad , \quad (1.5.12)
\end{aligned}$$

zodat  $P_{1|1}$  de vorm van een *Gauss-verdeling* krijgt:

$$P_{1|1}(n|m; s) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi s}} \exp \left[ -\frac{(n-m)^2}{2s} \right] \quad . \quad (1.5.13)$$

Als  $s$  groot is dan is het handig om in plaats van  $n$  de afstand  $x = n\Delta x$  te introduceren, en een continue verdelingsfunctie in te voeren zodanig dat

$$P_{1|1}(n|m; s) = P_{1|1}(x|x_0; s)2\Delta x \quad , \quad (1.5.14)$$

met  $x_0 = m\Delta x$  (bedenk dat  $P_{1|1}(n|m; s)$  alleen ongelijk 0 is als  $n - m + s$  even is, zodat we rechts  $2\Delta x$  moesten schrijven). De verdelingsfunctie (1.5.13) wordt dan:

$$P_{1|1}(x|x_0; s) = \sqrt{\frac{1}{2\pi s(\Delta x)^2}} \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{2s(\Delta x)^2} \right] \quad . \quad (1.5.15)$$

Als we ook de continue tijdvariabele  $\tau = s\Delta\tau$  invoeren dan komt er:

$$P_{1|1}(x|x_0; \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{4D\tau} \right] \quad , \quad (1.5.16)$$

met de constante  $D = \frac{1}{2}(\Delta x)^2/\Delta\tau$ .

De vorm (1.5.16) is de oplossing van de *diffusie-vergelijking*

$$\frac{\partial P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial x^2} \quad , \quad (1.5.17)$$

met beginconditie

$$P_{1|1}(x|x_0; 0) = \delta(x - x_0) \quad . \quad (1.5.18)$$

Blijkbaar is voor grote tijden ( $s \gg 1$ ) het random-walk-proces goed te benaderen door een diffusie-proces: de dronken wandelaar diffundeert weg naar oneindig.

### 1.5.3 Het urn-model van Ehrenfest

In twee urnen bevinden zich  $2R$  genummerde bollen (met  $R \gg 1$ ), en wel  $(R+m)$  in de eerste en  $(R-m)$  in de tweede. We kiezen nu een willekeurig nummer uit de verzameling  $1, \dots, 2R$  en laten de overeenkomstig genummerde bol van de ene naar de andere urn verhuizen. Als we deze procedure  $s$  maal herhalen (telkens een willekeurig nummer uit de collectie  $1, \dots, 2R$  trekkend en de bijbehorende bol verhuizend) dan kunnen we vragen naar de conditionele waarschijnlijkheid  $P_{1|1}(n|m; s)$  om in  $s$  stappen een verdeling  $(R+n, R-n)$  te realiseren. Voor  $s = 1$  geldt op grond van de constructie:

$$\Pi_{nm} = P_{1|1}(n|m; 1) = \frac{R+m}{2R} \delta_{n,m-1} + \frac{R-m}{2R} \delta_{n,m+1} \quad . \quad (1.5.19)$$

De stochastische keten is van het Markov-type, zodat we (1.5.1) (of (1.5.2)) kunnen gebruiken om  $P_{1|1}(n|m; s)$  te vinden. Het probleem is lastiger dan het lineaire random-walk-probleem, omdat de coëfficiënten van de Kronecker-delta's in (1.5.19) nu afhangen van  $m$ . In het bijzonder wordt één der coëfficiënten 0, als  $m = \pm R$ . Dit hangt samen met de randconditie

$$P_{1|1}(n|m; s) = 0 \quad \text{voor} \quad |n| > R \quad . \quad (1.5.20)$$

Om  $P_{1|1}(n|m; s)$  te berekenen schrijft men allereerst de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.5.1), met  $s \rightarrow s + 1$ , op:

$$\begin{aligned} P_{1|1}(n|m; s + 1) &= \frac{R + n + 1}{2R} P_{1|1}(n + 1|m; s) \\ &+ \frac{R - n + 1}{2R} P_{1|1}(n - 1|m; s) \quad . \end{aligned} \quad (1.5.21)$$

De berekening gebeurt nu verder het handigste met behulp van genererende functies (zie vraagstuk V.1.3). Men vindt:

$$P_{1|1}(n|m; s) = \frac{(-1)^{R+m}}{2^{2R}} \sum_{j=-R}^R \left(\frac{j}{R}\right)^s C_{R+j}^{(-m)} C_{R+n}^{(j)} \quad , \quad (1.5.22)$$

met coëfficiënten  $C$ , die volgen uit de ontwikkeling van  $(1 - z)^{R-n}(1 + z)^{R+n}$ , nl.:

$$(1 - z)^{R-n}(1 + z)^{R+n} = \sum_{k=0}^{2R} C_k^{(n)} z^k \quad , \quad (1.5.23)$$

voor  $|n| \leq R$ . Voor  $n + m + s$  oneven is  $P_{1|1}(n|m; s) = 0$ . Dit volgt ook direkt uit (1.5.19) en (1.5.21). Immers, (1.5.19) impliceert dat de bewering juist is voor  $s = 1$ . Door volledige inductie met behulp van (1.5.21) volgt dan de juistheid voor alle  $s$ .

Het Ehrenfest-model is zeer instructief als men geïnteresseerd is in de manier waarop een systeem naar evenwicht gaat. Als  $s \rightarrow \infty$  dan krijgt  $P_{1|1}(n|m; s)$  een eenvoudige vorm. In de som in (1.5.22) dragen dan alleen de termen  $j = \pm R$  bij. Als we gebruiken:

$$\begin{aligned} C_0^{(-m)} &= 1 \quad , \quad C_{2R}^{(-m)} = (-1)^{R+m} \quad , \\ C_{R+n}^{(R)} &= \binom{2R}{R+n} \quad , \quad C_{R+n}^{(-R)} = (-1)^{R+n} \binom{2R}{R+n} \quad , \end{aligned} \quad (1.5.24)$$

dan vinden we voor grote  $s$ :

$$P_{1|1}(n|m; s) \simeq \frac{1}{2^{2R-1}} \binom{2R}{R+n} \quad , \quad (1.5.25)$$

voor  $n + m + s$  even. De verdeling wordt dus van het Bernoulli-type als  $s \rightarrow \infty$ . De beginconditie (dus de waarde van  $m$ ) speelt alleen via de triviale conditie op  $n + m + s$  een rol, niet in de vorm van de verdelingsfunctie: de beginconditie is na lange tijd “vergeten”. Daarom heet (1.5.25) wel de evenwichtsverdeling van het

urnmodel en zeggen we dat de conditionele verdelingsfunctie op den duur naar de evenwichtsverdeling nadert.

De evenwichtsverdeling (1.5.25) is een eigenvector van  $\Pi$  en kan geïdentificeerd worden met  $P_n$  uit (1.5.3). Immers, bij invullen van (1.5.25) in het rechterlid van (1.5.3) met (1.5.19) vinden we inderdaad (1.5.25) terug:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2^{2R-1}} \left[ \binom{2R}{R+n+1} \frac{R+n+1}{2R} + \binom{2R}{R+n-1} \frac{R-n+1}{2R} \right] &= \\ &= \frac{1}{2^{2R-1}} \left[ \binom{2R-1}{R+n} + \binom{2R-1}{R+n-1} \right] = \\ &= \frac{1}{2^{2R-1}} \binom{2R}{R+n} . \end{aligned} \quad (1.5.26)$$

De gang naar de evenwichtsverdeling (1.5.25) kan ook worden gevolgd door de momenten van de distributie  $P_{1|1}$  te bepalen. Deze zijn (voor het continue geval) gedefinieerd in (1.3.19). Hier luiden ze:

$$\langle N^\ell \rangle_{m,s} = \sum_{n=-R}^R n^\ell P_{1|1}(n|m; s) . \quad (1.5.27)$$

Voor deze momenten kunnen we direkt een recursie-relatie afleiden met behulp van (1.5.21):

$$\begin{aligned} \langle N^\ell \rangle_{m,s+1} &= \sum_{n=-R}^R n^\ell \left[ \frac{R+n+1}{2R} P_{1|1}(n+1|m; s) \right. \\ &\quad \left. + \frac{R-n+1}{2R} P_{1|1}(n-1|m; s) \right] = \\ &= \sum_{n=-R}^R \left[ (n-1)^\ell \frac{R+n}{2R} + (n+1)^\ell \frac{R-n}{2R} \right] P_{1|1}(n|m; s) . \end{aligned} \quad (1.5.28)$$

We verschoven de sommatie-variabelen; daarbij konden de grenzen toch  $\pm R$  blijven, omdat de ‘‘gevaarlijke’’ termen 0 zijn (gebruik (1.5.20)). Het rechterlid van (1.5.28) is uit de drukken in de momenten van orde  $\ell, \ell-2, \ell-4, \dots$ . In het bijzonder vinden we voor  $\ell = 1$  en 2:

$$\langle N \rangle_{m,s+1} = \left(1 - \frac{1}{R}\right) \langle N \rangle_{m,s} , \quad (1.5.29)$$

$$\langle N^2 \rangle_{m,s+1} = \left(1 - \frac{2}{R}\right) \langle N^2 \rangle_{m,s} + 1 . \quad (1.5.30)$$

Deze vergelijkingen zijn iteratief op te lossen, als we bedenken, dat  $\langle N \rangle_{m,0} = m$  en  $\langle N^2 \rangle_{m,0} = m^2$ . We vinden:

$$\langle N \rangle_{m,s} = \left(1 - \frac{1}{R}\right)^s m , \quad (1.5.31)$$

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle_{m,s} &= \left(1 - \frac{2}{R}\right)^s m^2 + \sum_{k=0}^{s-1} \left(1 - \frac{2}{R}\right)^k = \\ &= \left(1 - \frac{2}{R}\right)^s m^2 + \frac{1}{2} R \left[1 - \left(1 - \frac{2}{R}\right)^s\right] . \end{aligned} \quad (1.5.32)$$

Als  $s$  groot wordt dan gaat het gemiddelde van  $N$  naar 0 volgens (1.5.31). Een andere vorm van deze vergelijking is:

$$\langle N \rangle_{m,s} = e^{-\gamma s} \langle N \rangle_{m,0} \quad , \quad (1.5.33)$$

met  $\exp(-\gamma) = 1 - R^{-1}$ . Het gemiddelde van  $N^2$  gaat volgens (1.5.32) naar  $\frac{1}{2}R$ , zodat de verdeling de standaardafwijking  $(\frac{1}{2}R)^{1/2}$  krijgt voor  $s \rightarrow \infty$ . Dit komt overeen met (1.2.20) (vergelijk (1.2.14) met (1.5.25) ter bepaling van de in (1.2.20) optredende grootheden). Voor grote doch eindige  $s$  en voor grote  $R$  is de standaardafwijking die uit (1.5.31) en (1.5.32) volgt gegeven door:

$$\sigma^2(s) = \frac{1}{2}R(1 - e^{-2\gamma s}) \quad . \quad (1.5.34)$$

Het urnmodel heeft een rol gespeeld in de discussies over de grondslagen van de statistische mechanica, in het bijzonder over het irreversibel gedrag en de gang naar evenwicht van macroscopische systemen. Eén van de twistpunten ging over de vraag of een systeem vanuit een evenwichtstoestand naar een niet-evenwichtssituatie kan terugkeren. In het urnmodel vertaald luidt de vraag: is er een eindige kans dat het systeem vanuit een situatie met bezettingsgetallen  $(R + m, R - m)$ , met  $R, m \gg 1$  weer terugkeert naar die toestand. Een precieze berekening leert dat dit inderdaad voor elke  $m$  met zekerheid zal gebeuren, maar dat de wachttijd (de zgn. Poincaré-cyclus-tijd) enorm oploopt als  $m$  groot is. Men vindt nl. voor die gemiddelde wachttijd  $\bar{s}$ :

$$\bar{s} = \frac{2^{2R}}{\binom{2R}{R+m}} \quad . \quad (1.5.35)$$

Het bewijs van deze formule is te vinden door weer met genererende functies te manipuleren, zie daarvoor het artikel van Kac in de bundel: "Selected papers on noise and stochastic processes", ed. N. Wax (Dover Publ.). Als b.v.  $R = 10^4$  (een klein getal voor een fysisch systeem van deeltjes) dan is de gemiddelde wachttijd voor  $m = R$  van de orde van  $2^{20000}$ ! De kans op terugkeer van de situatie met één der urnen leeg is dus weliswaar 1, maar het geduld wordt erg op de proef gesteld. In experimenten van redelijke duur zullen extreme situaties zich dus nooit herhalen; als zo'n situatie als beginconditie wordt gekozen dan zal het systeem "*irreversibel gedrag*" lijken te vertonen. We moeten echter bedenken dat deze indruk van irreversibiliteit een menselijke illusie is, die een gevolg is van ons ongeduld: elke toestand, ook de meest bizarre, keert terug.

## Vraagstukken

### V.1.1 De Poisson-verdeling

De *Poisson-verdeling* is een discrete verdeling voor een stochastische variabele  $N$  die als mogelijke waarden  $0, 1, 2, \dots$  heeft. De kans  $P_n$  op de waarde  $n$  is

$$P_n = \frac{a^n}{n!} e^{-a} \quad . \quad (\text{V.1.1.1})$$

- Controleer de normering van de Poisson-verdeling.
- Bepaal de genererende functie  $F(z)$  en de karakteristieke functie  $G(k)$ .
- Gebruik de genererende functie  $F(z)$  om het eerste en het tweede moment van de verdeling te bepalen; geef ook de standaardafwijking.

### Aanwijzing voor de uitwerking

- De normering volgt direct uit de reeksontwikkeling van de exponentiaalfunctie:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} e^{-a} = e^a e^{-a} = 1 \quad . \quad (\text{V.1.1.2})$$

- De genererende functie  $F(z)$  is volgens de definitie (1.2.11):

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n P_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(za)^n}{n!} e^{-a} = e^{(z-1)a} \quad . \quad (\text{V.1.1.3})$$

De karakteristieke functie  $G(k)$  volgt het snelst met (1.2.12):

$$G(k) = F(e^{ik}) = \exp \left[ \left( e^{ik} - 1 \right) a \right] \quad . \quad (\text{V.1.1.4})$$

- De momenten  $\langle N^\ell \rangle$  kunnen met (1.2.13) worden gevonden uit de genererende functie. Men heeft:

$$\langle N \rangle = \left( z \frac{dF}{dz} \right)_{z=1} = a \quad , \quad (\text{V.1.1.5})$$

$$\langle N^2 \rangle = \left[ z \frac{d}{dz} \left( z \frac{dF}{dz} \right) \right]_{z=1} = \left[ \frac{d}{dz} \left\{ a z e^{(z-1)a} \right\} \right]_{z=1} = a + a^2 \quad . \quad (\text{V.1.1.6})$$

De standaardafwijking  $\sigma$  is dan:

$$\sigma = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} = \sqrt{a} \quad , \quad (\text{V.1.1.7})$$

zodat de relatieve standaardafwijking  $\sigma/\langle N \rangle$  gelijk is aan  $1/\sqrt{\langle N \rangle}$ : bij toenemende gemiddelde waarde  $\langle N \rangle$  neemt de relatieve standaardafwijking af, net als bij de Bernoulli-verdeling.

**Opmerking** De Poisson-verdeling speelt een belangrijke rol bij de statistische beschrijving van een reeks gelijksoortige gebeurtenissen, die elkaar in de tijd opvolgen. Het aantal van deze gebeurtenissen dat binnen een vast tijdsinterval plaats vindt is dan op te vatten als een stochastische variabele  $n$ , met waarden  $n = 0, 1, \dots$ . Voorbeelden zijn het aantal op een telefoontoestel binnenkomende gesprekken, of het aantal een kruispunt passerende auto's, etc.. De kans op een aantal gebeurtenissen  $n$  is dan  $P_n$ . Omdat  $P_n$  zal afhangen van de grootte van het tijdsinterval  $t$  schrijven we  $P_n(t)$ . Men kan bewijzen (zie vraagstuk V.2.3 van hoofdstuk 2) dat  $P_n(t)$  een Poisson-verdeling is met tijdsafhankelijke  $a(t)$ .

### V.1.2 Het centrale-limiet-theorema

Beschouw een collectie van  $n$  continue stochastische variabelen  $X_1, \dots, X_n$ , met waarden op de reële as  $(-\infty, \infty)$ . Veronderstel dat alle  $X_i$  een gelijke verdelingsfunctie  $p(x_i)$  hebben, met gemiddelde  $x_0$  en standaardafwijking  $\sigma$ . Dan is de som  $X = X_1 + \dots + X_n$  weer een stochastische variabele met verdelingsfunctie:

$$P(x) = \int p(x_1) \cdots p(x_n) \delta(x_1 + \dots + x_n - x) dx_1 \cdots dx_n \quad . \quad (\text{V.1.2.1})$$

- a. Bepaal de karakteristieke functie  $G(k)$ , die bij  $P(x)$  behoort, in termen van de karakteristieke functie  $g(k)$ , die met  $p(x)$  is geassocieerd. Schrijf vervolgens  $P(x)$  formeel als een Fourier-integraal door de inverse van (1.2.9) te gebruiken:

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} G(k) dk \quad . \quad (\text{V.1.2.2})$$

- b. In §1.2.1 merkten we op dat voor elke karakteristieke functie, dus ook voor  $g(k)$ , geldt:  $|g(k)| < 1$  als  $k \neq 0$ , en  $g(0) = 1$ . Gebruik deze eigenschap om in te zien dat de integrand in (V.1.2.2) voor grote  $n$  een scherpe piek vertoont bij  $k = 0$ , zodat alleen het gedrag van  $g(k)$  in de buurt van  $k = 0$  van belang is. Bewijs vervolgens dat voor kleine  $k$  de functie  $g(k)$  bij benadering is te schrijven als:

$$g(k) \simeq \exp(ikx_0 - \frac{1}{2}k^2\sigma^2) \quad . \quad (\text{V.1.2.3})$$

Merk op dat deze relatie exact is als  $p(x)$  Gaussisch is (zie (1.2.23)).

- c. Bewijs met behulp van a. en b. dat voor grote  $n$  bij benadering geldt:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(x - nx_0)^2}{2n\sigma^2} \right] \quad . \quad (\text{V.1.2.4})$$

De verdelingsfunctie  $P(x)$  voor  $X = X_1 + \dots + X_n$  is dus bij benadering Gaussisch als  $n \gg 1$ , onafhankelijk van de vorm van de functies  $p(x)$  voor de samenstellende  $X_i$ . De enige eis die aan  $p(x)$  is opgelegd is dat de momenten van  $p(x)$  eindig zijn. (Dit is voor de meeste verdelingsfuncties het geval, maar niet voor alle; bv. niet voor de Lorentz-verdelingsfunctie  $(a/\pi)(x^2 + a^2)^{-1}$ , die bij de beschrijving van spectraallijnen wordt gebruikt.)

**Aanwijzing voor de uitwerking**

a. De Fourier-getransformeerde van (V.1.2.1) luidt:

$$\begin{aligned} G(k) &= \int e^{ik(x_1+\dots+x_n)} p(x_1) \cdots p(x_n) dx_1 \cdots dx_n = \\ &= \left[ \int e^{ikx} p(x) dx \right]^n = [g(k)]^n \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.1.2.5})$$

Hieruit volgt nu  $P(x)$  door de inverse transformatie (V.1.2.2):

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} [g(k)]^n dk \quad . \quad (\text{V.1.2.6})$$

b. Omdat  $|g(k)| < 1$  als  $k \neq 0$  volgt  $|[g(k)]^n| \ll 1$  als  $n$  groot wordt. Anderzijds blijft steeds voor alle  $n$  gelden  $[g(0)]^n = 1$ . Als  $k$  in de buurt van 0 is dan kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} g(k) &= \int e^{ikx} p(x) dx = \int (1 + ikx - \frac{1}{2}k^2x^2 + \dots) p(x) dx = \\ &= 1 + ikx_0 - \frac{1}{2}k^2(\sigma^2 + x_0^2) + \dots \simeq \\ &\simeq \exp(ikx_0 - \frac{1}{2}k^2\sigma^2) \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.1.2.7})$$

c. Uit (V.1.2.6) en (V.1.2.7) volgt nu:

$$\begin{aligned} P(x) &\simeq \frac{1}{2\pi} \int \exp \left[ -ik(x - nx_0) - \frac{1}{2}nk^2\sigma^2 \right] dk = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \exp \left\{ -\frac{1}{2}n\sigma^2 \left[ k + \frac{i(x - nx_0)}{n\sigma^2} \right]^2 - \frac{(x - nx_0)^2}{2n\sigma^2} \right\} dk = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(x - nx_0)^2}{2n\sigma^2} \right] \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.1.2.8})$$

De verdeling is dus bij benadering een Gauss-verdeling, met gemiddelde  $nx_0$  en standaardafwijking  $\sqrt{n}\sigma$ . We merken op dat dit resultaat exact is, voor elke  $n$ , als de verdelingsfunctie  $p(x)$  zelf Gaussisch is.

**V.1.3 Afleiding van de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling in het urn-model**

Het urn-model van Ehrenfest werd ingevoerd in §1.5. Het is gekarakteriseerd door de éénstap-verdelingsfunctie:

$$P_{1|1}(n|m; 1) = \frac{R+m}{2R} \delta_{n,m-1} + \frac{R-m}{2R} \delta_{n,m+1} \quad . \quad (\text{V.1.3.1})$$

De verdeling na  $s$  stappen is reeds vermeld in §1.5. In het vervolg zullen we zien hoe we dit resultaat kunnen afleiden met behulp van genererende functies.

- a. De genererende functie voor de conditionele waarschijnlijkheid kunnen we definiëren als:

$$F_s^{(m)}(z) = \sum_{n=-R}^R z^{R+n} P_{1|1}(n|m; s) \quad . \quad (\text{V.1.3.2})$$

Laat zien, met behulp van de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.5.21), dat deze functies voldoen aan de differentie-differentiaalvergelijking:

$$F_{s+1}^{(m)}(z) = \frac{1}{2R}(1-z^2)\frac{dF_s^{(m)}}{dz} + zF_s^{(m)}(z) \quad . \quad (\text{V.1.3.3})$$

- b. Definieer

$$G_s^{(m)}(z) = (1-z^2)^{-R} F_s^{(m)}(z) \quad (\text{V.1.3.4})$$

en geef de differentie-differentiaalvergelijking voor  $G_s$  die uit (V.1.3.3) volgt. Gebruik de beginconditie:

$$G_0^{(m)}(z) = (1-z^2)^{-R} z^{R+m} \quad (\text{V.1.3.5})$$

(die uit (V.1.3.2), (V.1.3.4) en  $P_{1|1}(n|m; 0) = \delta_{nm}$  volgt) om  $G_s^{(m)}$  op te lossen, en vervolgens  $F_s^{(m)}$ . Ga over op de nieuwe variabelen  $\zeta = (1+z)/(1-z)$ , en bewijs allereerst dat

$$\frac{1}{2}(1-z^2)\frac{d}{dz} = \zeta \frac{d}{d\zeta} \quad . \quad (\text{V.1.3.6})$$

Laat zien, dat  $F_s^{(m)}(z)$  de vorm krijgt:

$$F_s^{(m)}(z) = \frac{(-1)^{R+m}}{R^s} \frac{\zeta^R}{(1+\zeta)^{2R}} \left( \zeta \frac{d}{d\zeta} \right)^s \frac{(1-\zeta)^{R+m} (1+\zeta)^{R-m}}{\zeta^R} \quad . \quad (\text{V.1.3.7})$$

- c. Definieer de coëfficiënten  $C_k^{(n)}$  door de ontwikkeling:

$$(1-\zeta)^{R-n} (1+\zeta)^{R+n} = \sum_{k=0}^{2R} C_k^{(n)} \zeta^k \quad (\text{V.1.3.8})$$

en bewijs dat  $F_s^{(m)}(z)$  is te schrijven als

$$F_s^{(m)}(z) = \frac{(-1)^{R+m}}{R^s} \frac{1}{(1+\zeta)^{2R}} \sum_{j=-R}^R j^s C_{R+j}^{(-m)} \zeta^{R+j} \quad . \quad (\text{V.1.3.9})$$

- d. Keer terug naar de variabele  $z$  en gebruik opnieuw (V.1.3.8). Toon aan dat  $F_s^{(m)}(z)$  nu van de vorm (V.1.3.2) wordt, met

$$P_{1|1}(n|m; s) = \frac{(-1)^{R+m}}{2^{2R}} \sum_{j=-R}^R \left( \frac{j}{R} \right)^s C_{R+j}^{(-m)} C_{R+n}^{(j)} \quad . \quad (\text{V.1.3.10})$$



**Aanwijzing voor de uitwerking**

- a. We gaan uit van (1.5.21). Vermenigvuldig links en rechts met  $z^{R+n}$  en sommeer over  $n$ ; er ontstaat:

$$\begin{aligned} F_{s+1}^{(m)}(z) &= \sum_{n=-R}^{R-1} \frac{R+n+1}{2R} z^{R+n} P_{1|1}(n+1|m; s) \\ &+ \sum_{n=-R+1}^R \frac{R-n+1}{2R} z^{R+n} P_{1|1}(n-1|m; s) \quad , \quad (\text{V.1.3.11}) \end{aligned}$$

waarbij we (1.5.20) gebruikten. Bedenk nu dat geldt (voor  $p \geq 0$ ):

$$\begin{aligned} z^p F_s^{(m)}(z) &= \sum_{n=-R}^R z^{R+n+p} P_{1|1}(n|m; s) = \\ &= \sum_{n=-R+p}^{R+p} z^{R+n} P_{1|1}(n-p|m; s) \quad , \quad (\text{V.1.3.12}) \end{aligned}$$

en

$$\begin{aligned} z^p \frac{d}{dz} F_s^{(m)}(z) &= \sum_{n=-R}^R (R+n) z^{R+n-1+p} P_{1|1}(n|m; s) = \\ &= \sum_{n=-R+p-1}^{R+p-1} (R+n-p+1) z^{R+n} P_{1|1}(n-p+1|m; s) \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.1.3.13})$$

Door inspectie vindt men uit (V.1.3.11) de gevraagde vergelijking (V.1.3.3); in het bijzonder moet gelet worden op de termen aan de grenzen van de sommatie.

- b. Door in (V.1.3.3)  $F$  ten gunste van  $G$  te elimineren ziet men direkt:

$$G_{s+1}^{(m)}(z) = \frac{1-z^2}{2R} \frac{dG_s^{(m)}(z)}{dz} \quad . \quad (\text{V.1.3.14})$$

Herhaald toepassen geeft:

$$G_s^{(m)}(z) = \frac{1}{R^s} \left[ \frac{1}{2}(1-z^2) \frac{d}{dz} \right]^s G_0^{(m)}(z) \quad . \quad (\text{V.1.3.15})$$

Met de beginconditie (V.1.3.5) ontstaat na terugkeer naar  $F_s^{(m)}(z)$ :

$$F_s^{(m)}(z) = \frac{(1-z^2)^R}{R^s} \left[ \frac{1}{2}(1-z^2) \frac{d}{dz} \right]^s \left[ \frac{z^{R+m}}{(1-z^2)^R} \right] \quad . \quad (\text{V.1.3.16})$$

In de nieuwe variabele  $\zeta$  wordt (V.1.3.16) direkt van de vorm (V.1.3.7).

- c. Door in (V.1.3.7) de uitdrukking na de differentiaal-operatoren te ontwikkelen in  $\zeta$  met behulp van (V.1.3.8) komt er:

$$F_s^{(m)}(z) = \frac{(-1)^{R+m}}{R^s} \frac{\zeta^R}{(1+\zeta)^{2R}} \left( \zeta \frac{d}{d\zeta} \right)^s \sum_{j=-R}^R C_{R+j}^{(-m)} \zeta^j \quad . \quad (\text{V.1.3.17})$$

De herhaalde differentiaties geven binnen de sommatie telkens een factor  $j$ . Na  $s$  differentiaties ontstaat zo (V.1.3.9).

- d. Opnieuw invoeren van  $z$  leidt tot de vorm:

$$\begin{aligned} F_s^{(m)}(z) &= \frac{(-1)^{R+m}}{2^{2R}} (1-z)^{2R} \sum_{j=-R}^R \left( \frac{j}{R} \right)^s C_{R+j}^{(-m)} \left( \frac{1+z}{1-z} \right)^{R+j} = \\ &= \frac{(-1)^{R+m}}{2^{2R}} \sum_{j=-R}^R \left( \frac{j}{R} \right)^s C_{R+j}^{(-m)} (1-z)^{R-j} (1+z)^{R+j} \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.1.3.18})$$

Als nogmaals (V.1.3.8) wordt gebruikt, nu voor  $z$  in plaats van  $\zeta$ , dan bereiken we direkt het resultaat (V.1.3.2) met (V.1.3.10).

## Hoofdstuk 2

# Master-vergelijking en Fokker-Planck-vergelijking

### 2.1 De master-vergelijking

#### 2.1.1 Afleiding

We beschouwen een stationair Markov-proces (zie §1.4) en veronderstellen dat de conditionele waarschijnlijkheid  $P_{1|1}(x|x_0; \delta\tau)$  voor kleine  $\delta\tau$  te ontwikkelen is om  $\delta\tau = 0$ . Deze veronderstelling is vaak voor fysische processen te rechtvaardigen. Omdat  $P_{1|1}(x|x_0; 0) = \delta(x - x_0)$  vindt men:

$$P_{1|1}(x|x_0; \delta\tau) = \delta(x - x_0) + \delta\tau P'_{1|1}(x|x_0; 0) + \dots \quad (2.1.1)$$

In het algemeen zal  $P'_{1|1}(x|x_0; 0)$  singulier zijn voor  $x = x_0$ ; immers, ook de afgeleide van  $P_{1|1}$  zal een  $\delta$ -functie-singulariteit bevatten. Daarom schrijven we liever:

$$P_{1|1}(x|x_0; \delta\tau) = [1 - \alpha_0(x_0)\delta\tau]\delta(x - x_0) + \delta\tau W(x|x_0) + \dots \quad (2.1.2)$$

met reguliere  $W$ , die de *overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid* wordt genoemd;  $W$  is voor  $x \neq x_0$  altijd niet-negatief. De normering (1.3.15) van  $P_{1|1}$  leidt tot de relatie:

$$\alpha_0(x_0) = \int W(x|x_0)dx \quad (2.1.3)$$

Als we in de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.4.7), met  $\tau \rightarrow \delta\tau$  en  $\tau' \rightarrow \tau$ , de ontwikkeling (2.1.2) invullen, dan vinden we:

$$P_{1|1}(x|x_0; \tau + \delta\tau) = [1 - \alpha_0(x)\delta\tau]P_{1|1}(x|x_0; \tau) + \delta\tau \int W(x|x')P_{1|1}(x'|x_0; \tau)dx' \quad (2.1.4)$$

Voor  $\delta\tau \rightarrow 0$  geeft dit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial \tau} &= \\ &= -\alpha_0(x)P_{1|1}(x|x_0; \tau) + \int W(x|x')P_{1|1}(x'|x_0; \tau)dx' = \\ &= - \int [W(x'|x)P_{1|1}(x|x_0; \tau) - W(x|x')P_{1|1}(x'|x_0; \tau)] dx' \quad (2.1.5) \end{aligned}$$

Deze vergelijking heet de *mastervergelijking* voor  $P_{1|1}(x|x_0; \tau)$ . De wat curieuze naam die voor het eerst werd gebruikt door Nordsieck, Lamb en Uhlenbeck in een artikel in 1940, geeft aan dat de vergelijking de conditionele waarschijnlijkheid en daarmee het Markov-proces bestuurt (vergelijk ook de franse naam “l'équation pilote”). De mastervergelijking is een integro-differentiaal-vergelijking, waaruit  $P_{1|1}$  kan worden opgelost, met de beginconditie (1.3.16). De conditionele waarschijnlijkheid  $P_{1|1}$  verandert per tijdseenheid door twee mechanismen. Allereerst vinden er overgangen plaats, die van  $x$  naar  $x'$  leiden; het aantal daarvan is evenredig met de conditionele waarschijnlijkheid voor de waarde  $x$ , en met de overgangswaarschijnlijkheid  $W(x'|x)$ . De kans om de waarde  $x$  aan te treffen neemt daardoor af. Voorts vinden er overgangen plaats van het type  $x' \rightarrow x$ ; het aantal daarvan is evenredig met de conditionele waarschijnlijkheid voor de waarde  $x'$ , en met de overgangswaarschijnlijkheid  $W(x|x')$ . Door deze overgangen neemt de kans om de waarde  $x$  aan te treffen toe. Omdat  $x'$  willekeurig kan zijn moet over alle waarden van  $x'$  worden geïntegreerd.

Als de stochastische variabele  $X$  discrete waarden heeft dan krijgt de mastervergelijking de vorm:

$$\frac{dP_{1|1}(n|m; \tau)}{d\tau} = - \sum_k \left[ W(k|n)P_{1|1}(n|m; \tau) - W(n|k)P_{1|1}(k|m; \tau) \right] \quad . \quad (2.1.6)$$

De beginconditie (1.3.16) luidt nu:

$$P_{1|1}(n|m; 0) = \delta_{nm} \quad . \quad (2.1.7)$$

Bij de sommatie in (2.1.6) valt de waarde  $k = n$  weg; we kunnen dus als som ook schrijven:  $\sum_{k(\neq n)}$ . Als we definiëren:

$$\bar{W}(n|n) = - \sum_{k(\neq n)} W(k|n) \quad , \quad \bar{W}(n|k) = W(n|k) \quad , \quad (n \neq k) \quad , \quad (2.1.8)$$

zodat voor alle  $n$  geldt:

$$\sum_k \bar{W}(k|n) = 0 \quad , \quad (2.1.9)$$

dan wordt (2.1.6):

$$\begin{aligned} \frac{dP_{1|1}(n|m; \tau)}{d\tau} &= \sum_{k(\neq n)} \bar{W}(n|k)P_{1|1}(k|m; \tau) + \bar{W}(n|n)P_{1|1}(n|m; \tau) = \\ &= \sum_k \bar{W}(n|k)P_{1|1}(k|m; \tau) \quad . \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Dit is te zien als een matrix-vergelijking, als we  $P_{1|1}(n|m; \tau)$  opvatten als het  $n^e$  element van een kolomvector die we noteren als  $\mathbf{P}(\tau)$  (de index  $m$  laten we weg; voor elke  $m$  is er een andere kolomvector). Dan luidt (2.1.10) voor vaste  $m$ :

$$\frac{d\mathbf{P}(\tau)}{d\tau} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{P}(\tau) \quad ; \quad (2.1.11)$$

de matrix  $\mathbf{W}$  heeft als  $(n, k)$  element  $\bar{W}(n|k)$  en heet de *overgangsmatrix*. In het vervolg zullen we het streepje in  $\bar{W}$  weer weglaten. De beginconditie (2.1.7) is nu:

$$\mathbf{P}(0) = \begin{pmatrix} \emptyset \\ 1 \\ \emptyset \end{pmatrix}, \quad (2.1.12)$$

met de 1 op de  $m^e$  plaats.

### 2.1.2 Eigenschappen

Bij het bespreken van de eigenschappen van de master-vergelijking zullen we ons voor de eenvoud beperken tot het discrete geval; voor het continue geval kan men analoge uitspraken doen.

De overgangsmatrix  $\mathbf{W}$  in (2.1.11) heeft buiten de diagonaal uitsluitend niet-negatieve elementen, terwijl de diagonaal-elementen volgens (2.1.8) negatief zijn. Een gevolg is dat de master-vergelijking de positiviteit van  $P_{1|1}$  bewaart: de oplossing van de master-vergelijking (2.1.11) met de beginconditie (2.1.12) is altijd niet-negatief. Laat nl. op de tijd  $\tau$  één of meer elementen van  $\mathbf{P}(\tau)$  nul worden, en wel de elementen met de indices  $n_1, \dots, n_k$ . Dan volgt direct uit (2.1.11) dat  $\partial P_{n_i}/\partial \tau$  niet-negatief is, omdat het rechterlid van de master-vergelijking voor  $P_{n_i}$  uitsluitend positieve termen bevat.

Door sommatie van (2.1.11) over alle componenten volgt na gebruik van (2.1.9):

$$\frac{d}{d\tau} \sum_n P_n(\tau) = 0 \quad . \quad (2.1.13)$$

De normering van  $\mathbf{P}(\tau)$ , die luidt

$$\sum_n P_n(\tau) = 1 \quad , \quad (2.1.14)$$

voor alle  $\tau$ , is dus compatibel met de master-vergelijking.

De vergelijking (2.1.9) is op te vatten als een eigenwaarde-vergelijking voor  $\mathbf{W}$ . Daar  $\mathbf{W}$  in het algemeen niet symmetrisch is moet men onderscheid maken tussen linker en rechter eigenfuncties (net als in §1.3). De vergelijking (2.1.9) zegt dat de rij-vector  $(1, 1, \dots)$  een linker eigenfunctie is van  $W$ , met eigenwaarde 0:

$$(1, 1, \dots) \cdot \mathbf{W} = 0 \quad . \quad (2.1.15)$$

Er moet nu tenminste één rechter eigenvector van  $\mathbf{W}$  bestaan met dezelfde eigenwaarde 0; omdat voor zo'n eigenvector het rechterlid van de master-vergelijking (2.1.11) gelijk aan 0 is hechten we de index *st* (van *stationair*) aan een eigenvector met eigenwaarde 0 en we schrijven:

$$\mathbf{W} \cdot \mathbf{P}^{st} = 0, \quad (2.1.16)$$

met  $\mathbf{P}^{st}$  onafhankelijk van  $\tau$ .

De matrix  $\mathbf{W}$  kan in het algemeen meer dan één eigenwaarde 0 hebben. Er is echter een fysisch belangrijk geval waarin we zeker weten, dat de eigenwaarde 0 niet

ontaard is. Dat treedt op als de matrix  $\mathbf{W}$  *irreducibel* is. Een overgangsmatrix  $\mathbf{W}$  heet *irreducibel* als voor elke indeling van de toestanden in twee groepen tussen de groepen wederzijdse overgangswaarschijnlijkheden bestaan die ongelijk nul zijn. Een *irreducibele* matrix is dus door simultaan henummeren van rijen en kolommen *niet* te brengen in één der blokvormen:

$$\left( \begin{array}{c|c} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \hline \emptyset & \mathbf{C} \end{array} \right) , \quad \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{A} & \emptyset \\ \hline \mathbf{B} & \mathbf{C} \end{array} \right) , \quad \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{A} & \emptyset \\ \hline \emptyset & \mathbf{C} \end{array} \right) , \quad (2.1.17)$$

met  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \neq 0$ . We kunnen bewijzen dat voor een systeem met *irreducibele* matrix  $\mathbf{W}$  de eigenwaarde 0 niet ontaard is, en dat alle elementen van de eenduidig bepaalde  $\mathbf{P}^{st}$  positief zijn te kiezen (door vermenigvuldiging met een geschikte voorfactor, bv. zodanig dat aan de normering (2.1.14) is voldaan). Het bewijs van deze uitspraak wordt geleverd in vraagstuk V.2.1.

De unieke eigenvector  $\mathbf{P}^{st}$  is de evenwicht-verdelingsfunctie waarnaar de oplossing van (2.1.11) voor elk der beginvoorwaarden (2.1.12) (dus voor elke  $m$ ) nadert. Dit is plausibel omdat  $\mathbf{P}^{st}$  immers de enige stationaire oplossing is. Een formeel bewijs voor de “gang naar evenwicht”, dus voor de uitspraak

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_{1|1}(n|m; \tau) = P_n^{st} , \quad (2.1.18)$$

voor alle  $m$ , berust op het zgn. *H-theorema* dat men voor de master-vergelijking kan bewijzen (zie vraagstuk V.2.2). Volgens (2.1.18) gaat de informatie over de beginconditie op den duur geheel verloren.

Als de matrix  $\mathbf{W}$  *niet* *irreducibel* is, dan wordt de structuur van de oplossing van de master-vergelijking ingewikkelder. In het bijzonder kunnen er dan meer stationaire toestanden optreden. Wèl eenvoudig is het geval, dat als derde in (2.1.17) is vermeld, althans als de matrices  $\mathbf{A}$  en  $\mathbf{C}$  *irreducibel* zijn. De verzameling toestanden is dan te splitsen in twee groepen zodanig dat géén overgang tussen de groepen plaats vindt. De hierboven gevonden uitspraken over de oplossingen van de master-vergelijking zijn dan in enigzins gegeneraliseerde vorm direkt van toepassing.

### 2.1.3 Eén-stap-processen

De master-vergelijking wordt veel gebruikt voor de beschrijving van één-stap-processen. Dat zijn discrete processen tussen toestanden  $\{n\} = \{0, 1, \dots\}$  met een overgangswaarschijnlijkheden  $W(n|k)$ , die alleen ongelijk 0 is als  $|n - k| \leq 1$ ; voor  $n \neq k$  geldt dan:

$$W(n|k) = r_k \delta_{n,k-1} + g_k \delta_{n,k+1} , \quad (2.1.19)$$

met  $k, n \geq 0$ . We veronderstellen  $r_k > 0$  als  $k \geq 1$  en  $g_k > 0$  voor  $k \geq 0$ ; voorts stellen we  $r_0 = 0$ . Met de definitie (2.1.8) volgt dan voor de diagonaal-elementen:

$$W(n|n) = -r_n - g_n , \quad (2.1.20)$$

voor  $n \geq 1$ ; voor  $n = 0$  is  $W(0|0) = -g_0$ . De master-vergelijking luidt nu voor  $n \geq 0$ :

$$\frac{dP_n}{d\tau} = r_{n+1}P_{n+1} + g_{n-1}P_{n-1} - (r_n + g_n)P_n , \quad (2.1.21)$$

met de afspraak  $g_{-1} = 0$ . Zoals steeds is  $P_n$  een afkorting voor  $P_{1|1}(n|m; \tau)$ . De beginconditie is  $P_n(0) = \delta_{nm}$ .

De overgangsmatrix  $\mathbf{W}$  is irreducibel, zodat er één stationaire oplossing is waartoe elke oplossing (met willekeurige  $m$ ) nadert als  $\tau \rightarrow \infty$  gaat. Deze stationaire oplossing  $\mathbf{P}^{st}$  volgt direkt uit (2.1.21), omdat nulstellen van het rechterlid geeft:

$$r_{n+1}P_{n+1}^{st} - g_n P_n^{st} = r_n P_n^{st} - g_{n-1} P_{n-1}^{st} \quad , \quad (2.1.22)$$

voor  $n \geq 0$ . Blijkbaar zijn het linker- en het rechterlid onafhankelijk van  $n$ . Voor  $n = 0$  staat rechts 0, zodat we voor elke  $n \geq 0$  hebben:

$$P_{n+1}^{st} = \frac{g_n}{r_{n+1}} P_n^{st} \quad . \quad (2.1.23)$$

Door iteratie volgt hieruit voor  $n \geq 1$ :

$$P_n^{st} = \frac{g_{n-1} \cdots g_0}{r_n \cdots r_1} P_0^{st} \quad . \quad (2.1.24)$$

De grootte van  $P_0^{st}$  wordt bepaald door de normering.

Een fysisch voorbeeld van een één-stap-proces is het radioactief verval van een collectie atoomkernen. Als op  $\tau = 0$  in totaal  $m$  radioactieve kernen aanwezig zijn dan kunnen we vragen naar de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}(n|m; \tau)$  dat op het tijdstip  $\tau$  nog  $n$  niet-vervallen kernen over zijn. Dit discrete Markov-proces kan beschreven worden door een master-vergelijking (2.1.21), met  $r_n = na$ ,  $g_n = 0$  (voor  $a > 0$ ). De stationaire verdeling  $P_n^{st}$  is eenvoudig  $\delta_{n0}$ , zoals uit (2.1.24) volgt. De complete oplossing voor eindige  $\tau$  is af te leiden met behulp van genererende functies.

We definiëren de genererende functie  $F(z, \tau)$  als:

$$F(z, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\tau) z^n \quad . \quad (2.1.25)$$

Als we nu (2.1.21), voor  $r_n = na$  en  $g_n = 0$ , vermenigvuldigen met  $z^n$  en sommeren over  $n$  dan ontstaat:

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = a \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) P_{n+1} z^n - a \sum_{n=1}^{\infty} n P_n z^n \quad . \quad (2.1.26)$$

We gebruiken nu de relatie

$$z^p \frac{\partial F}{\partial z} = \sum_{n=p}^{\infty} (n-p+1) P_{n-p+1} z^n \quad , \quad (2.1.27)$$

die volgt door differentiatie van (2.1.25) en verschuiven van de sommatie-variabele. We vinden dan uit (2.1.26):

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = a(1-z) \frac{\partial F}{\partial z} \quad . \quad (2.1.28)$$

De algemene oplossing hiervan heeft de vorm van een willekeurige functie van de variabele  $(\zeta + \tau)$ . Hierbij wordt  $\zeta(z)$  bepaald door:

$$\frac{d\zeta}{dz} = \frac{1}{a(1-z)} \quad . \quad (2.1.29)$$

Een oplossing hiervan is:

$$\zeta(z) = -\frac{1}{a} \log(1-z) \quad . \quad (2.1.30)$$

Nu is  $F$  een willekeurige functie van  $(\zeta + \tau)$  of van  $\exp[a(\zeta + \tau)]$ :

$$F(z, \tau) = \Phi \left( \frac{e^{a\tau}}{1-z} \right) \quad . \quad (2.1.31)$$

Als  $\tau = 0$  dan is wegens de beginconditie voor  $P_n$ :

$$F(z, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta_{mn} z^n = z^m \quad . \quad (2.1.32)$$

Vergelijken met (2.1.31) geeft nu:

$$\Phi \left( \frac{1}{1-z} \right) = z^m \quad , \quad (2.1.33)$$

ofwel met  $(1-z)^{-1} = x$ , dus  $z = 1 - x^{-1}$  :

$$\Phi(x) = \left( 1 - \frac{1}{x} \right)^m \quad . \quad (2.1.34)$$

De oplossing (2.1.31) voor algemene  $\tau$  is nu (met  $\varepsilon \equiv \exp(-a\tau)$ ) :

$$F(z, \tau) = [1 - \varepsilon (1-z)]^m \quad . \quad (2.1.35)$$

Uit (2.1.35) volgen de conditionele waarschijnlijkheden  $P_n \equiv P_{1|1}(n|m; \tau)$  door Taylor-ontwikkeling om  $z$  :

$$F(z, \tau) = \sum_{n=0}^m \binom{m}{n} (1-\varepsilon)^{m-n} \varepsilon^n z^n \quad . \quad (2.1.36)$$

Vergelijking met (2.1.25) geeft:

$$P_n = P_{1|1}(n|m; \tau) = \binom{m}{n} (1-\varepsilon)^{m-n} \varepsilon^n = \binom{m}{n} (1 - e^{-a\tau})^{m-n} e^{-na\tau} \quad . \quad (2.1.37)$$

Dit is opnieuw een Bernoulli-verdeling, net als bij de random walk in §1.5.

Voor  $\tau \rightarrow \infty$  wordt de conditionele verdeling (2.1.37) :

$$P_n^{st} = P_{1|1}(n|m; \infty) = \delta_{n0} \quad , \quad (2.1.38)$$

omdat  $\exp(-a\tau) \rightarrow 0$  als  $\tau \rightarrow \infty$ . Dit resultaat volgt ook direkt uit (2.1.24). Blijkbaar wordt voor  $\tau \rightarrow \infty$  de verdeling onafhankelijk van  $m$ : als we oneindig lang wachten is er zekerheid dat alle kernen zijn vervallen.



De momenten volgen direkt met (1.2.13) uit (2.1.35) :

$$\langle N^\ell \rangle_{m0} = \left[ \left( z \frac{d}{dz} \right)^\ell F(z, \tau) \right]_{z=1} . \quad (2.1.39)$$

De eerste twee momenten werden al berekend in §1.2. In het huidige geval luiden ze:

$$\langle N \rangle_{m0} = m\varepsilon = m e^{-a\tau}, \quad (2.1.40)$$

$$\langle N^2 \rangle_{m0} = m^2\varepsilon^2 + m\varepsilon(1 - \varepsilon) = m^2 e^{-2a\tau} + m e^{-a\tau}(1 - e^{-a\tau}) , \quad (2.1.41)$$

zodat de standaardafwijking in de tijd verloopt volgens:

$$\sigma^2 = m \varepsilon(1 - \varepsilon) = m e^{-a\tau}(1 - e^{-a\tau}) . \quad (2.1.42)$$

De standaardafwijking is 0 voor  $\tau = 0$  en voor  $\tau \rightarrow \infty$ . Voor  $\tau = a^{-1} \log 2$  bereikt  $\sigma$  zijn grootste waarde, nl.  $\frac{1}{2}\sqrt{m}$ . Het gemiddelde aantal aanwezige niet-vervallen atomen is dan  $\frac{1}{2}m$ .

Een andere manier om de momenten te vinden gaat uit van de differentiaalvergelijking voor de momenten, die direkt uit de master-vergelijking kunnen worden afgeleid. Door vermenigvuldigen van (2.1.21) (voor  $r_n = na$  en  $g_n = 0$ ) met  $n^\ell$  en sommeren over  $n$  vinden we:

$$\frac{d}{d\tau} \langle N^\ell \rangle_{m0} = a \langle N(N-1)^\ell - N^{\ell+1} \rangle_{m0} . \quad (2.1.43)$$

De termen  $N^\ell$  vallen weg uit beide gemiddelden, zodat in het rechterlid een combinatie van momenten  $\langle N \rangle, \langle N^2 \rangle, \dots, \langle N^\ell \rangle$  staat. Door eerst de vergelijking voor  $\ell = 1$ , dan voor  $\ell = 2$ , etc. op te lossen zijn alle momenten te verkrijgen. Het is duidelijk dat deze methode, die we reeds bij het urnmodel in §1.5 gebruikten, omslachtiger is dan die welke van de genererende functie uitgaat (voor het urnmodel is de genererende functie nogal ingewikkeld, zie vraagstuk V.1.3, zodat daar de differentiaalvergelijking voor de momenten werd opgelost).

De hierboven gegeven oplossing van de master-vergelijking voor het radioactief verval van kernen (i.e. met  $r_n = na, g_n = 0$ ) kan gegeneraliseerd worden tot het algemener geval van het lineaire één-stap-proces (het “lineaire geboorte-dood-proces” als generalisatie van het “lineaire dood-proces” zoals het radioactief vervalproces wel genoemd wordt). In het algemene lineaire proces hebben  $r$  en  $g$  de vorm:

$$r_n = na, \quad g_n = (n+1)b , \quad (2.1.44)$$

met  $a, b > 0$ ; de lineaire functies werden zo gekozen dat aan de condities  $r_0 = g_{-1} = 0$  is voldaan. De oplossing van de master-vergelijking voor het lineaire proces wordt besproken in vraagstuk V.2.4.

## 2.2 De Fokker-Planck-vergelijking

### 2.2.1 Afleiding

De master-vergelijking, die we in de vorige paragraaf bespraken, is in slechts weinig gevallen oplosbaar. Voor discrete processen leidt de methode van de genererende

functies meestal tot partiële differentiaalvergelijkingen van een ingewikkelde vorm. Voor continue processen is de master-vergelijking een integro-differentiaalvergelijking (zie (2.1.5)) die zelden exact oplosbaar is. Om die reden probeert men continue stochastische processen wel te beschrijven met een eenvoudige benaderde vergelijking, de zgn. Fokker-Planck-vergelijking. Deze kan uit (2.1.5) afgeleid worden als men veronderstelt dat de overgangswaarschijnlijkheid kleine sprongen in  $x$  bevoordeelt, m.a.w. als men veronderstelt, dat  $W(x|x')$  een snel afnemende functie van  $|x - x'|$  is. Voor verschillende fysische processen blijkt dit een goede benadering te zijn. De afleiding van de Fokker-Planck-vergelijking uit de master-vergelijking wordt gegeven in vraagstuk V.2.5.

Een iets andere manier om tot de Fokker-Planck-vergelijking te komen bestaat in het maken van geschikte benaderingen in de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (waaruit ook de master-vergelijking is verkregen). Dit is de weg die we hier zullen bewandelen. We gaan uit van (1.4.7) en nemen  $\tau$  klein. Met de verandering van variabelen  $\tau \rightarrow \Delta\tau, \tau' \rightarrow \tau, x_1 \rightarrow x_0, x_2 \rightarrow x', x_3 \rightarrow x$  wordt (1.4.7) :

$$P_{1|1}(x|x_0; \tau + \Delta\tau) = \int P_{1|1}(x|x'; \Delta\tau) P_{1|1}(x'|x_0; \tau) dx' \quad . \quad (2.2.1)$$

We nemen nu aan dat  $P_{1|1}(x|x'; \Delta\tau)$  alleen redelijk groot is als  $\xi \equiv (x - x')$  klein is, en bovendien langzaam varieert als zowel  $x$  als  $x'$  bij constant verschil  $\xi$  veranderen. Ook  $P_{1|1}(x'|x_0; \tau) = P_{1|1}(x - \xi|x_0; \tau)$  wordt verondersteld een langzaam veranderende functie in zijn eerste variabele te zijn (omdat  $\tau$  *niet* klein is zal dit zo zijn ook al wordt  $x_0$  vastgehouden). De integrand in het rechterlid van (2.2.1) kunnen we nu na Taylor-ontwikkeling als volgt herschrijven:

$$\begin{aligned} P_{1|1}(x|x - \xi; \Delta\tau) P_{1|1}(x - \xi|x_0; \tau) &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \xi^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} P_{1|1}(x + \xi|x; \Delta\tau) P_{1|1}(x|x_0; \tau) \quad . \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

We vinden nu uit (2.2.1), als we het linkerlid ontwikkelen naar  $\Delta\tau$  :

$$\begin{aligned} P_{1|1}(x|x_0; \tau) + \Delta\tau \frac{\partial}{\partial \tau} P_{1|1}(x|x_0; \tau) + \dots &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \int \xi^n P_{1|1}(x + \xi|x; \Delta\tau) P_{1|1}(x|x_0; \tau) d\xi \quad . \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

De eerste term links valt weg tegen de  $n = 0$  term rechts, daar  $P_{1|1}$  genormeerd is. Na delen door  $\Delta\tau$  en nemen van de limiet  $\Delta\tau \rightarrow 0$  ontstaat nu een eenvoudige vergelijking als we veronderstellen dat de limieten

$$\alpha_n(x) \equiv \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int \xi^n P_{1|1}(x + \xi|x; \Delta\tau) d\xi \quad , \quad (2.2.4)$$

voor  $n \geq 1$ , bestaan en nul zijn vanaf een zekere (lage) waarde van  $n$ . Meestal neemt men aan dat  $\alpha_1, \alpha_2$  ongelijk 0 zijn en  $\alpha_n = 0$  voor  $n \geq 3$ . Dit blijkt in fysische gevallen vaak op te gaan. In dat geval ontstaat de *Fokker-Planck-vergelijking*:

$$\frac{\partial P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ \alpha_1(x) P_{1|1}(x|x_0; \tau) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \alpha_2(x) P_{1|1}(x|x_0; \tau) \right] \quad . \quad (2.2.5)$$

De momenten  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  kunnen in principe willekeurige functies van  $x$  zijn, die bepaald moeten worden uit (2.2.4).

De Fokker-Planck-vergelijking is eenvoudiger dan de master-vergelijking, omdat het een pure differentiaalvergelijking is en niet een integro-differentiaalvergelijking. Om die reden is de vergelijking veel gebruikt ter beschrijving van continue Markov-processen. De belangrijkste gevallen waarvoor de Fokker-Planck-vergelijking is bestudeerd zijn het *Wiener-proces* en het *Ornstein-Uhlenbeck-proces*. Beiden worden gekarakteriseerd door de vorm van de in de vergelijking optredende  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$ .

### 2.2.2 Wiener- en Ornstein-Uhlenbeck-processen

Als  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  constanten zijn die niet afhangen van  $x$  dan spreekt men van een *Wiener-proces*. De Fokker-Planck-vergelijking wordt dan:

$$\frac{\partial P_{1|1}}{\partial \tau} = -\alpha_1 \frac{\partial P_{1|1}}{\partial x} + \frac{1}{2}\alpha_2 \frac{\partial^2 P_{1|1}}{\partial x^2} . \quad (2.2.6)$$

Kies nu in plaats van  $x$  de nieuwe variabele  $y = x - \alpha_1 \tau$ . Dan geldt:

$$\left( \frac{\partial P_{1|1}}{\partial \tau} \right)_y = \left( \frac{\partial P_{1|1}}{\partial \tau} \right)_x + \alpha_1 \left( \frac{\partial P_{1|1}}{\partial x} \right)_\tau , \quad (2.2.7)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P_{1|1}}{\partial y^2} \right)_\tau = \left( \frac{\partial^2 P_{1|1}}{\partial x^2} \right)_\tau , \quad (2.2.8)$$

zodat de Fokker-Planck-vergelijking wordt:

$$\left( \frac{\partial P_{1|1}}{\partial \tau} \right)_y = \frac{1}{2}\alpha_2 \left( \frac{\partial^2 P_{1|1}}{\partial y^2} \right)_\tau . \quad (2.2.9)$$

Deze vergelijking heeft de vorm van de diffusie-vergelijking. De oplossing hiervan, met de beginconditie  $P_{1|1}(x|x_0; \tau = 0) = \delta(x - x_0)$  of  $P_{1|1} = \delta(y - x_0)$ , luidt:

$$P_{1|1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_2\tau}} \exp \left[ -\frac{(y - x_0)^2}{2\alpha_2\tau} \right] , \quad (2.2.10)$$

of, met  $x$  in plaats van  $y$ :

$$P_{1|1}(x|x_0; \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_2\tau}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0 - \alpha_1\tau)^2}{2\alpha_2\tau} \right] . \quad (2.2.11)$$

Een bekend voorbeeld van een Wiener-proces is het *diffusie-proces*, dat we in §1.5 tegenkwamen als een limiet-geval van de lineaire random-walk. De conditionele waarschijnlijkheid (1.5.16) ontstaat uit (2.2.11) door de parameter-keuze  $\alpha_1 = 0$  en  $\alpha_2 = 2D$ .

Een ander oplosbaar Fokker-Planck-proces is het *Ornstein-Uhlenbeck-proces*, dat kan dienen ter beschrijving van de Brown-beweging (zie §2.3). In dat geval is  $\alpha_1$  een lineaire functie van  $x$ , en  $\alpha_2$  een constante:

$$\alpha_1(x) = \alpha'_1 - \alpha''_1 x , \quad \alpha_2(x) = \alpha_2 . \quad (2.2.12)$$

De Fokker-Planck-vergelijking is nu het eenvoudigste op te lossen door de karakteristieke functie  $G(k, \tau)$  behorend bij  $P_{1|1}(x|x_0; \tau)$  te beschouwen. (Ook voor het Wiener-proces was dit een oplossingsmethode geweest; daar was het echter niet nodig, omdat de diffusie-vergelijking zo bekend is). We schrijven volgens (1.2.9) :

$$G(k, \tau) = \int e^{ikx} P_{1|1}(x|x_0; \tau) dx \quad (2.2.13)$$

(de parameter  $x_0$  laten we voor het gemak weg in  $G$ ). Dan wordt de Fokker-Planck-vergelijking (na vermenigvuldigen met  $\exp(ikx)$  en integreren over  $x$ ) :

$$\frac{\partial G(k, \tau)}{\partial \tau} = - \int e^{ikx} \frac{\partial}{\partial x} [(\alpha'_1 - \alpha''_1 x) P_{1|1}] dx + \frac{1}{2} \int e^{ikx} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\alpha_2 P_{1|1}) dx \quad (2.2.14)$$

Na partiële integratie wordt het rechterlid:

$$\begin{aligned} ik \int e^{ikx} (\alpha'_1 - \alpha''_1 x) P_{1|1} dx - \frac{1}{2} k^2 \int e^{ikx} \alpha_2 P_{1|1} dx &= \\ = ik (\alpha'_1 + i \alpha''_1 \frac{\partial}{\partial k}) G - \frac{1}{2} k^2 \alpha_2 G & \quad (2.2.15) \end{aligned}$$

De Fokker-Planck-vergelijking is in Fourier-taal een eerste orde partiële differentiaalvergelijking geworden:

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = -k \alpha''_1 \frac{\partial G}{\partial k} + (ik \alpha'_1 - \frac{1}{2} k^2 \alpha_2) G \quad (2.2.16)$$

Met de hulpfunctie

$$\bar{G} = f G = \exp \left[ -i \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} k + \frac{1}{4} \frac{\alpha_2}{\alpha''_1} k^2 \right] G \quad (2.2.17)$$

krijgt (2.2.16) de vorm:

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial \tau} = -k \alpha''_1 \frac{\partial \bar{G}}{\partial k} \quad (2.2.18)$$

De factor  $f$  in (2.2.17) werd gevonden door oplossen van de gewone differentiaalvergelijking:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dk} = \frac{-ik \alpha'_1 + \frac{1}{2} k^2 \alpha_2}{k \alpha''_1} \quad (2.2.19)$$

De oplossing van (2.2.18) is

$$\bar{G}(k, \tau) = \Phi(k e^{-\bar{\tau}}) \quad , \quad (2.2.20)$$

met  $\bar{\tau} = \alpha''_1 \tau$  en  $\Phi$  een willekeurige functie. De beginconditie voor  $G(k, \tau)$  op  $\tau = 0$  volgt uit (2.2.13) :

$$G(k, 0) = e^{ikx_0} \quad (2.2.21)$$

Hierdoor wordt de willekeurige functie  $\Phi$  in (2.2.20) vastgelegd; men vindt met (2.2.17) :

$$G(k, \tau) = \exp \left\{ i \left[ \left( -\frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} + x_0 \right) e^{-\bar{\tau}} + \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} \right] k - \frac{1}{4} \frac{\alpha_2}{\alpha''_1} (1 - e^{-2\bar{\tau}}) k^2 \right\} \quad (2.2.22)$$

Als  $\alpha_2$  positief is (zoals we vanaf dit moment zullen veronderstellen), dan neemt  $G$  snel af voor grote  $k$ . De inverse Fourier-transformatie geeft dan:

$$P_{1|1}(x|x_0; \tau) = \left\{ \frac{\alpha_1''}{\pi\alpha_2[1 - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{[\alpha_1' - \alpha_1''x - (\alpha_1' - \alpha_1''x_0)\exp(-\bar{\tau})]^2}{\alpha_1''\alpha_2[1 - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\} \quad (2.2.23)$$

Als  $\alpha_1''$  naar 0 gaat dan vereenvoudigt (2.2.23) tot (2.2.11).

Voor  $\tau \rightarrow \infty$  nadert  $P_{1|1}$  een asymptotische verdeling, althans voor  $\alpha_1'' > 0$ . Men vindt nl.:

$$P_{1|1}(x|x_0; \infty) = \left( \frac{\alpha_1''}{\pi\alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(\alpha_1' - \alpha_1''x)^2}{\alpha_1''\alpha_2} \right] \quad (2.2.24)$$

Deze stationaire verdeling is Gaussisch, net als (2.2.23); het bijzondere is dat de beginconditie  $x_0$  geheel “vergeten” is.

## 2.3 Theorie van de Brown-beweging

### 2.3.1 Inleiding; de Langevin-vergelijking

De botanicus Robert Brown bestudeerde in 1827-28 het gedrag van kleine stuifmeelkorrels onder een microscoop. Hij vond dat die korrels, als ze in een vloeistof (water b.v.) rondzweefden, een zeer onregelmatige beweging uitvoerden. Deze beweging is het gevolg van het voortdurende bombardement van de korrels door de omringende vloeistofmoleculen. Door fluctuaties komen de klappen niet steeds regelmatig van alle zijden tegelijk, maar soms van de ene en soms van de andere kant. Men kan zeggen dat de korrels bloot staan aan een “stochastische kracht”  $F(t)$ , die niet in detail bekend is. Om die reden kan men niet verwachten de beweging van de korrels te kunnen voorspellen: alleen statistische uitspraken over de gemiddelde beweging zullen kunnen worden gedaan.

De bewegingsvergelijking voor een Brown-deeltje (een stuifmeelkorrel of een deeltje uit een colloïdale suspensie, of iets dergelijks) is:

$$m \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\zeta \mathbf{V} + \mathbf{F}(t) \quad (2.3.1)$$

Hierbij is  $\mathbf{F}$  de stochastische kracht. De snelheid  $\mathbf{V}$  van het deeltje is ook een stochastische variabele, die door  $\mathbf{F}$  wordt bepaald. De eerste term in het rechterlid is een wrijvingskracht, die optreedt door de systematisch-remmende invloed van de vloeistof. De constanten  $\zeta$  (de wrijvingscoëfficiënt of frictiecoëfficiënt) en  $m$  (de massa van het Brown-deeltje) zijn onafhankelijk van  $t$ .

De vergelijking (2.3.1) heet de *Langevin-vergelijking*. Het is een voorbeeld van een *stochastische differentiaalvergelijking*. De vergelijking heeft pas betekenis als we meer informatie over  $\mathbf{F}(t)$  bezitten. In het vervolg zullen we voor de eenvoud alleen de één-dimensionale versie van de Langevin-vergelijking bezien, die uit (2.3.1) ontstaat door de vette letters door gewone te vervangen.

Voor de (één-dimensionale) stochastische kracht  $F(t)$  nemen we nu allereerst aan dat het gemiddelde nul is:

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad . \quad (2.3.2)$$

De middeling wordt uitgevoerd met de eerste van de bij  $F$  behorende distributiefuncties  $P_k(f_1 t_1, \dots, f_k t_k)$ . Voorts veronderstellen we dat de krachten  $F(t_1)$  en  $F(t_2)$  op de tijdstippen  $t_1$  en  $t_2$  alleen gecorreleerd zijn als  $t_1$  en  $t_2$  gelijk zijn :

$$\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = 2q\delta(t_1 - t_2) \quad , \quad (2.3.3)$$

met een constante  $q$ , die nog nader bepaald zal worden. Voor de gemiddelden van producten van meer  $F(t_i)$  maken we de veronderstellingen:

$$\langle F(t_1) \cdots F(t_{2n+1}) \rangle = 0 \quad , \quad (2.3.4)$$

$$\langle F(t_1) \cdots F(t_{2n}) \rangle = \sum_{\text{alle paren}} \langle F(t_{i_1})F(t_{i_2}) \rangle \cdots \langle F(t_{i_{2n-1}})F(t_{i_{2n}}) \rangle \quad . \quad (2.3.5)$$

De veronderstellingen (2.3.2) - (2.3.5) geven samen voldoende informatie om meer over  $V(t)$  te weten te komen. De Langevin-vergelijking heeft nu echt inhoud gekregen.

### 2.3.2 Oplossing van de Langevin-vergelijking met de momentenmethode

De formele oplossing van de (één-dimensionale) Langevin-vergelijking (2.3.1) luidt:

$$V(t) = e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t_0)}V(t_0) + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} F(t') dt' \quad . \quad (2.3.6)$$

We nemen nu aan dat op  $t = t_0$  het Brown-deeltje de snelheid  $v_0$  met zekerheid heeft. In verband met de vorm van (2.3.6) is het dan handig een nieuwe stochastische variabele  $\bar{V}(t)$  in te voeren:

$$\bar{V}(t) = V(t) - e^{-\frac{\zeta}{m}\tau} v_0 \quad (2.3.7)$$

(met  $\tau = t - t_0$ ), die voldoet aan de vergelijking:

$$\bar{V}(t) = \frac{1}{m} \int_{t_0}^t e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} F(t') dt' \quad . \quad (2.3.8)$$

We zijn nu geïnteresseerd in de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}(vt|v_0t_0)$ . Deze volgt zodra we alle momenten van  $V(t)$ , of van  $\bar{V}(t)$  kennen.

Het eerste moment volgt uit (2.3.8) met (2.3.2) :

$$\langle \bar{V}(t) \rangle_{v_0t_0} = 0 \quad . \quad (2.3.9)$$

Het tweede moment is evenzo:

$$\langle \bar{V}^2(t) \rangle_{v_0 t_0} = \frac{1}{m^2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t') - \frac{\zeta}{m}(t-t'')} \langle F(t') F(t'') \rangle dt' dt'' \quad . \quad (2.3.10)$$

Met (2.3.3) vinden we na integratie:

$$\langle \bar{V}^2(t) \rangle_{v_0 t_0} = \frac{q}{m\zeta} \left( 1 - e^{-2\bar{\tau}} \right) \quad , \quad (2.3.11)$$

met  $\bar{\tau} = \zeta\tau/m$ . Voor de hogere oneven momenten vinden we met (2.3.8) en (2.3.4) :

$$\langle \bar{V}^{2n+1}(t) \rangle_{v_0 t_0} = 0 \quad . \quad (2.3.12)$$

Voor de even momenten volgt uit (2.3.8) met (2.3.5) :

$$\begin{aligned} \langle \bar{V}^{2n}(t) \rangle_{v_0 t_0} &= \sum_{\text{alle paren}} \frac{1}{m^{2n}} \int_{t_0}^t \exp \left[ -\frac{\zeta}{m}(t-t'_1) \cdots -\frac{\zeta}{m}(t-t'_{2n}) \right] \times \\ &\quad \times \langle F(t'_{i_1}) F(t'_{i_2}) \rangle \cdots \langle F(t'_{i_{2n-1}}) F(t'_{i_{2n}}) \rangle dt'_1 \cdots dt'_{2n} \quad . \quad (2.3.13) \end{aligned}$$

Omdat het aantal manieren om uit  $2n$  objecten  $n$  paren te vinden gelijk is aan

$$\frac{1}{2^n} \binom{2n}{n} n! = (2n-1)!! \quad , \quad (2.3.14)$$

vinden we uit (2.3.13) nu  $(2n-1)!!$  gelijke bijdragen. Na vergelijken met (2.3.10) en (2.3.11) ontstaat dan:

$$\langle \bar{V}^{2n}(t) \rangle_{v_0 t_0} = (2n-1)!! \left[ \langle \bar{V}^2(t) \rangle_{v_0 t_0} \right]^n = (2n-1)!! \left( \frac{q}{m\zeta} \right)^n (1 - e^{-2\bar{\tau}})^n \quad . \quad (2.3.15)$$

Nu we alle momenten kennen kunnen we de conditionele distributiefunctie construeren en wel via de karakteristieke functie (1.2.9) met (1.2.10). We vinden:

$$\begin{aligned} G(k, t) &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(ik)^p}{p!} \langle \bar{V}^p(t) \rangle_{v_0 t_0} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k^2)^n}{(2n)!} (2n-1)!! \left( \frac{q}{m\zeta} \right)^n (1 - e^{-2\bar{\tau}})^n = \\ &= \exp \left[ -\frac{q}{2m\zeta} k^2 (1 - e^{-2\bar{\tau}}) \right] \quad . \quad (2.3.16) \end{aligned}$$

De inverse Fourier-transformatie geeft nu:

$$\begin{aligned} P_{1|1}(v|v_0; \tau) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikv} G(k, t) dk = \\ &= \left\{ \frac{m\zeta}{2\pi q [1 - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{m\zeta v^2}{2q [1 - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\} \quad . \quad (2.3.17) \end{aligned}$$

Omdat  $P_{1|1}(vt|v_0t_0)$  alleen van  $t-t_0$  afhangt gebruiken we in het linkerlid de notatie voor een stationair proces. In het rechterlid is steeds  $\bar{\tau} = \zeta\tau/m$  en  $\bar{v} = v - \exp(-\bar{\tau})v_0$ . Merk op dat de Jacobiaan van de transformatie die  $v$  en  $\bar{v}$  verbindt gelijk is aan 1 zodat er geen extra voorfactor in (2.3.17) nodig is (zie (1.2.5)).

De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling is Gaussisch; de verdeling is gecentreerd om

$$e^{-\frac{\zeta}{m}\tau v_0} \quad (2.3.18)$$

en heeft een standaardafwijking gegeven door:

$$\sigma^2 = \frac{q}{m\zeta}(1 - e^{-2\bar{\tau}}) = \frac{q}{m\zeta} \left(1 - e^{-2\frac{\zeta}{m}\tau}\right) \quad . \quad (2.3.19)$$

Als  $\tau$  naar  $\infty$  gaat dan wordt de Gaussische verdeling eenvoudig, omdat dan (2.3.18) naar 0 gaat en het rechterlid van (2.3.19) naar  $q/m\zeta$ :

$$P_{1|1}(v|v_0; \infty) = \left(\frac{m\zeta}{2\pi q}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m\zeta}{2q}v^2\right) \quad . \quad (2.3.20)$$

Dit is een Maxwell-Boltzmann-verdeling, die elke herinnering aan  $V_0$  blijkt te zijn verloren: het Brown-deeltje zal na lange tijd in evenwicht zijn met het omringende bad (met inverse temperatuur  $\beta = 1/k_B T$ ), zodat we kunnen identificeren:

$$q = \zeta k_B T \quad . \quad (2.3.21)$$

Een andere vorm voor deze relatie is:

$$\zeta = \beta q = \frac{1}{2}\beta \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F(t_0) \rangle dt \quad . \quad (2.3.22)$$

In deze vorm noemt men de vergelijking wel de *fluctuatie-dissipatie-stelling* voor de Brown-beweging.

### 2.3.3 Gebruik van de Fokker-Planck-vergelijking

De beweging van het Brown-deeltje in de snelheidsruimte is een (stationair) Markov-proces. Immers, als de snelheidsverdelingsfunctie op één tijdstip  $t$  bekend is, dan is er voor de berekening van de verdeling op een later tijdstip  $t'$  geen informatie nodig over de verdelingsfunctie voor tijden eerder dan  $t$ . We kunnen deze uitspraak, die intuïtief duidelijk is uit de vorm van de oplossing (2.3.6) van de Langevin-vergelijking, ook expliciet nagaan door te controleren dat de oplossing (2.3.17) aan de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.4.7) voldoet (zie vraagstuk V.2.6).

Omdat de beweging van het Brown-deeltje in de snelheidsruimte een stationair Markov-proces is, kunnen we proberen het proces te beschrijven met één der vergelijkingen van §2.1 en §2.2. In het bijzonder zullen we laten zien dat  $P_{1|1}(v|v_0; \tau)$  aan de Fokker-Planck-vergelijking (2.2.5) voldoet. Daartoe moeten we volgens §2.2 nagaan dat de limieten (2.2.4) bestaan voor  $n \geq 1$  en zelfs 0 zijn voor  $n \geq 3$ . In de huidige notatie betekent dit dat

$$\alpha_n(v_0) = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \langle [V(t_0 + \Delta\tau) - v_0]^n \rangle_{v_0 t_0} \quad (2.3.23)$$



bestaat voor  $n \geq 1$  en nul is voor  $n \geq 3$ . We zullen dit laten zien met behulp van de benaderde oplossing van de Langevin-vergelijking voor kleine  $\Delta\tau$ . Deze luidt (zie (2.3.6)) :

$$V(t_0 + \Delta\tau) \simeq \left(1 - \frac{\zeta}{m}\Delta\tau\right)v_0 + \frac{1}{m} \int_{t_0}^{t_0+\Delta\tau} F(t')dt' \quad , \quad (2.3.24)$$

waar termen van orde  $(\Delta\tau)^2$  en hoger zijn weggelaten. Voor  $n = 1$  vinden we met (2.3.2)

$$\langle [V(t_0 + \Delta\tau) - v_0] \rangle_{v_0 t_0} = -\frac{\zeta}{m}v_0\Delta\tau \quad , \quad (2.3.25)$$

zodat

$$\alpha_1(v_0) = -\frac{\zeta}{m}v_0 \quad . \quad (2.3.26)$$

Voor  $n = 2$  volgt uit (2.3.24) :

$$\begin{aligned} \langle [V(t_0 + \Delta\tau) - v_0]^2 \rangle_{v_0 t_0} &= \left\langle \left[ -\frac{\zeta}{m}v_0\Delta\tau + \frac{1}{m} \int_{t_0}^{t_0+\Delta\tau} F(t')dt' \right]^2 \right\rangle_{v_0 t_0} = \\ &= \frac{2q}{m^2}\Delta\tau \quad , \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

waar we (2.3.3) gebruikten. Blijkbaar is dus:

$$\alpha_2(v_0) = \frac{2q}{m^2} \quad . \quad (2.3.28)$$

Men ziet gemakkelijk in (met (2.3.4) en (2.3.5)), dat voor  $n \geq 3$  het gemiddelde in (2.3.23) van de orde  $(\Delta\tau)^2$  of hoger is, zodat  $\alpha_n(v_0) = 0$  voor  $n \geq 3$ .

De Fokker-Planck-vergelijking waaraan  $P_{1|1}(v|v_0; \tau)$  voldoet volgt nu uit (2.2.5) door invullen van (2.3.26) en (2.3.28) :

$$\frac{\partial}{\partial\tau} P_{1|1} = \frac{\zeta}{m} \frac{\partial}{\partial v} (vP_{1|1}) + \frac{q}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P_{1|1} \quad . \quad (2.3.29)$$

Omdat  $\alpha_1(v)$  lineair is in  $v$  en  $\alpha_2$  constant, beschrijft deze Fokker-Planck-vergelijking een Ornstein-Uhlenbeck-proces (zie (2.2.12)). De oplossing van (2.3.29) kunnen we nu ook gelijk neerschrijven. We vinden uit (2.2.23), met  $\alpha'_1 = 0$ ,  $\alpha''_1 = \zeta/m$  en  $\alpha_2 = 2q/m^2$ , direkt (2.3.17) terug.

### 2.3.4 De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling voor de positie van een Brown-deeltje

Naast de waarschijnlijkheidsverdeling voor de snelheid van een Brown-deeltje zijn we ook geïnteresseerd in de kansverdeling van zijn positie; we willen bij voorbeeld weten wat de gemiddelde afstand is die in een bepaalde tijd wordt afgelegd. Voor de berekening maken we weer gebruik van de momenten methode.

Na integratie naar de tijd ontstaat uit de oplossing (2.3.6) van de Langevin-vergelijking:

$$\begin{aligned} X(t) &= X(t_0) + \int_{t_0}^t V(t') dt' = \\ &= X(t_0) + \frac{m}{\zeta} \left[ 1 - e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t_0)} \right] V(t_0) + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{-\frac{\zeta}{m}(t'-t'')} F(t'') \quad . \end{aligned} \quad (2.3.30)$$

Door partieel integreren in de integraal over  $t'$ , met behulp van  $\exp(-\zeta t'/m) dt' = -(m/\zeta) d[\exp(-\zeta t'/m)]$  vinden we:

$$X(t) = X(t_0) + \frac{m}{\zeta} \left[ 1 - e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t_0)} \right] V(t_0) + \frac{1}{\zeta} \int_{t_0}^t \left[ 1 - e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} \right] F(t') dt' \quad . \quad (2.3.31)$$

We veronderstellen, net als in §2.3.2, dat voor  $t = t_0$  de snelheid  $v_0$  is; bovendien nemen we aan dat ook de positie voor  $t = t_0$  welbepaald is, dus  $X(t_0) = x_0$ . Omdat de stochastische variabele  $X(t)$  nu niet alleen door  $X(t_0)$ , maar ook door  $V(t_0)$  wordt bepaald, is de Brown-beweging in de plaatsruimte ingewikkelder dan de Brown-beweging in de snelheidsruimte. In het bijzonder is het in de plaatsruimte geen Markov-proces, zoals we straks zullen zien.

Als de beginconditie voor plaats en snelheid zijn vastgelegd kunnen we vragen naar de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}(x|x_0, v_0, t_0)$ , of omdat het proces stationair is, naar  $P_{1|1}(x|x_0, v_0; \tau)$ , met  $\tau = t - t_0$ . We zullen  $P_{1|1}$  afleiden door weer de momenten-methode te gebruiken. Wegens de vorm van (2.3.31) voeren we de nieuwe stochastische variabele in:

$$\bar{X}(t) = X(t) - x_0 - \frac{m}{\zeta} \left[ 1 - e^{-\frac{\zeta}{m}\tau} \right] v_0 \quad . \quad (2.3.32)$$

We zullen achtereenvolgens de momenten van  $\bar{X}(t)$  bepalen door gebruik te maken van de vergelijking:

$$\bar{X}(t) = \frac{1}{\zeta} \int_{t_0}^t \left[ 1 - e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} \right] F(t') dt' \quad . \quad (2.3.33)$$

Het eerste moment van  $\bar{X}(t)$  volgt uit (2.3.33) met (2.3.2):

$$\langle \bar{X}(t) \rangle_{x_0 v_0 t_0} = 0 \quad . \quad (2.3.34)$$

Het tweede moment wordt na gebruik van (2.3.3) en uitvoeren van de integratie:

$$\langle \bar{X}^2(t) \rangle_{x_0 v_0 t_0} = \frac{qm}{\zeta^3} \left[ 2\bar{\tau} - 3 + 4 e^{-\bar{\tau}} - e^{-2\bar{\tau}} \right] \quad , \quad (2.3.35)$$

met  $\bar{\tau} = (\zeta/m)\tau$ , als tevoren. De hogere oneven momenten zijn alle 0, terwijl voor de even momenten net als in (2.3.13) – (2.3.15) kan worden afgeleid:

$$\langle \bar{X}^{2n}(t) \rangle_{x_0 v_0 t_0} = (2n - 1)!! \left[ \langle \bar{X}^2(t) \rangle_{x_0 v_0 t_0} \right]^n \quad . \quad (2.3.36)$$

De karakteristieke functie die uit (2.3.34) – (2.3.36) volgt is:

$$G(k, t) = \exp \left[ -\frac{qm}{2\zeta^3} k^2 (2\bar{\tau} - 3 + 4 e^{-\bar{\tau}} - e^{-2\bar{\tau}}) \right] . \quad (2.3.37)$$

Door inverse Fourier-transformatie ontstaat dan:

$$P_{1|1}(x|x_0v_0; \tau) = \left\{ \frac{\zeta^3}{2\pi qm [2\bar{\tau} - 3 + 4 \exp(-\bar{\tau}) - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{-\zeta^3 \bar{x}^2}{2qm [2\bar{\tau} - 3 + 4 \exp(-\bar{\tau}) - \exp(-2\bar{\tau})]} \right\} . \quad (2.3.38)$$

Steeds is  $\bar{\tau} = \zeta\tau/m$  en  $\bar{x} = x - x_0 - (mv_0/\zeta) [1 - \exp(-\bar{\tau})]$ .

De conditionele verdeling (2.3.38) is opnieuw Gaussisch en gecentreerd om

$$x_0 + \frac{mv_0}{\zeta} (1 - e^{-\frac{\zeta}{m}\tau}) ; \quad (2.3.39)$$

de standaardafwijking wordt gegeven door:

$$\sigma^2 = \frac{qm}{\zeta^3} \left( \frac{2\zeta}{m}\tau - 3 + 4 e^{-\frac{\zeta}{m}\tau} - e^{-\frac{2\zeta}{m}\tau} \right) . \quad (2.3.40)$$

Omdat de conditionele waarschijnlijkheid  $P_{1|1}$  expliciet van de beginsnelheid afhangt, is de Brown-beweging in de plaatsruimte géén Markov-proces. In het bijzonder voldoet (2.3.38) niet aan de Chapman-Kolmogorov-vergelijking. Eerder zagen we dat in de snelheidsruimte de Brown-beweging wèl een Markov-proces is. We kunnen concluderen dat het karakter van een stochastisch proces in het algemeen afhangt van de variabelen die we ter beschrijving kiezen.

Als  $\tau$  groot wordt, i.h.b.  $\tau \gg m/\zeta$ , dan vereenvoudigt de uitdrukking (2.3.38) aanzienlijk. In het bijzonder krijgt (2.3.40) dan de vorm:

$$\sigma^2 \simeq \frac{2q}{\zeta^2} \tau , \quad (2.3.41)$$

zodat de verdelingsfunctie wordt:

$$P_{1|1}(x|x_0v_0; \tau) \simeq \left( \frac{\zeta^2}{4\pi q\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0 - mv_0/\zeta)^2}{4q\zeta^{-2}\tau} \right] . \quad (2.3.42)$$

Nog steeds hangt  $P_{1|1}$  expliciet van  $v_0$  af. Als  $v_0$  echter een thermische snelheid is, dus als  $mv_0^2$  van de orde van  $k_B T$ , dan is deze afhankelijkheid maar schijn. Immers, met (2.3.21) kunnen we dan schrijven:

$$\sigma^2 \simeq \frac{2q}{\zeta^2} \tau = \frac{2k_B T}{\zeta} \tau \simeq \frac{2mv_0^2}{\zeta} \tau . \quad (2.3.43)$$

Met  $\tau \gg m/\zeta$  volgt dan:

$$\sigma^2 \gg \left( \frac{mv_0}{\zeta} \right)^2 . \quad (2.3.44)$$

De breedte van de verdeling is nu dus veel groter dan  $mv_0/\zeta$  ; maar dan kunnen we de term in de teller van de exponent van (2.3.42) ook wel weglaten en schrijven:

$$P_{1|1}(x|x_0 ; \tau) \simeq \left( \frac{\zeta^2}{4\pi q\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{4q\zeta^{-2}\tau} \right] . \quad (2.3.45)$$

De afhankelijkheid van  $v_0$  is nu verdwenen. Bovendien is  $P_{1|1}$  nu van de vorm, die bij het *diffusie-proces* (een speciaal geval van het Wiener proces) hoort, zoals volgt uit (1.5.16) en (2.2.11). De in (2.3.45) optredende diffusie-constante  $D$  volgt door vergelijken met (1.5.16) :

$$D = \frac{q}{\zeta^2} = \frac{k_B T}{\zeta} , \quad (2.3.46)$$

waar we (2.3.21) gebruikten. Deze relatie tussen de diffusie-constante  $D$ , de frictiecoëfficiënt  $\zeta$  en de temperatuur  $T$  is een beroemde relatie die voor het eerst werd afgeleid door Einstein.

Voor tijden  $\tau \gg m/\zeta$  is de Brown-beweging in de plaatsruimte een proces dat door een Fokker-Planck-vergelijking wordt beschreven. Het Markov-karakter, dat afwezig was voor kleine  $\tau$ , keert dan blijkbaar terug. In praktische omstandigheden is  $m/\zeta$  van de orde van  $10^{-9}s$ , zodat het niet-Markov karakter in de beginperiode nauwelijks een rol speelt. Intuïtief is ook wel te begrijpen dat de Brown-beweging de herinnering aan  $v_0$  snel zal vergeten: door de irreguliere beweging van het deeltje is de precieze beginsnelheid spoedig onbelangrijk geworden. We zien dit ook aan de  $P_{1|1}$ -functie in de snelheidsruimte; voor  $\tau \gg m/\zeta$  is (2.3.17) gerelaxeerd tot de evenwichtsverdeling (2.3.20), waaruit  $v_0$  is weggevallen.

## Vraagstukken

### V.2.1 Master-vergelijkingen met irreducibele overgangsmatrices

In §2.1 definieerden we het begrip irreducibiliteit voor overgangsmatrices. Een overgangsmatrix  $\mathbf{W}$  is *irreducibel*, als er geen indeling van de toestanden in twee groepen bestaat zodanig dat vanuit één der groepen de andere groep niet bereikt kan worden door een overgang. De matrix  $\mathbf{W}$  heeft dus niet één der vormen van (2.1.17). Een systeem met een irreducibele overgangsmatrix heeft een unieke stationaire toestand die uitsluitend positieve componenten heeft. Het bewijs van deze uitspraak is geschikt te leveren door een “reductio ad absurdum”.

- a. Veronderstel dat er meer dan één (rechter) eigenvector van  $\mathbf{W}$  is met eigenwaarde 0. Er is dan een geschikte lineaire combinatie  $\mathbf{P}^{st}$  te vinden zodanig dat een aantal componenten negatief, een aantal nul, en een aantal positief is. De collectie indices die met de negatieve componenten corresponderen geven we aan door  $C_-$ ; de collecties  $C_0$  en  $C_+$  worden analoog gedefinieerd. Uit de eigenwaarde-vergelijking (2.1.16) volgt nu door sommatie over de indices uit  $C_-$ :

$$\sum_{k \in C_-} \sum_n W(k|n) P_n^{st} = 0 \quad . \quad (\text{V.2.1.1})$$

Splits nu de sommatie over  $n$  in sommaties over de indices uit  $C_-$  en uit  $C_+$  ( $C_0$  doet niet mee, waarom niet?). Gebruik in de term met  $n \in C_-$  de relatie (2.1.9) om de sommatie over  $k$  te herschrijven. Laat zien dat alle termen in de gevonden uitdrukking éénzelfde teken hebben en bewijs daaruit:

$$\begin{aligned} W(k|n) = 0 \quad & \text{voor } k \in C_+, n \in C_- \quad , \\ & \text{voor } k \in C_0, n \in C_- \quad , \\ & \text{voor } k \in C_-, n \in C_+ \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.2.1.2})$$

- b. Herhaal de redenering van a. door te beginnen met een sommatie  $k \in C_+$  (i.p.v.  $k \in C_-$ , zoals in (V.2.1.1)). Bewijs nu:

$$W(k|n) = 0 \quad \text{voor } k \in C_0, n \in C_+ \quad . \quad (\text{V.2.1.3})$$

Ga na dat een derde keus  $k \in C_0$  geen nieuwe resultaten oplevert.

- c. Toon aan dat de relaties (V.2.1.2) en (V.2.1.3) tot een contradictie leiden met de uitgangsveronderstelling over de irreducibiliteit van  $\mathbf{W}$ , althans als meer dan één der verzamelingen  $C_i$  niet-leeg is. Laat zien dat (na geschikte keus van de normeringsfactor) het bewijs van het in de inleiding gestelde geleverd is: er is maar één  $\mathbf{P}^{st}$  en deze heeft positieve componenten.

**Aanwijzing voor de uitwerking**

- a. Uit (V.2.1.1) volgt door opsplitsing van de sommatie over  $n$ :

$$\sum_{k \in C_-} \sum_{n \in C_-} W(k|n)P_n^{st} + \sum_{k \in C_-} \sum_{n \in C_+} W(k|n)P_n^{st} = 0 \quad . \quad (\text{V.2.1.4})$$

De sommatie-variabele  $n$  kan niet in  $C_0$  liggen omdat dan per definitie geldt  $P_n^{st} = 0$ . In (V.2.1.4) zijn niet alle  $W$ 's niet-negatief, daar  $W(n|n)$ , die in de eerste term optreedt, negatief is. Daarom gebruiken we in de eerste term nu (2.1.9) :

$$- \left( \sum_{k \in C_+} + \sum_{k \in C_0} \right) \sum_{n \in C_-} W(k|n)P_n^{st} + \sum_{k \in C_-} \sum_{n \in C_+} W(k|n)P_n^{st} = 0 \quad . \quad (\text{V.2.1.5})$$

Alle hier optredende  $W$ 's zijn nu niet-negatief. Voorts is het teken van alle  $P_n^{st}$  bekend. Het blijkt dat alle termen in het linkerlid hetzelfde teken hebben, zodat ze allemaal apart 0 moeten zijn. Dit leidt direkt tot de relaties (V.2.1.2).

- b. Door  $k \in C_+$  te kiezen vinden we langs dezelfde weg als in a.:

$$- \left( \sum_{k \in C_-} + \sum_{k \in C_0} \right) \sum_{n \in C_+} W(k|n)P_n^{st} + \sum_{k \in C_+} \sum_{n \in C_-} W(k|n)P_n^{st} = 0 \quad . \quad (\text{V.2.1.6})$$

Dit geeft direkt de nieuwe relatie (V.2.1.3).

Voor  $k \in C_0$  ontstaat:

$$\sum_{k \in C_0} \sum_{n \in C_-} W(k|n)P_n^{st} + \sum_{k \in C_0} \sum_{n \in C_+} W(k|n)P_n^{st} = 0 \quad . \quad (\text{V.2.1.7})$$

Weliswaar zijn nu weer alle  $W$ 's niet-negatief, maar de  $P_n^{st}$  factoren in de eerste en in de tweede sommatie hebben een tegenovergesteld teken.

- c. De relaties (V.2.1.2) en (V.2.1.3) leiden, als meer dan één  $C_i$  niet-leeg is, tot één der vormen van (2.1.17) voor  $\mathbf{W}$ , zodat  $\mathbf{W}$  in dat geval niet irreducibel is. Als slechts één  $C_i$  niet-leeg is dan kan dit alleen  $C_+$  of  $C_-$  zijn. Door een geschikte voorfactor is te bereiken dat dit  $C_+$  is ; dan is tevens aan de normering te voldoen.

**V.2.2 Het  $H$ -theorem voor de master-vergelijking**

Als de overgangsmatrix van de master-vergelijking irreducibel is, dan is er slechts één stationaire oplossing  $\mathbf{P}^{st}$ . Men kan bewijzen dat alle oplossingen van de master-vergelijking, voor elk der beginvoorwaarden (2.1.12), dus voor elke  $m$ , nadert tot deze  $\mathbf{P}_{st}$  als  $\tau \rightarrow \infty$ . Het bewijs maakt gebruik van de  $H$ -functie die is gedefinieerd als:

$$H(\tau) = \sum_n P_n(\tau) \log \left[ \frac{P_n(\tau)}{P_n^{st}} \right] \quad . \quad (\text{V.2.2.1})$$

Omdat  $P_n^{st} > 0$  en  $P_n(\tau) \geq 0$  voor alle  $n$  is deze functie goed gedefinieerd. De  $H$ -functie is een begrip dat voor het eerst werd ingevoerd door Boltzmann voor de beschrijving van de gang naar evenwicht van verdunde gassen. De hier gegeven definitie is analoog aan de oorspronkelijke definitie van Boltzmann.

- Bewijs, door gebruik te maken van de ongelijkheid  $x \log x \geq -e^{-1}$  voor alle  $x \geq 0$ , dat  $H(\tau)$  naar onder begrensd is.
- De afgeleide  $dH/d\tau$ , die door differentiatie van (V.2.2.1) wordt verkregen, is te schrijven als:

$$\frac{dH}{d\tau} = \sum_{m,n} \left[ \log \left( \frac{P_n}{P_n^{st}} \right) + 1 \right] W(n|m) P_m \quad . \quad (\text{V.2.2.2})$$

Laat zien dat een andere vorm voor deze vergelijking is:

$$\frac{dH}{d\tau} = \sum_{m,n} \left[ \frac{P_m}{P_m^{st}} \log \left( \frac{P_n P_m^{st}}{P_n^{st} P_m} \right) + \frac{P_m}{P_m^{st}} - \frac{P_n}{P_n^{st}} \right] W(n|m) P_m^{st} \quad , \quad (\text{V.2.2.3})$$

door gebruik te maken van (2.1.9) en (2.1.16). Toon aan dat de uitdrukking in (V.2.2.3) niet-positief is. Gebruik in het bewijs de ongelijkheid

$$f(x, y) \equiv x \left[ \log \left( \frac{y}{x} \right) + 1 - \frac{y}{x} \right] \leq 0 \quad , \quad (\text{V.2.2.4})$$

voor alle  $x, y \geq 0$ , met uitzondering van  $(x, y) = (0, 0)$ , waar  $f(x, y)$  onbepaald is; bewijs (V.2.2.4). De afgeleide  $dH/d\tau$  is dus blijkbaar niet-positief.

- Bewijs met behulp van a. en b. dat  $H$  een limiet-waarde  $H_\infty$  bereikt voor  $\tau \rightarrow \infty$ . Toon aan dat de bijbehorende  $P_n(\infty)$  voldoet aan de relaties

$$\frac{P_m(\infty)}{P_m^{st}} = \frac{P_n(\infty)}{P_n^{st}} \quad , \quad (\text{V.2.2.5})$$

voor alle  $m, n$  met  $W(n|m) \neq 0$ . Omdat  $\mathbf{W}$  irreducibel is, volgt hieruit (na gebruikmaking van de normeringsconditie):

$$P_n(\infty) = P_n^{st} \quad , \quad (\text{V.2.2.6})$$

voor alle  $n$ .

### Aanwijzing voor de uitwerking

- Omdat  $x \log x \geq -e^{-1}$  voor alle  $x \geq 0$ , geldt:

$$H(\tau) = \sum_n P_n^{st} \frac{P_n}{P_n^{st}} \log \left( \frac{P_n}{P_n^{st}} \right) \geq -e^{-1} \sum_n P_n^{st} = -e^{-1} \quad . \quad (\text{V.2.2.7})$$

- b. De afgeleide van  $H$  volgt uit (V.2.2.1) en de master-vergelijking (2.1.11). Het verschil tussen (V.2.2.3) en het rechterlid van (V.2.2.2) is

$$-\sum_{m,n} \left[ \frac{P_n}{P_n^{st}} + \frac{P_m}{P_m^{st}} \log \left( \frac{P_m}{P_m^{st}} \right) \right] W(n|m) P_m^{st} . \quad (\text{V.2.2.8})$$

De eerste term is 0 wegens (2.1.16) en de tweede term wegens (2.1.9). Als we in (V.2.2.4) nu  $x = P_m/P_m^{st}$  en  $y = P_n/P_n^{st}$  stellen dan herkennen we direkt de termen tussen rechte haken in (V.2.2.3). Omdat de overige factoren in (V.2.2.3) niet-negatief zijn (bedenk dat  $m \neq n$ ), is dan bewezen dat  $dH/d\tau \leq 0$ . Het bewijs van (V.2.2.4) is voor  $x \neq 0$  en  $y \neq 0$  eenvoudig te leveren daar  $\log t + 1 - t \leq 0$  voor alle  $t > 0$ . Als  $x \downarrow 0$  en  $y > 0$  dan wordt  $f(x, y)$  gelijk aan  $-y < 0$ . Voor  $y \downarrow 0$  en  $x > 0$  wordt  $f(x, y)$  negatief oneindig. Voor  $x \downarrow 0$  en  $y \downarrow 0$  is  $f(x, y)$  niet goed gedefinieerd, omdat  $x \log y$  dan ongedefinieerd is.

- c. Omdat  $H$  monotoon niet-stijgend en naar onder begrensd is bereikt  $H$  een eindige limiet als  $\tau \rightarrow \infty$ . In deze limiet is  $dH/d\tau = 0$ . Uit (V.2.2.3) volgt dat dan moet gelden

$$f \left( \frac{P_m(\infty)}{P_m^{st}}, \frac{P_n(\infty)}{P_n^{st}} \right) = 0 \quad , \quad (\text{V.2.2.9})$$

voor alle  $n, m$  met  $W(n|m) \neq 0$ . Uit (V.2.2.4) volgt dat  $f(x, y) = 0$  impliceert  $x = y$ , zodat uit (V.2.2.9) nu (V.2.2.5) volgt. Uit het irreducibele karakter van  $\mathbf{W}$  kan dan worden geconcludeerd tot (V.2.2.6).

### V.2.3 De master-vergelijking voor het Poisson-proces

In vraagstuk V.1.1 werd de Poisson-verdeling ingevoerd. Aan het slot van die paragraaf merkten we op dat de Poisson-verdeling gebruikt kan worden voor de beschrijving van de kans op het optreden van één of meer gelijksoortige gebeurtenissen. Inderdaad treedt de Poisson-verdeling op bij een bepaald stochastisch één-stap-proces, dat beschreven kan worden door een master-vergelijking van het type van (2.1.21).

We veronderstellen dat de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid voor een overgang  $n-1 \rightarrow n$  voor  $n \geq 1$  gegeven wordt door:

$$W(n|n-1) = g(n-1) = \lambda \quad , \quad (\text{V.2.3.1})$$

met constante  $\lambda > 0$  (daarnaast stellen we weer, zoals in §2.1 gebeurde,  $g(-1) = 0$ ). Voorts nemen we aan dat  $r(m) = 0$  voor alle  $m$ . De kans dat  $n$  gebeurtenissen hebben plaatsgevonden op tijd  $\tau$  noemen we  $P_n(\tau) = P(n|0; \tau)$ , met de beginconditie  $P_n(0) = \delta_{n0}$ .

De master-vergelijking (2.1.21) krijgt nu de vorm:

$$\frac{dP_n}{d\tau} = \lambda P_{n-1} - \lambda P_n \quad , \quad (\text{V.2.3.2})$$

voor  $n \geq 1$ . Voor  $n = 0$  vervalt de eerste term rechts. We zullen deze master-vergelijking nu oplossen op een manier analoog aan die van §2.1.



- a. De genererende functie

$$F(z, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\tau) z^n \quad (\text{V.2.3.3})$$

voldoet aan een partiële differentiaalvergelijking, die uit (V.2.3.2) volgt. Hoe luidt deze?

- b. Los de onder a. gevonden differentiaalvergelijking op, met de beginconditie  $F(z, 0) = 1$ . Leid door Taylor-ontwikkeling hieruit de uitdrukking af voor  $P_n(\tau)$ . Vergelijk het resultaat met dat van vraagstuk V.1.1.

### Aanwijzing voor de uitwerking

- a. De differentiaalvergelijking voor  $F(z, \tau)$  volgt uit (V.2.3.2) door vermenigvuldigen met  $z^n$  en sommatie over  $n$ :

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = \lambda \sum_{n=1}^{\infty} P_{n-1} z^n - \lambda \sum_{n=0}^{\infty} P_n z^n = \lambda(z-1)F \quad . \quad (\text{V.2.3.4})$$

- b. De oplossing van (V.2.3.4) volgt door te gebruiken dat  $F(z, 0) = 1$ :

$$F(z, \tau) = e^{\lambda(z-1)\tau} \quad . \quad (\text{V.2.3.5})$$

Door reeksontwikkeling volgt hieruit:

$$P_n(\tau) = \frac{(\lambda\tau)^n}{n!} e^{-\lambda\tau} \quad . \quad (\text{V.2.3.6})$$

Dit is van de vorm (V.1.1.1) met  $a = \lambda\tau$ . Uit de resultaten van vraagstuk V.1.1 volgt nu:

$$\langle N(\tau) \rangle_{00} = \lambda\tau \quad , \quad (\text{V.2.3.7})$$

$$\langle N^2(\tau) \rangle_{00} = \lambda\tau(\lambda\tau + 1) \quad , \quad (\text{V.2.3.8})$$

waar de indices 00 de beginconditie  $n = 0$  voor  $\tau = 0$  representeren (zie (1.3.19) voor dezelfde notatie).

Het proces beschreven door (V.2.3.2) heet wel een Poisson-proces. In de terminologie van §1.2.1 en vraagstuk V.2.4 kan men ook spreken van een “constant geboorte-proces”.

### V.2.4 De master-vergelijking voor lineaire één-stap-processen

In §2.1 bespraken we de master-vergelijking voor het lineaire “dood-proces”, dat bv. het verval van radioactieve kernen beschrijft.

Algemener kunnen we een lineair “geboorte-dood-proces” bestuderen, waarvoor de master-vergelijking is gegeven in (2.1.21) met (2.1.44):

$$\frac{dP_n}{d\tau} = (n+1) a P_{n+1} + n b P_{n-1} - [na + (n+1)b] P_n \quad . \quad (\text{V.2.4.1})$$

De stationaire oplossing  $P_n^{st}$  volgt uit (2.1.24):

$$P_n^{st} = \frac{n!b^n}{n!a^n} P_0^{st} = \left(\frac{b}{a}\right)^n P_0^{st} . \quad (\text{V.2.4.2})$$

Dit is normeerbaar als  $a > b$ . De stationaire oplossing is dan:

$$P_n^{st} = \frac{a-b}{a} \left(\frac{b}{a}\right)^n . \quad (\text{V.2.4.3})$$

Om de master-vergelijking (V.2.4.1) op te lossen kunnen we net zo te werk gaan als in §2.1.

- a. Bepaal de differentiaalvergelijking voor de genererende functie  $F(z, \tau)$ . Vereenvoudig deze door de hulpfunctie

$$\bar{F}(z, \tau) = (a - bz) F(z, \tau) \quad (\text{V.2.4.4})$$

in te voeren.

- b. Laat zien dat de algemene oplossing voor  $\bar{F}$  een functie is van  $\zeta(z) + \tau$ , met  $\zeta(z)$  bepaald door

$$\frac{d\zeta}{dz} = \frac{1}{(1-z)(a-bz)} . \quad (\text{V.2.4.5})$$

Los deze laatste vergelijking op (door breukspitsen) en bewijs dat  $\bar{F}(z, \tau)$  is te schrijven als een willekeurige functie van

$$e^{(a-b)\tau} \frac{a-bz}{1-z} . \quad (\text{V.2.4.6})$$

- c. Gebruik de beginconditie

$$F(z, 0) = z^m \quad (\text{V.2.4.7})$$

om aan te tonen dat  $F(z, \tau)$  gegeven wordt door:

$$F(z, \tau) = (a-b) \frac{[a(1-\varepsilon) - (b-a\varepsilon)z]^m}{[a-b\varepsilon - b(1-\varepsilon)z]^{m+1}} . \quad (\text{V.2.4.8})$$

met  $\varepsilon \equiv \exp[-(a-b)\tau]$ .

- d. Bereken de eerste twee momenten van de conditionele verdelingsfunctie. Bewijs dan voor de relatieve standaarddeviatie  $\sigma$ :

$$\sigma^2 = m\varepsilon(1-\varepsilon) \frac{a+b}{a-b} + (1-\varepsilon)b \frac{a-\varepsilon b}{(a-b)^2} . \quad (\text{V.2.4.9})$$

Een andere manier om de momenten te vinden gaat uit van de differentiaalvergelijkingen voor de momenten, zoals in (2.1.43); controleer dat men langs die weg dezelfde uitdrukkingen voor de momenten vindt.

- e. Voor  $\tau \rightarrow \infty$  gaat  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Geef de genererende functie die dan uit (V.2.4.8) volgt en laat de equivalentie met (V.2.4.3) zien.

**Aanwijzing voor de uitwerking**

a. De partiële differentiaalvergelijking die uit (V.2.4.1) volgt is:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \tau} &= a \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P_{n+1}z^n + b \sum_{n=1}^{\infty} nP_{n-1}z^n \\ &\quad - a \sum_{n=1}^{\infty} nP_n z^n - b \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P_n z^n \quad , \end{aligned} \quad (\text{V.2.4.10})$$

of, na verschuiving van de indices:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \tau} &= a \frac{\partial F}{\partial z} + b(z^2 \frac{\partial F}{\partial z} + zF) - az \frac{\partial F}{\partial z} - b(z \frac{\partial F}{\partial z} + F) = \\ &= (1-z) \frac{\partial}{\partial z} [(a-bz)F] \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.2.4.11})$$

We gebruiken hier (2.1.27) en de analoge relatie:

$$z^p F = \sum_{n=p}^{\infty} P_{n-p} z^n \quad . \quad (\text{V.2.4.12})$$

Met (V.2.4.4) komt er uit (V.2.4.11):

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \tau} = (1-z)(a-bz) \frac{\partial \bar{F}}{\partial z} \quad . \quad (\text{V.2.4.13})$$

b. Een functie van  $\zeta(z) + \tau$  voldoet ten duidelijkste aan (V.2.4.13) als  $\zeta(z)$  bepaald wordt door de differentiaalvergelijking (V.2.4.5). Een oplossing van (V.2.4.5) is

$$\zeta(z) = \frac{1}{a-b} \log \left[ \frac{a-bz}{1-z} \right] \quad . \quad (\text{V.2.4.14})$$

Als  $\bar{F}$  een willekeurige functie is van  $\exp[(a-b)(\tau + \zeta)]$  dan is aan (V.2.4.13) voldaan.

c. De genererende functie  $F$  heeft nu de algemene vorm:

$$F(z, \tau) = \frac{1}{a-bz} \Phi \left[ \frac{e^{(a-b)\tau}(a-bz)}{(1-z)} \right] \quad . \quad (\text{V.2.4.15})$$

Voor  $\tau = 0$  volgt dan uit (V.2.4.7):

$$\Phi \left( \frac{a-bz}{1-z} \right) = (a-bz)z^m \quad , \quad (\text{V.2.4.16})$$

dus

$$\Phi(x) = \frac{(b-a)x}{b-x} \left( \frac{a-x}{b-x} \right)^m \quad . \quad (\text{V.2.4.17})$$

De oplossing (V.2.4.15) krijgt nu inderdaad de vorm (V.2.4.8).

- d. De momenten volgen door differentiatie naar  $z$ , zie (1.2.13). Voor het eerste en het tweede moment vinden we:

$$\langle N \rangle_{m0} = m\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{b}{a - b} \quad , \quad (\text{V.2.4.18})$$

$$\langle N^2 \rangle_{m0} = m^2\varepsilon^2 + m\varepsilon(1 - \varepsilon) \frac{a + 3b}{a - b} + (1 - \varepsilon)b \frac{a + b - 2\varepsilon b}{(a - b)^2} \quad . \quad (\text{V.2.4.19})$$

De standaardafwijking krijgt nu de vorm (V.2.4.9) .

Een andere manier om de momenten te bepalen gaat uit van de vergelijkingen (cf. (2.1.43)):

$$\frac{d}{d\tau} \langle N^\ell \rangle_{m0} = a \langle N(N - 1)^\ell - N^{\ell+1} \rangle_{m0} + b \langle (N + 1)^{\ell+1} - N^\ell(N + 1) \rangle_{m0} \quad , \quad (\text{V.2.4.20})$$

die direkt uit de master-vergelijking (V.2.4.1) volgen. Voor  $\ell = 1$  en  $\ell = 2$  vindt men in het bijzonder:

$$\frac{d}{d\tau} \langle N \rangle_{m0} = -(a - b) \langle N \rangle_{m0} + b \quad , \quad (\text{V.2.4.21})$$

$$\frac{d}{d\tau} \langle N^2 \rangle_{m0} = -2(a - b) \langle N^2 \rangle_{m0} + (a + 3b) \langle N \rangle_{m0} + b \quad . \quad (\text{V.2.4.22})$$

De oplossing van (V.2.4.21), met  $\langle N \rangle_{m0} = m$  voor  $\tau = 0$ , en daarna van (V.2.4.22), met  $\langle N^2 \rangle_{m0} = m^2$  voor  $\tau = 0$ , leidt tot (V.2.4.18) en (V.2.4.19).

- e. Voor  $\tau \rightarrow \infty$ , dus voor  $\varepsilon \rightarrow 0$ , wordt de genererende functie die uit (V.2.4.8) volgt:

$$F(z, \infty) = \frac{a - b}{a - bz} = \frac{a - b}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{b}{a} \right)^n z^n \quad . \quad (\text{V.2.4.23})$$

De verdeling  $P_n$ , die hieruit met (1.2.11) volgt, is dezelfde als in (V.2.4.3).

## V.2.5 Afleiding van de Fokker-Planck-vergelijking uit de master-vergelijking

De Fokker-Planck-vergelijking kan verkregen worden uit de master-vergelijking door specifieke veronderstellingen te maken over het gedrag van de overgangswaarschijnlijkheid  $W(x|x')$  . We gaan uit van de master-vergelijking in de vorm (2.1.5) en introduceren  $\xi = x' - x$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial \tau} &= - \int W(x + \xi|x) P_{1|1}(x|x_0; \tau) d\xi \\ &\quad + \int W(x|x + \xi) P_{1|1}(x + \xi|x_0; \tau) d\xi \quad . \quad (\text{V.2.5.1}) \end{aligned}$$

- a. Neem aan dat  $W(x + \xi|x)$  een scherp gepiekte functie is van  $\xi$  en langzaam varieert met  $x$ . Veronderstel voorts dat  $P_{1|1}(x|x_0; \tau)$  een langzaam veranderende functie is van  $x$ . Laat zien, door Taylor-ontwikkeling, dat (V.2.5.1) is te

schrijven als:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{1|1}(x|x_0; \tau)}{\partial \tau} &= - \int W(x + \xi|x) d\xi P_{1|1}(x|x_0; \tau) \\ &+ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[ \int \xi^n W(x - \xi|x) d\xi P_{1|1}(x|x_0; \tau) \right] , \end{aligned} \quad (\text{V.2.5.2})$$

waarbij de reeks na enkele termen zal kunnen worden afgebroken.

b. Definieer de momenten

$$\alpha_n(x) = \int \xi^n W(x + \xi|x) d\xi \quad , \quad (\text{V.2.5.3})$$

en toon aan dat (V.2.5.2), met  $n \leq 2$ , de Fokker-Planck-vergelijking oplevert. Discussieer het verband met de afleiding van §2.2.

### Aanwijzing voor de uitwerking

- De afleiding van (V.2.5.2) uit (V.2.5.1) berust op een Taylor-ontwikkeling en is elementair. Merk op dat de eerste term in het rechterlid van (V.2.5.2) wegvalt tegen de  $n = 0$  bijdrage uit de tweede term, als we in de eerste term de integratie-variabele  $\xi$  vervangen door  $-\xi$ .
- Met de momenten (V.2.5.3) en het afbreken van de reeks na  $n = 2$  vinden we uit (V.2.5.2) direkt een vergelijking van de vorm (2.2.5). We moeten nog nagaan dat de erin voorkomende  $\alpha_1$  en  $\alpha_2$  ook dezelfde zijn. Als we in (2.2.4) in het rechterlid de expansie (2.1.2) invoeren die aan de master-vergelijking ten grondslag ligt dan vinden we voor de  $\alpha_n$  uit (2.2.4):

$$\alpha_n = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int \xi^n \{ \delta(\xi) [1 - \alpha_0(x)\Delta\tau] + \Delta\tau W(x + \xi|x) + \dots \} d\xi \quad , \quad (\text{V.2.5.4})$$

voor  $n \geq 1$ . Omdat  $\int \xi^n \delta(\xi) d\xi = 0$  als  $n \geq 1$  volgt direkt weer (V.2.5.3) .

**Opmerking** De hier gegeven afleiding via de master-vergelijking is minder algemeen dan de in §2.2 gegeven afleiding, omdat bij de afleiding van de master-vergelijking de expansie (2.1.2) moet worden aangenomen. Er zijn fysische voorbeelden aan te geven waarvoor de Fokker-Planck-vergelijking afgeleid kan worden uit de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (zoals in §2.2), maar waarvoor de master-vergelijking niet geldt, omdat (2.1.2) niet is te bewijzen. Zo'n voorbeeld is het Wiener-proces van §2.2.

### V.2.6 De Chapman-Kolmogorov-vergelijking voor de beweging van een Brown-deeltje in de snelheidsruimte

De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling voor de snelheid van een Brown-deeltje wordt gegeven door (2.3.17). Een iets andere vorm hiervoor volgt door de variabelen  $(v, t), (v_0, t_0)$  te vervangen door  $(v_1, t_1), (v_2, t_2)$  en de afkortingen

$$\varepsilon_1 = \exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right) \quad , \quad \varepsilon_2 = \exp\left(\frac{\zeta}{m}t_2\right) \quad (\text{V.2.6.1})$$

in te voeren. Dan wordt (2.3.17) :

$$P_{1|1}(v_1|v_2; t_1 - t_2) = \left[ \frac{m\zeta\varepsilon_1^2}{2\pi q(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\zeta(\varepsilon_1 v_1 - \varepsilon_2 v_2)^2}{2q(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)} \right] \quad . \quad (\text{V.2.6.2})$$

In deze vorm kunnen we gemakkelijk de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.4.7) controleren. Daartoe leiden we eerst een hulpstelling over Gauss-verdelingen af.

- a. Laat  $P_1(x)$  en  $P_2(x)$  twee Gauss-verdelingen zijn met gemiddelden  $x_1, x_2$  en standaarddeviaties  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  :

$$P_i(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_i^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(x - x_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (\text{V.2.6.3})$$

(zie (1.2.21)). Bewijs dan dat de convolutie van  $P_1$  en  $P_2$

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} P_1(x')P_2(x - x')dx' \quad (\text{V.2.6.4})$$

zelf Gaussisch is, met gemiddelde  $x_1 + x_2$  en standaardafwijking  $\sigma = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{\frac{1}{2}}$ .

- b. Pas de onder a. gevonden stelling toe om te verifiëren dat (V.2.6.2) aan de Chapman-Kolmogorov-vergelijking voldoet.

#### Aanwijzing voor de uitwerking

- a. De convolutie (V.2.6.4) wordt:

$$\begin{aligned} P(x) &= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(x' - x_1)^2}{2\sigma_1^2} - \frac{(x - x' - x_2)^2}{2\sigma_2^2} \right] dx' = \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{x'^2}{2\sigma_1^2} - \frac{(x' - x + x_1 + x_2)^2}{2\sigma_2^2} \right] dx' = \\ &= \left[ \frac{1}{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(x - x_1 - x_2)^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \right] \quad , \quad (\text{V.2.6.5}) \end{aligned}$$

zoals volgt door in de tweede regel de exponent als een zuiver kwadraat afhankelijk van  $x'$  te schrijven.

- b. We beschouwen het rechterlid van de Chapman-Kolmogorov-vergelijking (1.4.7) met  $\tau = t_3 - t_2, \tau' = t_2 - t_1$ , zodat  $\tau + \tau' = t_3 - t_1$  en met variabelen  $v_i$  i.p.v.  $x_i$ . De eerste factor,

$$P_{1|1}(v_3|v_2; t_3 - t_2) \quad , \quad (\text{V.2.6.6})$$

is, volgens (V.2.6.2), afgezien van een voorfactor  $\varepsilon_3/\varepsilon_2$  gelijk aan een (genormeerde) Gauss-verdeling in  $v_2$ , met gemiddelde waarde

$$\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} v_3 \quad , \quad (\text{V.2.6.7})$$

en met kwadratische standaarddeviatie  $\sigma^2$  gegeven door:

$$\frac{q}{m\zeta} \frac{\varepsilon_3^2 - \varepsilon_2^2}{\varepsilon_2^2} \quad . \quad (\text{V.2.6.8})$$

De optredende voorfactor is consistent met het feit dat (V.2.6.6) wel genormeed is in  $v_3$ , maar niet in  $v_2$ . Evenzo is de tweede factor in (1.4.7),

$$P_{1|1}(v_2|v_1; t_2 - t_1) \quad , \quad (\text{V.2.6.9})$$

te zien als een (genormeerde) Gauss-verdeling in  $[(\varepsilon_1/\varepsilon_2)v_1 - v_2]$ , met gemiddelde 0 en met kwadratische standaardafwijking  $\sigma^2$  van de vorm

$$\frac{q}{m\zeta} \frac{\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} \quad . \quad (\text{V.2.6.10})$$

(Merk op dat hier geen voorfactor optreedt!) Het rechterlid van (1.4.7) is nu afgezien van de voorfactor  $\varepsilon_3/\varepsilon_2$  gelijk aan de convolutie van twee (genormeerde) Gauss-verdelingen, en dus volgens (V.2.6.5) zelf (afgezien van de voorfactor) gelijk aan een (genormeerde) Gauss-verdeling in de variabele  $(\varepsilon_1/\varepsilon_2)v_1$ . De parameters van de aldus resulterende Gauss-verdeling volgen uit die van de twee Gauss-verdelingen (V.2.6.6) en (V.2.6.9): het gemiddelde is gelijk aan (V.2.6.7) en de kwadratische standaardafwijking is de som van (V.2.6.8) en (V.2.6.10):

$$\frac{q}{m\zeta} \frac{\varepsilon_3^2 - \varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} \quad . \quad (\text{V.2.6.11})$$

Dat betekent dat het rechterlid van (1.4.7) luidt:

$$\left[ \frac{m\zeta \varepsilon_3^2}{2\pi q(\varepsilon_3^2 - \varepsilon_1^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\zeta(\varepsilon_1 v_1 - \varepsilon_3 v_3)^2}{2q(\varepsilon_3^2 - \varepsilon_1^2)} \right] \quad , \quad (\text{V.2.6.12})$$

waarbij rekening is gehouden met de voorfactor  $\varepsilon_3/\varepsilon_2$ . Inderdaad is (V.2.6.12) volgens (V.2.6.2) precies gelijk aan

$$P_{1|1}(v_3|v_1; t_3 - t_1) \quad , \quad (\text{V.2.6.13})$$

waarmee de Chapman-Kolmogorov-vergelijking is bewezen.





## Hoofdstuk 3

# Diffusieprocessen

### 3.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien dat een Brown-deeltje onder invloed van de botsingen met de omringende deeltjes een beweging uitvoert die voor grote tijden is te beschrijven als een diffusieproces. De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling, die de kans geeft om het deeltje op een afstand  $r$  van de beginpositie aan te treffen, is Gaussisch met een breedte evenredig met de wortel van de verlopen tijd. Diffusie is een proces dat exemplarisch is voor de evolutie van systemen buiten evenwicht. Om die reden is het nuttig de theoretische beschrijving van diffusieprocessen nader te bekijken. We zullen in dit hoofdstuk laten zien hoe een aantal belangrijke methoden uit de niet-evenwichts statistische mechanica op een natuurlijke wijze kunnen worden geïntroduceerd aan de hand van een discussie over diffusie.

Anders dan in het vorige hoofdstuk zullen we ons in dit hoofdstuk concentreren op *moleculaire diffusie*, d.w.z. diffusie van moleculen met een massa die vergelijkbaar is met die van de moleculen van het medium waarin de diffusie plaats vindt. Als medium kiezen we een gas of vloeistof in evenwicht. We zullen aannemen dat de diffunderende moleculen een zeer lage dichtheid hebben, zodat de kans dat twee van die moleculen elkaar tegenkomen te verwaarlozen is. De moleculen diffunderen dus praktisch onafhankelijk van elkaar. Voor het gemak zullen we ons vaak beperken tot één diffunderend molecuul.

Een voorbeeld van een fysisch diffusieproces dat als diffusie van onafhankelijke moleculen kan worden beschreven is de zogenaamde *tracer-diffusie*, waarbij een gering aantal radioactief gemerkte moleculen tijdens hun beweging door een medium worden gevolgd. Als de gemerkte moleculen dezelfde fysische eigenschappen hebben als de moleculen in het medium (zelfde massa, zelfde wisselwerkingspotentiaal enz.), dan spreekt men van *zelfdiffusie*. Echte zelfdiffusie is natuurlijk moeilijk te constateren in een experiment (hoe kunnen we de deeltjes merken zonder ze te veranderen?). Bij numerieke simulaties doet zich dit probleem echter niet voor, en het is dan ook speciaal in die context dat zelfdiffusie uitgebreid is bestudeerd.

### 3.2 Macroscopische beschrijving van diffusie

De diffusie van een aantal gemerkte deeltjes door een medium wordt bepaald door de diffusievergelijking. Deze vergelijking ontstaat door de continuïteitsvergelijking voor de stroming van de gemerkte deeltjes te combineren met de wet van Fick. Immers, de continuïteitsvergelijking luidt:

$$\frac{\partial n_d(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t) = 0 \quad , \quad (3.2.1)$$

met  $n_d(\mathbf{r}, t)$  de dichtheid van de gemerkte deeltjes en  $\mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t)$  hun stroomdichtheid. Volgens de wet van Fick wordt deze stroomdichtheid bepaald door de gradiënt van de dichtheid:

$$\mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n_d(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (3.2.2)$$

waar de evenredigheidsconstante  $D$  de diffusiecoëfficiënt is. Deze lineaire wet is slechts in benadering geldig. In het bijzonder zijn afwijkingen te verwachten als de dichtheid een steile functie van de positie is, dus als de gradiënt groot is. Uit (3.2.1) en (3.2.2) volgt onmiddellijk de diffusievergelijking:

$$\frac{\partial n_d(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D \Delta n_d(\mathbf{r}, t) = 0 \quad . \quad (3.2.3)$$

Dit is een parabolische partiële differentiaalvergelijking. Het parabolische karakter verraadt de beperkte geldigheid. Immers, de oplossing van een parabolische differentiaalvergelijking heeft de eigenschap dat een kleine verstoring zich instantaan over de gehele ruimte uitbreidt en dat kan natuurlijk nooit het geval zijn voor een fysisch diffusieproces.

De algemene oplossing van de diffusievergelijking volgt snel door Fourier-transformatie. Schrijf namelijk:

$$n_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} n_d(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (3.2.4)$$

en dus ook omgekeerd

$$n_d(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} n_d(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (3.2.5)$$

Dan wordt de diffusievergelijking

$$\frac{\partial n_d(\mathbf{k}, t)}{\partial t} + Dk^2 n_d(\mathbf{k}, t) = 0 \quad , \quad (3.2.6)$$

met de oplossing:

$$n_d(\mathbf{k}, t) = n_d(\mathbf{k}, 0) e^{-Dk^2 t} \quad . \quad (3.2.7)$$

In plaats-taal wordt de oplossing een convolutie:

$$n_d(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' G_D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) n_d(\mathbf{r}', 0) \quad , \quad (3.2.8)$$

met de Green-functie:

$$G_D(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - Dk^2 t} = \frac{e^{-r^2/(4Dt)}}{(4\pi Dt)^{3/2}} . \quad (3.2.9)$$

Duidelijk is dat  $G_D$  een oplossing is van de diffusievergelijking met de beginvoorwaarde  $G_D(\mathbf{r}, t = 0) = \delta(\mathbf{r})$ , zoals gebruikelijk is voor een Green-functie. De Green-functie geeft dus de dichtheid  $n_d(\mathbf{r}, t)$  van de diffunderende deeltjes op het tijdstip  $t$  ter plekke  $\mathbf{r}$  als we weten dat op  $t = 0$  de dichtheid  $n_d(\mathbf{r}, 0)$  een delta-functie bij de oorsprong is. Als de dichtheid op  $t = 0$  wordt gegeven door  $N_d\delta(\mathbf{r})$  (hetgeen betekent dat  $N_d$  deeltjes op een kluitje in de oorsprong zitten voor  $t = 0$ ), dan is de dichtheid ter plekke  $\mathbf{r}$  op het tijdstip  $t$  natuurlijk gegeven door  $N_d G_D(\mathbf{r}, t)$ . We kunnen dit ook iets anders formuleren door op te merken dat de uitdrukking  $n(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$  na deling door het aantal deeltjes  $N_d$  de kans geeft om een diffunderend deeltje in  $d\mathbf{r}$  aan te treffen. Blijkbaar is de Green-functie  $G_D(\mathbf{r}, t)$  te interpreteren als de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling om een diffunderend deeltje aan te treffen ter plekke  $\mathbf{r}$  op het tijdstip  $t$ , als we weten dat het deeltje zich op  $t = 0$  in de oorsprong bevond. Zoals het een conditionele waarschijnlijkheidsverdeling betaamt is aan de normering voldaan:

$$\int d\mathbf{r} G_D(\mathbf{r}, t) = 1 . \quad (3.2.10)$$

Het tweede moment van de Green-functie geeft informatie over de grootte van de diffusiecoëfficiënt. Immers, men vindt:

$$\int d\mathbf{r} r^2 G_D(\mathbf{r}, t) = 6Dt . \quad (3.2.11)$$

Het tweede moment is dus evenredig met de verlopen tijd. De evenredigheidsconstante wordt bepaald door de diffusiecoëfficiënt. We kunnen schrijven:

$$D = \frac{1}{6t} \int d\mathbf{r} r^2 G_D(\mathbf{r}, t) . \quad (3.2.12)$$

Deze relatie zal in het vervolg een belangrijke rol spelen.

### 3.3 Green-Kubo-relatie

Zoals we reeds in de inleiding tot dit hoofdstuk opmerkten is de diffusie van een stel gemerkte moleculen door een medium op te vatten als de superpositie van onafhankelijke diffusieprocessen door elk der moleculen afzonderlijk, indien de dichtheid van de diffunderende moleculen laag is. We zullen ons in het vervolg van dit hoofdstuk tot het geval van lage dichtheid beperken, en ons concentreren op de diffusie van een enkel gemerkt molecuul door een medium.

Net als bij de Brown-beweging is ook in het geval van moleculaire diffusie de instantane positie van het gemerkte deeltje op te vatten als een stochastische variabele. We kunnen dan vragen naar de kans om het deeltje ten tijde  $t$  aan te treffen in een volume-elementje  $d\mathbf{r}$  ter plekke  $\mathbf{r}$ . Deze kans wordt gegeven door

$$P_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \langle \delta[\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}] \rangle d\mathbf{r} , \quad (3.3.1)$$

met  $\mathbf{r}_d(t)$  de positie van het deeltje ten tijde  $t$ . De middeling vindt plaats over een ensemble dat we later preciezer zullen specificeren. Als het medium uniform is dan hangt het gemiddelde in (3.3.1) niet af van de positie  $\mathbf{r}$ . (Bedenk dat in (3.3.1) sprake is van een *on*conditioneel gemiddelde, er is geen kennis over de positie van het deeltje op eerder tijdstippen.) De kansverdeling  $P_1(\mathbf{r}, t)$  is dan gelijk aan de dichtheid  $n_d$  van het gemerkte deeltje. De dichtheid is voor één deeltje gelijk aan  $1/V$ , met  $V$  het (groot veronderstelde) volume van het totale systeem (medium plus gemerkt deeltje).

Evenzo is de kans om het gemerkte deeltje ten tijde  $t_1$  in  $d\mathbf{r}_1$  ter plekke  $\mathbf{r}_1$  en ten tijde  $t_2$  in  $d\mathbf{r}_2$  ter plekke  $\mathbf{r}_2$  aan te treffen gegeven door

$$P_2(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle \delta[\mathbf{r}_d(t_1) - \mathbf{r}_1] \delta[\mathbf{r}_d(t_2) - \mathbf{r}_2] \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad . \quad (3.3.2)$$

Onder de hierboven genoemde veronderstelling over uniformiteit van het medium is de twee-puntsfunctie  $P_2$  te schrijven als

$$P_2(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = n_d \langle \delta[\mathbf{r}_d(t_1) - \mathbf{r}_d(t_2) - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2] \rangle \quad . \quad (3.3.3)$$

De conditionele waarschijnlijkheidsverdeling volgt uit (3.3.3) na deling door  $n_d$ :

$$P_{1|1}(\mathbf{r}_1 t_1 | \mathbf{r}_2 t_2) = \langle \delta[\mathbf{r}_d(t_1) - \mathbf{r}_d(t_2) - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2] \rangle \quad . \quad (3.3.4)$$

We merken op dat  $P_{1|1}(\mathbf{r}_1 t_1 | \mathbf{r}_2 t_2)$  alleen afhangt van het verschil  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , en wegens isotropie zelfs alleen van de afstand  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Als de eigenschappen van het medium niet in de tijd veranderen (bv. doordat het medium in evenwicht is), dan hangt  $P_{1|1}$  niet apart van  $t_1$  en  $t_2$  af, maar alleen van het verschil  $t_1 - t_2$ . In hoofdstuk 1 zagen we dat deze eigenschap algemeen geldt voor de samengestelde verdelingsfuncties van stationaire stochastische processen. Omdat  $P_{1|1}$  bovendien symmetrisch is onder verwisseling van het eerste en het tweede paar argumenten, volgt dat  $P_{1|1}$  alleen kan afhangen van  $|t_1 - t_2|$ .

We verwachten dat voor grote waarden van  $t$  de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling om een gemerkt deeltje, dat voor  $t = 0$  in de oorsprong was, op het tijdstip  $t$  op een positie  $\mathbf{r}$  aan te treffen wordt bepaald door de wetten van een diffusieproces. Anders gezegd, voor grote  $t$  zal  $P_{1|1}(\mathbf{r}t | \mathbf{0}0)$  de vorm krijgen van de Green-functie  $G_D(\mathbf{r}, t)$  voor de diffusievergelijking, met zekere waarde van  $D$ . Met nadruk wordt hier toegevoegd: voor grote waarden van  $t$ . Bij de analyse van de Brown-beweging in het vorige hoofdstuk zagen we immers reeds, dat voor kleine waarden van  $t$  ingewikkelder vormen voor de  $P_{1|1}$ -functie kunnen optreden.

Een goede manier om te controleren of  $P_{1|1}$  voor grote  $t$  inderdaad de vorm krijgt, die bij een diffusieproces hoort, is om te kijken naar het gedrag van het tweede moment van  $P_{1|1}$ . Als voor grote  $t$  de kans op een bepaalde positie voor het gemerkte deeltje door diffusie wordt bepaald dan moet de uitdrukking

$$\int d\mathbf{r} r^2 P_{1|1}(\mathbf{r}t | \mathbf{0}0) \quad , \quad (3.3.5)$$

voor grote  $t$  lineair worden in  $t$ . De diffusiecoëfficiënt die het diffusieproces bepaalt wordt dan gegeven door

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int d\mathbf{r} r^2 P_{1|1}(\mathbf{r}t | \mathbf{0}0) \quad , \quad (3.3.6)$$

mits de limiet bestaat. Invullen van (3.3.4) geeft:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]^2 \rangle \quad , \quad (3.3.7)$$

opnieuw onder de veronderstelling dat de limiet bestaat.

Een andere vorm voor  $D$  wordt verkregen door het rechterlid van (3.3.7) uit te drukken in een dubbelintegraal over de snelheid van het gemerkte deeltje:

$$\langle [\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}_d(t') \cdot \mathbf{v}_d(t'') \rangle \quad , \quad (3.3.8)$$

met  $\mathbf{v}_d(t)$  de snelheid van het gemerkte deeltje ten tijde  $t$ . Het gemiddelde rechts hangt alleen af van het verschil  $t' - t''$ . We kunnen daarom de dubbelintegraal terugbrengen tot een enkele integraal (introduceer eerst in plaats van  $t'$  de nieuwe variabele  $\tau = t' - t''$  en voer dan de integraal over  $t''$  uit). Het resultaat is:

$$\langle [\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]^2 \rangle = 2t \int_0^t d\tau \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle \mathbf{v}_d(\tau) \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle \quad . \quad (3.3.9)$$

Na substitutie in (3.3.7) komt er:

$$D = \frac{1}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t d\tau \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle \mathbf{v}_d(\tau) \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle \quad , \quad (3.3.10)$$

ofwel

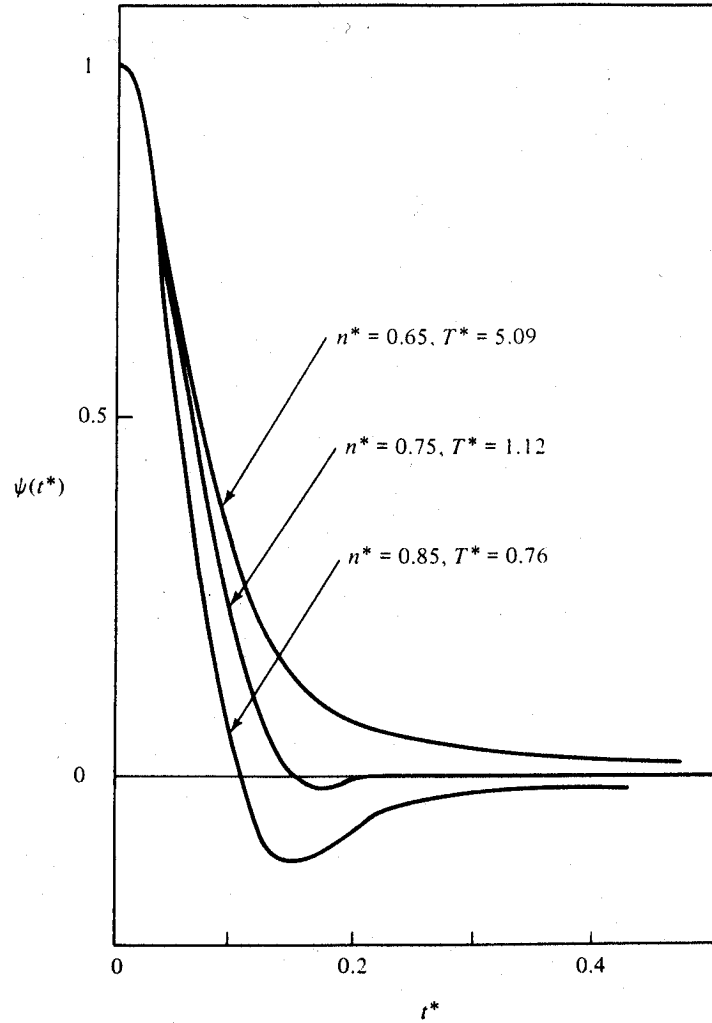
$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{v}_d(\tau) \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle \quad , \quad (3.3.11)$$

als de limiet bestaat. We zien dat de diffusiecoëfficiënt kan worden gevonden uit de integraal over alle  $t > 0$  van de *autocorrelatiefunctie voor de snelheid* van het gemerkte deeltje. (Het gemiddelde  $\langle \mathbf{v}_d(t) \rangle$  van de snelheid is 0 op symmetriegronden, zodat de hier optredende grootheid inderdaad een autocorrelatiefunctie is volgens (1.3.6).) Om te benadrukken dat de correlatiefunctie grootheden op verschillende tijden verbindt, spreekt men vaak van een *tijdcorrelatiefunctie* en laat men het voorvoegsel *auto* gemakshalve weg.

Het hier gevonden verband tussen de diffusiecoëfficiënt en een integraal over een tijdcorrelatiefunctie is een voorbeeld van een *Green-Kubo-relatie*. Algemeen geeft een Green-Kubo-relatie een verband tussen een transportgrootheid en een integraal over een tijdcorrelatiefunctie. Later zullen we zien dat er ook Green-Kubo-relaties bestaan voor andere transportgrootheden, zoals de viscositeit en de warmtegeleiding.

Het optreden van tijdcorrelatiefuncties in de Green-Kubo-relaties is geen toevalig incident. Het is gebleken dat de studie van tijdsafhankelijke correlaties zeer nuttig is om het gedrag van systemen buiten evenwicht te begrijpen. Men kan stellen dat tijdcorrelatiefuncties in de niet-evenwichts statistische mechanica net zo'n centrale rol spelen als partitiefuncties in de evenwichtstheorie. Ze doen niet voor elkaar onder in belang, maar ook niet in graad van gecompliceerdheid: tijdcorrelatiefuncties zijn net als partitiefuncties moeilijk exact te berekenen voor niet-triviale systemen.

Veel informatie over de snelheidsautocorrelatiefunctie is verkregen met behulp van computersimulaties. Zowel Monte-Carlo- als moleculaire dynamica-technieken



Figuur 3.1: De genormeerde snelheidsautocorrelatiefunctie voor een Lennard-Jones systeem bij verschillende gereduceerde dichtheden en temperaturen

zijn gebruikt om de correlatiefunctie te bepalen voor systemen van enkele honderden tot enkele duizenden deeltjes. Als wisselwerkingspotentiaal wordt veelal één van de bekende modelpotentialen gekozen, zoals bij voorbeeld de harde-bollen-potentiaal of de Lennard-Jones-potentiaal. In figuur 3.1 zijn enkele resultaten van zo'n simulatie voor een Lennard-Jones-systeem gegeven. Voor verschillende gereduceerde dichtheden  $n^* = n\sigma^3$  en gereduceerde temperaturen  $T^* = k_B T/\varepsilon$  (met  $\sigma$  en  $\varepsilon$  de parameters van de Lennard-Jones-potentiaal) is de genormeerde snelheidsautocorrelatiefunctie

$$\psi(\tau) \equiv \frac{m}{3k_B T} \langle \mathbf{v}_d(\tau) \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle \quad (3.3.12)$$

weergegeven. De tijdschaal is dimensieloos gemaakt door een gereduceerde tijd  $t^*$  in te voeren met de definitie  $t^* = (\varepsilon/m)^{1/2} \tau/\sigma$ .

### 3.4 Gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt

In het voorafgaande schreven we de diffusiecoëfficiënt als een integraal over een tijdcorrelatiefunctie. Die integraal kan worden opgevat als een eenzijdige Fourier-integraal van de tijdcorrelatiefunctie voor frequentie nul. Men kan zich afvragen of er algemener ook iets te zeggen is over de eenzijdige Fourier-integraal voor eindige frequenties. Het beantwoorden van die vraag zal leiden tot de introductie van een frequentie- en golfgetal-afhankelijke diffusiecoëfficiënt, die meestal de *gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt* wordt genoemd.

We beschouwen opnieuw de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling (3.3.4). Wegens de analogie met de Green-functie  $G_D$  zullen we  $P_{1|1}(\mathbf{r}t|\mathbf{00})$  in het vervolg noteren als  $G(\mathbf{r}, t)$  (de index  $D$  gebruiken we niet, zodat we  $G$  kunnen blijven onderscheiden van de macroscopische Green-functie van de diffusievergelijking, die is gegeven in (3.2.9)). We bezien dus de functie

$$G(\mathbf{r}, t) = \langle \delta[\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0) - \mathbf{r}] \rangle \quad . \quad (3.4.1)$$

We merken op dat  $G(\mathbf{r}, t)$  in feite alleen afhangt van  $r = |\mathbf{r}|$ , op grond van de isotropie van het systeem. (Er is immers geen voorkeursrichting aan te wijzen). Neem nu de ruimtelijke Fourier-getransformeerde:

$$G(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) = \left\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]} \right\rangle \quad . \quad (3.4.2)$$

Natuurlijk hangt  $G(\mathbf{k}, t)$  alleen af van  $k = |\mathbf{k}|$ , en niet van de richting van de golfvector.

Voorts nemen we ook de eenzijdige Fourier-getransformeerde met betrekking tot de tijd:

$$G(\mathbf{k}, z) = \int_0^\infty dt e^{izt} G(\mathbf{k}, t) = \int_0^\infty dt e^{izt} \left\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]} \right\rangle \quad . \quad (3.4.3)$$

De eenzijdige Fourier-getransformeerde bestaat voor alle reële  $z$ , als  $G(\mathbf{k}, t)$  voldoende snel afvalt voor  $t \rightarrow \infty$ . (Dit is een redelijke veronderstelling, althans voor  $k \neq 0$ .) Bovendien is analytische voortzetting mogelijk in het bovenhalfvlak van  $z$  (dus voor  $\Im m z > 0$ ) zonder dat singulariteiten zullen worden ontmoet. Een poging tot voortzetting in het benedenhalfvlak zal wèl door het optreden van singulariteiten worden gehinderd. Eenzelfde analytisch gedrag voor complexe  $z$  wordt ook vertoond door de Green-functie  $G_D(\mathbf{k}, z)$  die immers wordt gegeven door de uitdrukking

$$G_D(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + ik^2 D} \quad , \quad (3.4.4)$$

zoals volgt uit (3.2.9).

We werken nu  $G(\mathbf{k}, z)$  nader uit. Door partiële integratie vinden we:

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z} + \frac{1}{z} \int_0^\infty dt e^{izt} \left\langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_d(t) e^{-i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]} \right\rangle \quad . \quad (3.4.5)$$

We gebruiken nu tijdtranslatie-invariantie om binnen het gemiddelde de tijdvariabelen te transformeren volgens  $t \rightarrow 0$  en  $0 \rightarrow -t$ . Een tweede partiële integratie geeft dan

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z} + \frac{1}{z^2} \int_0^\infty dt e^{izt} \langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_d(t) \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_d(0) e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]} \rangle, \quad (3.4.6)$$

waar we gebruikten dat  $\langle \mathbf{v}_d(t) \rangle = 0$  wegens isotropie. We kunnen dit resultaat in een suggestieve vorm schrijven door de functies  $C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$  te introduceren volgens:

$$C(\mathbf{k}, z) = \int_0^\infty dt e^{izt} \langle [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_d(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d(t)}] [\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_d(0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d(0)}] \rangle, \quad (3.4.7)$$

met  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$  een eenheidsvector in de richting van  $\mathbf{k}$ , en

$$D(\mathbf{k}, z) = \frac{zC(\mathbf{k}, z)}{z - ik^2C(\mathbf{k}, z)}. \quad (3.4.8)$$

Er komt dan allereerst:

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z} + \frac{k^2}{z^2} C(\mathbf{k}, z), \quad (3.4.9)$$

en vervolgens

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + ik^2D(\mathbf{k}, z)}. \quad (3.4.10)$$

Alle hier ingevoerde functies, nl.  $G(\mathbf{k}, z)$ ,  $C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$ , hangen in feite alleen af van het golfgetal  $k$ , en niet van de oriëntatie van de golfvector  $\mathbf{k}$ . (Ga dit in het bijzonder na voor (3.4.7).)

De in (3.4.10) gevonden vorm voor  $G(\mathbf{k}, z)$  is zeer analoog aan de eerder gevonden vorm voor  $G_D(\mathbf{k}, z)$ . Daar trad een diffusiecoëfficiënt  $D$  in de noemer op, hier in plaats daarvan de functie  $D(\mathbf{k}, z)$ . Om die reden heet  $D(\mathbf{k}, z)$  de *gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt*. (In feite is het woord constante misleidend, want  $D(\mathbf{k}, z)$  is een functie van de hoekfrequentie  $z$  en het golfgetal  $k$ .)

Meer inzicht in de betekenis van  $D(\mathbf{k}, z)$  ontstaat door de vergelijking (3.4.10) terug te transformeren naar functies van ruimte en tijd. De inverse Fourier-transformatie naar de tijd levert

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{k}, t) + k^2 \int_0^t dt' D(\mathbf{k}, t - t') G(\mathbf{k}, t') = 0, \quad (3.4.11)$$

daar  $G(\mathbf{k}, t = 0) = 1$ , zoals volgt uit (3.4.2). Inverse Fourier-transformatie naar de ruimte geeft vervolgens:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, t) - \Delta \int_0^t d\mathbf{r}' \int_0^t dt' D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') G(\mathbf{r}', t') = 0. \quad (3.4.12)$$

De functie  $D(\mathbf{r}, t)$  is de integraalkern in een integro-differentiaalvergelijking voor  $G(\mathbf{r}, t)$ . Omdat de integraalkern onder meer de waarden van  $G(\mathbf{r}, t)$  op eerdere tijdstippen in rekening brengt, noemt men  $D(\mathbf{r}, t)$  vaak de bij  $G(\mathbf{r}, t)$  behorende *geheugenkern*.



Vanwege het optreden van geheugeneffecten in de evolutie van  $G(\mathbf{r}, t)$  zegt men wel dat de evolutie een non-Markov karakter heeft. Het verloop van de geheugenkern  $D(\mathbf{r}, t)$  als functie van de tijd bepaalt hoe ver het geheugen terug reikt in de tijd. Als het systeem kort van geheugen is dan valt  $D(\mathbf{r}, t)$  snel naar 0 af als  $t$  groter wordt. Als de tijdschaal voor dit verval van  $D(\mathbf{r}, t)$  veel korter is dan de tijdschaal waarop  $G(\mathbf{r}, t)$  zelf aanzienlijk in de tijd varieert, dan spelen de geheugeneffecten nauwelijks een rol voor de evolutie van  $G(\mathbf{r}, t)$ . De evolutie heeft dan (in goede benadering) een Markov-karakter. Formeel zien we dit door te bedenken dat in dat geval  $t'$  gelijk aan  $t$  kan worden genomen in de binnen de integraal optredende functie  $G(\mathbf{r}', t')$ . Dan kan die functie buiten de integraal over  $t'$  gehaald worden. Vervolgens kan de integraal over  $t'' = t - t'$  bij benadering uitgestrekt worden tot  $\infty$ , althans als  $t$  niet al te klein is. De integratie levert dan een nog slechts van  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  afhankelijke functie op:

$$\int_0^\infty dt' D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t') = D(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (3.4.13)$$

Uit (3.4.12) ontstaat dan:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, t) - \Delta \int d\mathbf{r}' D(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G(\mathbf{r}', t) = 0 \quad . \quad (3.4.14)$$

Dit is een niet-locale versie van de diffusievergelijking. De diffusievergelijking ontstaat als de functie  $D(\mathbf{r})$  de vorm krijgt van een constante maal een delta-functie, dus  $D\delta(\mathbf{r})$ .

De functies  $C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$  zijn, net als  $G(\mathbf{k}, z)$ , analytisch in het complexe bovenhalfvlak van  $z$ . Ook op de reële as zijn de functies analytisch, althans voor  $k \neq 0$ . Voor  $k = 0$  is de situatie subtieler, omdat dan singulier gedrag bij  $z = 0$  kan worden verwacht. Veronderstel nu eens dat  $D(\mathbf{k}, z)$  eindig blijft voor *alle* waarden van  $k$ , als  $z$  via de imaginaire as naar 0 gaat. (We zullen dit noteren als  $z \downarrow i0$ .) Dan volgt dat ook  $C(\mathbf{k}, z)$  eindig blijft voor  $z \downarrow i0$ , voor alle  $k$ . Echter,  $G(\mathbf{k}, z)$  is dan voor  $k = 0$  eenvoudig gelijk aan  $1/z$  en dus divergent als  $z \downarrow i0$ .

We bezien nu de limiet van  $D(\mathbf{k}, z)$  voor  $k \rightarrow 0$  en  $z \downarrow i0$ , en wel door eerst  $k$  naar 0 te laten gaan en dan  $z$  naar  $i0$ . Noem de limietwaarde  $D$ . Uit de inverse van (3.4.8):

$$C(\mathbf{k}, z) = \frac{zD(\mathbf{k}, z)}{z + ik^2D(\mathbf{k}, z)} \quad (3.4.15)$$

volgt dat geldt:

$$\lim_{z \downarrow i0} \lim_{k \rightarrow 0} C(\mathbf{k}, z) = D \quad . \quad (3.4.16)$$

Merk op dat verwisseling van de limieten niet is toegestaan, omdat dan het resultaat 0 zou zijn:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \lim_{z \downarrow i0} C(\mathbf{k}, z) = 0 \quad . \quad (3.4.17)$$

Vul nu in het linkerlid van (3.4.16) de uitdrukking (3.4.7) voor  $C(\mathbf{k}, z)$  in, voer dan eerst de limiet  $k \rightarrow 0$  uit door substitutie van  $k = 0$  binnen het gemiddelde (daarbij  $\hat{\mathbf{k}}$  vasthoudend), en vervolgens de limiet van  $z \downarrow i0$  door in de exponent  $z = 0$  te

stellen (aannemend dat dit geoorloofde operaties zijn!). Het linkerlid van (3.4.16) wordt dan:

$$\lim_{z \downarrow i0} \lim_{k \rightarrow 0} C(\mathbf{k}, z) = \int_0^\infty dt \langle \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_d(t) \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle . \quad (3.4.18)$$

Wegens de isotropie van het systeem kunnen we nu het gemiddelde vervangen door  $\frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_d(t) \cdot \mathbf{v}_d(0) \rangle$ . Aldus zien we door gelijkstellen van de rechterleden van (3.4.16) en (3.4.18) de Green-Kubo-uitdrukking van (3.3.11) terugkeren, m.a.w. de limiet  $D$  van de gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt  $D(\mathbf{k}, z)$  voor kleine  $k$  en  $z$  voldoet aan de Green-Kubo-relatie.

We kunnen ook de vorm van  $G(\mathbf{k}, z)$  preciezer analyseren voor kleine waarden van  $k$ . Immers, uit (3.4.10) volgt voor kleine  $k$ :

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z} + \frac{k^2}{z^2} D(\mathbf{0}, z) , \quad (3.4.19)$$

tot in tweede orde in  $k$ . Daaruit volgt door nemen van de Laplace met betrekking tot  $\mathbf{k}$ :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Delta_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, z) = \frac{6D(\mathbf{0}, z)}{z^2} , \quad (3.4.20)$$

zodat deze uitdrukking divergent is voor  $z \downarrow i0$ . Nu bewijst men eenvoudig (ga dit na!) dat een functie  $f(t)$  die voor grote  $t$  gegeven is door  $at$ , met constante  $a$ , een eenzijdige Fourier-getransformeerde  $f(z)$  heeft die zich voor  $z \downarrow i0$  gedraagt als  $-a/z^2$ . Algemeen is er een direct verband te leggen tussen een singulier gedrag van  $f(z)$  in de oorsprong (bv. evenredig met  $z^{-p}$ ) en het gedrag van  $f(t)$  voor grote  $t$  (evenredig met  $t^{p-1}$ ). Uit (3.4.20) volgt daarom:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Delta_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, t) \simeq -6Dt , \quad (3.4.21)$$

voor grote  $t$ . Nu is het linkerlid gelijk aan

$$- \langle [\mathbf{r}_d(t) - \mathbf{r}_d(0)]^2 \rangle , \quad (3.4.22)$$

zoals volgt uit (3.4.2). De uitspraak (3.4.21) is dus equivalent met (3.3.7).

Alle resultaten van de vorige paragraaf zijn nu opnieuw gevonden. Het aardige van de beschouwing in deze paragraaf is dat het niet nodig was een expliciete veronderstelling over het diffusiekarakter van de beweging van het gemerkte deeltje voor grote tijden te maken. In plaats daarvan (en blijkbaar daarmee equivalent) kwamen veronderstellingen over het analytisch gedrag van functies van de frequentie  $z$  in de buurt van  $z = 0$ .

### 3.5 Projectie-operatoren

De resultaten van de vorige paragraaf kunnen ook nog langs een andere weg worden afgeleid, namelijk door gebruik te maken van het projectie-operator-formalisme van Mori en Zwanzig. Het voordeel van die formulering is dat er op die manier een beter inzicht ontstaat in de onderlinge relatie van de drie functies  $G(\mathbf{k}, z)$ ,  $C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$ .

We gaan opnieuw uit van een gemerkt deeltje dat beweegt in een medium. We nemen aan dat het totale systeem van deeltje en medium in evenwicht is. Daarom gaan we het systeem op een soortgelijke manier beschrijven als gebruikelijk is in de statistische mechanica voor systemen in evenwicht, namelijk door gebruik te maken van de faseruimte. We veronderstellen dat het systeem zich bevindt in een (groot) volume  $V$ . Het medium bestaat uit  $N$  moleculen (voor de eenvoud één-atomig gekozen) beschreven door positievectoren  $\mathbf{r}_i$  en impulsvectoren  $\mathbf{p}_i$ , met  $i = 1, \dots, N$ . Het gemerkte deeltje heeft positie  $\mathbf{r}_d$  en impuls  $\mathbf{p}_d$ . De Hamiltoniaan van het totale systeem van  $N + 1$  deeltjes luidt

$$H(\mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{p_d^2}{2m_d} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}_d) \quad , \quad (3.5.1)$$

waar  $\mathbf{r}^N$  en  $\mathbf{p}^N$  afkortingen zijn voor de complete collecties van alle positievectoren en impulsvectoren van de moleculen uit het medium. De faseruimte telt  $6(N + 1)$  dimensies.

Een willekeurige fasefunctie  $f = f(\mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  ontwikkelt zich in de tijd doordat alle plaatsen en impulsen in de tijd evolueren volgens de Hamilton-vergelijkingen. Uit die vergelijkingen volgt direct dat men heeft:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_d} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_d} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_d} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_d} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \equiv -\{H, f\} \quad , \quad (3.5.2)$$

met  $\{H, f\}$  de Poisson-haak. We definiëren nu de Liouville-operator  $\mathcal{L}$  door te schrijven

$$\mathcal{L}f \equiv i\{H, f\} \quad . \quad (3.5.3)$$

De Liouville-operator maakt dus van een fasefunctie  $f$  een andere fasefunctie; het is een lineaire operator in de faseruimte. Formeel kan men nu de evolutie van een functie  $f$  in de tijd beschrijven door

$$f[\mathbf{r}_d(t), \mathbf{p}_d(t), \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] = e^{i\mathcal{L}t} f[\mathbf{r}_d(0), \mathbf{p}_d(0), \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)] \quad . \quad (3.5.4)$$

We zijn nu in het bijzonder geïnteresseerd in locale grootheden  $f$  die niet alleen van de fasevariabelen afhangen, maar bovendien van een waarnemerspositie  $\mathbf{r}$ , dus  $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ . Ter vereenvoudiging van het formalisme kijken we naar die functies in Fourier-taal, dus naar functies  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ . Voorbeelden van zulke functies zijn  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d}$  en  $\mathbf{v}_d e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d}$  (met  $\mathbf{v}_d = \mathbf{p}_d/m_d$ ) die in de vorige paragraaf voorkwamen. Hun tijdsontwikkeling wordt inderdaad gegeven door (3.5.4). In het vervolg van deze paragraaf zullen we met  $f$  steeds zo'n Fourier-getransformeerde functie bedoelen.

De Liouville-operator werkt op functies  $f$  die in de faseruimte zijn gedefinieerd. De collectie van alle functies  $f$  (met zekere eigenschappen van integreerbaarheid e.d.) kan tot een Hilbert-ruimte worden gesmeed door een inproduct te definiëren. Dit gebeurt door te schrijven:

$$\langle f|g \rangle \equiv V^{-1} \langle f^*g \rangle \quad , \quad (3.5.5)$$

waar in het rechterlid een gemiddelde in het kanoniek ensemble bij temperatuur  $T$  wordt bedoeld. Expliciet geldt dus:

$$\begin{aligned} \langle f|g\rangle &= V^{-1} Z_{\text{kan}}^{-1} \int_{\Gamma} d\mathbf{r}_d d\mathbf{p}_d d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \times \\ &\times g(\mathbf{k}, \mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) e^{-\beta H(\mathbf{r}_d, \mathbf{p}_d, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} . \end{aligned} \quad (3.5.6)$$

Men ziet gemakkelijk in dat onder het inproduct (3.5.5) de operator  $\mathcal{L}$  hermitisch is. Immers, er geldt:

$$\langle f|\mathcal{L}|g\rangle = iV^{-1} \langle f^* \{H, g\} \rangle = -iV^{-1} \langle \{H, f^*\} g \rangle = \langle g|\mathcal{L}|f\rangle^* , \quad (3.5.7)$$

waar we een partiële integratie uitvoerden en gebruikten dat  $\{H, \exp(-\beta H)\} = 0$ .

We bezien nu opnieuw de functie  $G(\mathbf{k}, t)$  gedefinieerd in (3.4.2). In de nieuwe notatie kunnen we schrijven:

$$G(\mathbf{k}, t) = \langle n_d(\mathbf{k}) | e^{i\mathcal{L}t} | n_d(\mathbf{k}) \rangle , \quad (3.5.8)$$

met  $n_d(\mathbf{k}) = \sqrt{V} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_d}$  de Fourier-getransformeerde van de (microscopische) dichtheid van het gemerkte deeltje (afgezien van een triviale voorfactor). Na eenzijdig Fourier-transformeren naar de tijd vinden we

$$G(\mathbf{k}, z) = i \langle n_d(\mathbf{k}) | \frac{1}{z + \mathcal{L}} | n_d(\mathbf{k}) \rangle . \quad (3.5.9)$$

Omdat geldt

$$\frac{1}{z + \mathcal{L}} = \frac{1}{z} \left[ 1 - \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{L} \right] , \quad (3.5.10)$$

kunnen we (3.5.9) schrijven als

$$zG(\mathbf{k}, z) + i \langle n_d(\mathbf{k}) | \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle = i . \quad (3.5.11)$$

We voeren nu een operator  $\mathcal{P}$  in die is gedefinieerd als

$$\mathcal{P}|f\rangle = |n_d(\mathbf{k})\rangle \langle n_d(\mathbf{k})|f\rangle = |e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_d}\rangle \langle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_d} f \rangle . \quad (3.5.12)$$

Duidelijk is dat geldt  $\mathcal{P}^2|f\rangle = \mathcal{P}|f\rangle$ . Bovendien is  $\mathcal{P}$  hermitisch (ga dit na). Blijkbaar is  $\mathcal{P}$  een projectie-operator, die een willekeurige functie projecteert op de Fourier-getransformeerde deeltjesdichtheid  $|n_d(\mathbf{k})\rangle$ . Formeel kunnen we schrijven:

$$\mathcal{P} = |n_d(\mathbf{k})\rangle \langle n_d(\mathbf{k})| . \quad (3.5.13)$$

Naast  $\mathcal{P}$  voeren we ook de projectie-operator op het complement in door  $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ .

Schrijf nu de Liouville-operator als een som van vier operatoren:

$$\mathcal{L} = \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P} + \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P} + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q} . \quad (3.5.14)$$

Nu geldt:

$$\mathcal{P}\mathcal{L}|n_d(\mathbf{k})\rangle = |n_d(\mathbf{k})\rangle \langle n_d(\mathbf{k})|\mathcal{L}|n_d(\mathbf{k})\rangle . \quad (3.5.15)$$

Het matrix-element kan worden uitgewerkt door gebruik te maken van de relatie:

$$\mathcal{L}|n_d(\mathbf{k})\rangle = -\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} |n_d(\mathbf{k})\rangle \quad . \quad (3.5.16)$$

We vinden dan

$$\langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle = -\mathbf{k} \cdot \left\langle \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} \right\rangle = 0 \quad , \quad (3.5.17)$$

waar we in de laatste overgang de isotropie van de Maxwell-Boltzmann-verdeling gebruikten. Blijkbaar volgt dus

$$\mathcal{P}\mathcal{L}|n_d(\mathbf{k})\rangle = 0 \quad . \quad (3.5.18)$$

Een direct gevolg hiervan is dat  $\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}|f\rangle$  gelijk is aan 0 voor alle  $|f\rangle$ , zodat geldt  $\mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P} = 0$ . Uit (3.5.14) volgt nu

$$z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q} = z + \mathcal{L} - \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P} - \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \quad , \quad (3.5.19)$$

en dus door vermenigvuldiging met de inverses van  $z + \mathcal{L}$  en  $z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}$ :

$$\frac{1}{z + \mathcal{L}} = \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} - \frac{1}{z + \mathcal{L}} (\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P} + \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q}) \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \quad . \quad (3.5.20)$$

Door dit aan de voorkant te vermenigvuldigen met  $\mathcal{P}$  en aan de achterzijde met  $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1$  bewijzen we hieruit tenslotte de identiteit

$$\mathcal{P} \frac{1}{z + \mathcal{L}} = \mathcal{P} \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P} - \mathcal{P} \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q} \quad . \quad (3.5.21)$$

We gaan de zojuist gevonden identiteit nu gebruiken in de tweede term van (3.5.11). Allereerst merken we op dat we daarin  $(z + \mathcal{L})^{-1}$  kunnen vervangen door  $\mathcal{P}(z + \mathcal{L})^{-1}$ , wegens de hermiticiteit van  $\mathcal{P}$ . Na substitutie van (3.5.21) zien we met behulp van (3.5.18) dat de eerste term uit het rechterlid van (3.5.21) wegvalt. We vinden dan:

$$zG(\mathbf{k}, z) - i \langle n_d(\mathbf{k}) | \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle = i \quad . \quad (3.5.22)$$

Als we nu de definitie (3.5.13) gebruiken dan zien we dat in de tweede term opnieuw  $G(\mathbf{k}, z)$  in de vorm (3.5.9) verschijnt. Na hergroeperen van de termen hebben we gevonden:

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z - \langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L}\mathcal{Q}(z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q})^{-1} \mathcal{Q}\mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle} \quad . \quad (3.5.23)$$

Omdat  $\mathcal{L}|n_d(\mathbf{k})\rangle$  evenredig is met  $k$  kunnen we in de noemer een factor  $k^2$  afsplitsen. We schrijven daarom

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + ik^2 D(\mathbf{k}, z)} \quad , \quad (3.5.24)$$

met de afkorting

$$D(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{k^2} \langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (3.5.25)$$

Vergelijking van (3.5.24) met (3.4.10) toont dat we een nieuwe uitdrukking voor de gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt hebben gevonden. Een iets geschiktere vorm van  $D(\mathbf{k}, z)$  volgt door gebruik van (3.5.16). We vinden dan:

$$D(\mathbf{k}, z) = i \langle \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q} | \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} n_d(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (3.5.26)$$

De hier gevonden vormen voor  $D(\mathbf{k}, z)$  zijn statistische uitdrukkingen, die analoog zijn aan die welke kunnen worden opgeschreven voor de in de vorige paragraaf gedefinieerde functie  $C(\mathbf{k}, z)$ . Immers, uit (3.4.7) volgt met gebruik van het formalisme van deze paragraaf (in het bijzonder (3.5.16)):

$$C(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{k^2} \langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (3.5.27)$$

Een met (3.5.26) vergelijkbare vorm luidt:

$$C(\mathbf{k}, z) = i \langle \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} n_d(\mathbf{k}) | \frac{1}{z + \mathcal{L}} | \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} n_d(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (3.5.28)$$

Een directe relatie tussen  $D$  en  $C$  volgt door (3.5.20) te gebruiken in (3.5.27). We vinden dan

$$C(\mathbf{k}, z) = D(\mathbf{k}, z) - \frac{i}{k^2} \langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} | n_d(\mathbf{k}) \rangle \quad , \quad (3.5.29)$$

waar we (3.5.18) gebruikten. Uitwerken van de projectie-operator geeft

$$C(\mathbf{k}, z) = D(\mathbf{k}, z) \left[ 1 - \langle n_d(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \frac{1}{z + \mathcal{L}} | n_d(\mathbf{k}) \rangle \right] \quad . \quad (3.5.30)$$

Met gebruik van (3.5.10) en (3.5.17) vinden we hieruit

$$C(\mathbf{k}, z) = D(\mathbf{k}, z) \left[ 1 - i \frac{k^2}{z} C(\mathbf{k}, z) \right] \quad . \quad (3.5.31)$$

Dit is equivalent met (3.4.8) of (3.4.15).

We hebben hierboven gezien dat het projectie-operator-formalisme ons in staat heeft gesteld om een aantal resultaten uit de vorige paragraaf opnieuw af te leiden. De hier gevolgde methode heeft een paar voordelen. Allereerst is het eenvoudiger om de manipulaties met projectie-operatoren te generaliseren tot ingewikkelder gevallen, zoals we later zullen zien. Bovendien kunnen we met de hier gevonden resultaten een beter inzicht krijgen in de eigenschappen van de functies  $C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$ . Door vergelijken van (3.5.25) (of (3.5.26)) met (3.5.27) (of (3.5.28)) zien we dat  $D(\mathbf{k}, z)$  zich onderscheidt van  $C(\mathbf{k}, z)$  (en trouwens ook van  $G(\mathbf{k}, z)$ ) door het optreden van de geprojecteerde Liouville-operator  $\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}$ . Het belang daarvan wordt duidelijk als we kijken naar de limiet  $z \downarrow i0$  en  $k \rightarrow 0$ , eerst in  $C(\mathbf{k}, z)$  en daarna in  $D(\mathbf{k}, z)$ .

Als we  $z \downarrow i0$  nemen in (3.5.27), daarbij  $\mathbf{k} \neq 0$  houdend, dan valt de inverse  $\mathcal{L}^{-1}$  weg tegen één der operatoren  $\mathcal{L}$  in de teller. Het resultaat is 0, zoals volgt uit (3.5.17). Achteraf ook  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  nemen verandert niets aan dat resultaat, zodat we (3.4.17) hebben bewezen. Omgekeerd, als we eerst  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  nemen in  $C(\mathbf{k}, z)$ ,

dan zijn we gedwongen (3.5.28) te gebruiken. Als we daarin  $z \downarrow i0$  nemen, dan valt de inverse  $\mathcal{L}^{-1}$  niet zonder meer weg. Blijkbaar is de limietwaarde van  $C(\mathbf{k}, z)$  afhankelijk van de volgorde waarin we  $\mathbf{k}$  en  $z$  naar 0 laten gaan. Een soortgelijke redenering gaat niet op voor  $D(\mathbf{k}, z)$ , zoals gegeven door (3.5.25) of (3.5.26). Als we eerst  $z \downarrow i0$  nemen, dan valt de inverse  $\mathcal{QLQ}$  niet weg tegen een operator in de teller. De projectie-operatoren “zitten in de weg”, en “beschermen”  $D(\mathbf{k}, z)$  tegen het pathologisch limietgedrag dat we voor  $C(\mathbf{k}, z)$  vonden.

### 3.6 Lineaire responstheorie

In het voorafgaande hebben we gekeken naar de diffusie van gemerkte deeltjes door een gas of vloeistof. Een fysisch verschijnsel waarbij deze diffusie een belangrijke rol speelt is de elektrische geleiding van een geïoniseerd gas (of een geïoniseerde vloeistof), waarbij een elektrische stroom ontstaat na aanleggen van een elektrisch veld. Op microscopisch niveau wordt de elektrische stroom veroorzaakt door de beweging van geladen deeltjes in de richting van het veld. Als er weinig ladingsdragers aanwezig zijn temidden van een groot aantal neutrale moleculen (zwakke ionisatie) dan wordt hun beweging bepaald door diffusie. Er moet dan ook een verband bestaan tussen het elektrische geleidingsvermogen en de diffusieconstante.

Het optreden van een elektrische stroom kan worden gezien als de respons onder invloed van een uitwendige verstoring (het elektrische veld). Als de verstoring klein is (zwak veld) dan kan worden verwacht dat de respons lineair evenredig is met de verstoring. De theorie die deze respons beschrijft heet dan ook *lineaire responstheorie*. We zullen hieronder zien dat de lineaire responstheorie inderdaad leidt tot een eenvoudig verband tussen geleidingsvermogen en diffusieconstante.

We bezien opnieuw het geval van een enkel gemerkt deeltje in een medium. Het deeltje is geladen, met lading  $e$ . Aanvankelijk is er geen elektrisch veld. Het systeem van medium en geladen deeltje wordt verondersteld in evenwicht te zijn, bij een temperatuur  $T$ . Macroscopische grootheden kunnen dan worden berekend met behulp van het kanoniek ensemble. Het geladen deeltje voert een ‘random’ beweging uit door het medium. De resulterende elektrische stroom  $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$  wordt gegeven door het gemiddelde:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = e \left\langle \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}) \right\rangle . \quad (3.6.1)$$

Men ziet direct dat dit gemiddelde 0 is (gebruik de isotropie van de Maxwell-Boltzmann-verdeling), zoals natuurlijk a priori duidelijk was.

Op  $t = 0$  wordt een klein elektrisch veld  $\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, t)$  ingeschakeld. (Voor  $t < 0$  geldt dus  $\mathbf{E}_e = 0$ .) De tijdsafhankelijkheid is langzaam, zodat we de ‘quasi-statische’ benadering kunnen gebruiken. Het veld wordt dan beschreven door een langzaam veranderlijke scalaire potentiaal  $\varphi_e(\mathbf{r}, t)$  zodanig dat  $\mathbf{E}_e = -\nabla\varphi_e$  en  $\varphi_e = 0$  voor  $t < 0$ .

De tijdontwikkeling van het systeem volgt uit de Hamilton-vergelijkingen. Voor  $t < 0$  is de Hamiltoniaan gegeven door (3.5.1). We noteren deze Hamiltoniaan als  $H_0$  in het vervolg. Voor  $t > 0$  bevat de Hamiltoniaan een extra term:

$$H = H_0 + \delta H \quad , \quad (3.6.2)$$

met

$$\delta H(\mathbf{r}_d, t) = e\varphi_e(\mathbf{r}_d, t) \quad , \quad (3.6.3)$$

Voor  $t > 0$  is de gemiddelde elektrische stroom niet langer nul. De reden is dat het systeem niet langer in evenwicht is en niet langer kan worden beschreven door het kanoniek ensemble met fasedichtheid  $\rho_0 \equiv Z^{-1} \exp(-\beta H_0)$ . In plaats daarvan moet een tijdafhankelijke fasedichtheid  $\rho(t)$  worden gebruikt bij de middeling. Deze volgt door te bedenken dat de evolutie van de leden van het ensemble (dus van elk der punten in de wolk van fasepunten, die het ensemble van systemen representeert) voor  $t > 0$  wordt bepaald door  $H$  in plaats van  $H_0$ . Als gevolg daarvan zal de fasedichtheid  $\rho$  voor  $t > 0$  de vorm hebben:

$$\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t) \quad . \quad (3.6.4)$$

Voor  $t = 0$  is blijkbaar  $\delta\rho(t) = 0$ .

In het algemeen is eenvoudig af te leiden hoe de fasedichtheid van een ensemble van systemen evolueert als de Hamiltoniaan bekend is en wel als volgt. Omdat we uit de Hamilton-vergelijkingen de complete set van tijdafgeleiden van plaatsen en impulsen kennen en we bovendien weten dat geen der fasepunten verloren kan gaan kunnen we een continuïteitsvergelijking voor de fasedichtheid opschrijven. Deze heeft voor een systeem van  $N$  deeltjes de volgende vorm:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (\dot{\mathbf{r}}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (\dot{\mathbf{p}}_i \rho) \right] \quad . \quad (3.6.5)$$

Na toepassen van de Hamilton-vergelijkingen wordt dit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \rho \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \rho \right) \right] \quad . \quad (3.6.6)$$

Uitwerken van de afgeleiden geeft dan tenslotte:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} = -i\mathcal{L}\rho \quad . \quad (3.6.7)$$

Dit wordt de *vergelijking van Liouville* genoemd. Voor een systeem in evenwicht dat door een kanoniek ensemble wordt beschreven is ten duidelijkste aan de Liouville-vergelijking voldaan, omdat geldt  $\partial\rho/\partial t = 0$  en  $\{H, \exp(-\beta H)\} = 0$ .

In het hier beschreven geval van  $N$  deeltjes en een gemerkt geladen deeltje in een extern elektrisch veld heeft de Liouville-vergelijking voor  $t > 0$  de vorm:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 + \delta\rho) = -i(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})(\rho_0 + \delta\rho) \quad , \quad (3.6.8)$$

met  $\delta\mathcal{L}f = i\{\delta H, f\}$ . In het linkerlid valt  $\rho_0$  weg, omdat deze tijdonafhankelijk is. In het rechterlid ontstaan na uitwerken vier termen. De eerste daarvan, namelijk  $-i\mathcal{L}_0\rho_0$ , valt eveneens weg. Omdat het elektrische veld klein is verondersteld behoeven van de overige drie termen alleen de termen van eerste orde (met slechts één factor  $\delta\rho$  of  $\delta\mathcal{L}$ ) te worden meegenomen, zodat er komt:

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = -i(\mathcal{L}_0 \delta\rho + \delta\mathcal{L} \rho_0) \quad . \quad (3.6.9)$$



De oplossing van deze differentiaalvergelijking voor  $\delta\rho$  met beginconditie  $\delta\rho = 0$  voor  $t = 0$  luidt voor  $t > 0$ :

$$\delta\rho(t) = -i \int_0^t d\tau e^{-i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \delta\mathcal{L}(\tau) \rho_0 \quad , \quad (3.6.10)$$

waar we expliciet aangaven dat  $\delta\mathcal{L}$  afhangt van de tijd, daar immers  $\delta H$ , zoals gegeven door (3.6.3), tijdafhankelijk is. In feite luidt de operator  $\delta\mathcal{L}$  namelijk

$$\delta\mathcal{L}(t) = ie \frac{\partial\varphi_e(\mathbf{r}_d, t)}{\partial\mathbf{r}_d} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_d} \quad . \quad (3.6.11)$$

Gebruikmakend van de kanonieke vorm van  $\rho_0$  vinden we uit (3.6.10):

$$\delta\rho(t) = -e\beta \int_0^t d\tau e^{-i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \cdot \frac{\partial\varphi_e(\mathbf{r}_d, \tau)}{\partial\mathbf{r}_d} \rho_0 \quad , \quad (3.6.12)$$

voor  $t > 0$ .

Nu we  $\delta\rho$  kennen kunnen we de gemiddelde stroomdichtheid berekenen. We vinden daarvoor:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) &= e \int d\mathbf{r}_d d\mathbf{p}_d d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}) \delta\rho(t) = \\ &= -\beta e^2 \int d\mathbf{r}_d d\mathbf{p}_d d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}) \times \\ &\quad \times \int_0^t d\tau e^{-i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \cdot \frac{\partial\varphi_e(\mathbf{r}_d, \tau)}{\partial\mathbf{r}_d} \rho_0 \quad , \end{aligned} \quad (3.6.13)$$

waar we gebruikten dat het gemiddelde van de stroomdichtheid genomen met  $\rho_0$  gelijk is aan 0, zodat in de eerste regel alleen de bijdrage met  $\delta\rho(t)$  behoeft te worden meegenomen. Door partiële integratie kunnen we nu bereiken dat de exponentiële operator (met wisseling van teken in de exponent) gaat werken op het product  $(\mathbf{p}_d/m_d)\delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r})$ . Na introductie van een delta-functie  $\delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}')$  en een extra integratie over  $\mathbf{r}'$  komt er dan:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) &= -\beta e^2 \int d\mathbf{r}' \int_0^t d\tau \left\{ \int d\mathbf{r}_d d\mathbf{p}_d d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \left[ e^{i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}) \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}') \rho_0 \right\} \cdot \frac{\partial\varphi_e(\mathbf{r}', \tau)}{\partial\mathbf{r}'} \quad . \end{aligned} \quad (3.6.14)$$

De uitdrukking tussen accoladen is te schrijven als

$$\left\langle \left\{ \frac{\mathbf{p}_d(t-\tau)}{m_d} \delta[\mathbf{r}_d(t-\tau) - \mathbf{r}] \right\} \left\{ \frac{\mathbf{p}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}') \right\} \right\rangle \quad , \quad (3.6.15)$$

waar het gemiddelde moet worden genomen met het evenwichtsensemble met fase-dichtheid  $\rho_0$  en waar de tijdafhankelijke plaatsen en impulsen staan voor onder invloed van de *ongestoorde* Hamiltoniaan  $H_0$  evoluerende grootheden. Het gemiddelde is een tijdcorrelatiefunctie van het type dat we in de vorige paragrafen hebben

bekeken. We hebben dus gevonden:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) &= -\beta e^2 \int d\mathbf{r}' \int_0^t d\tau \times \\ &\times \left\langle \left\{ \frac{\mathbf{P}_d(t-\tau)}{m_d} \delta[\mathbf{r}_d(t-\tau) - \mathbf{r}] \right\} \left\{ \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}') \right\} \right\rangle \cdot \frac{\partial \varphi_e(\mathbf{r}', \tau)}{\partial \mathbf{r}'} . \end{aligned} \quad (3.6.16)$$

Nu hangt de tijdcorrelatiefunctie wegens translatie-invariantie niet af van  $\mathbf{r}$  en  $\mathbf{r}'$  apart, maar alleen van het verschil  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . De ruimtelijke integraal is dus in feite een convolutie. Na Fourier-transformatie ontstaat dan ook:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e(\mathbf{k}, t) &= -i\beta e^2 \int_0^t d\tau \left[ \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \times \right. \\ &\times \left. \left\langle \left\{ \frac{\mathbf{P}_d(t-\tau)}{m_d} \delta[\mathbf{r}_d(t-\tau) - \mathbf{r}] \right\} \left\{ \mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} \delta(\mathbf{r}_d - \mathbf{r}') \right\} \right\rangle \right] \varphi_e(\mathbf{k}, \tau) . \end{aligned} \quad (3.6.17)$$

Omdat de tijdcorrelatiefunctie een functie van korte dracht in  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  is, kunnen we de ruimtelijke Fourier-getransformeerde (d.i. de uitdrukking binnen de rechte haken) schrijven als

$$\frac{1}{V} \left\langle \left[ \frac{\mathbf{P}_d(t-\tau)}{m_d} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d(t-\tau)} \right] \left[ \mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d} \right] \right\rangle . \quad (3.6.18)$$

De uitdrukking (3.6.18) is een vector. Wegens de isotropie van het systeem (bedenk dat het gemiddelde en de tijdsontwikkeling betrekking hebben op het *ongestoorte* systeem) moet deze vector in de richting staan van  $\mathbf{k}$ , want een andere voorkeursrichting is er niet. Voorts kunnen we  $1/V$  vervangen door de dichtheid van het gemerkte deeltje  $n_d$ . We kunnen (3.6.18) daarom schrijven als:

$$n_d \mathbf{k} \left\langle \left[ \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d(t-\tau)}{m_d} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d(t-\tau)} \right] \left[ \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{P}_d}{m_d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_d} \right] \right\rangle . \quad (3.6.19)$$

We vullen nu (3.6.19) in in (3.6.17) en nemen vervolgens de eenzijdige Fourier transformatie met betrekking tot de tijd. Dan vinden we tenslotte

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{k}, z) = -i\beta n_d e^2 \mathbf{k} C(\mathbf{k}, z) \varphi_e(\mathbf{k}, z) , \quad (3.6.20)$$

met de tijdcorrelatiefunctie  $C(\mathbf{k}, z)$  die we eerder definieerden in (3.4.7). Als we bedenken dat het elektrische veld wordt gegeven door  $\mathbf{E}_e(\mathbf{k}, z) = -i\mathbf{k}\varphi_e(\mathbf{k}, z)$  dan zien we dat het resultaat de vorm heeft van de *wet van Ohm*:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{k}, z) = \sigma(\mathbf{k}, z) \mathbf{E}_e(\mathbf{k}, z) . \quad (3.6.21)$$

Het geleidingsvermogen is blijkbaar gegeven door:

$$\sigma(\mathbf{k}, z) = \beta n_d e^2 C(\mathbf{k}, z) . \quad (3.6.22)$$

Eigenlijk is het beter te spreken van de *gegeneraliseerde* wet van Ohm, geldig voor frequenties en golfgetallen ongelijk nul. De uitdrukking (3.6.22) is het gegeneraliseerde geleidingsvermogen. Wegens het eerder afgeleide verband tussen de functies

$C(\mathbf{k}, z)$  en  $D(\mathbf{k}, z)$  hebben we een eenvoudige relatie gevonden tussen het gegeneraliseerde geleidingsvermogen en de gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt. Voor  $k \rightarrow 0$  en  $z \downarrow i0$  vinden we eenvoudig:

$$\sigma = \beta n_d e^2 D \quad . \quad (3.6.23)$$

Het hier afgeleide verband tussen de diffusiecoëfficiënt  $D$  en het statische elektrische geleidingsvermogen  $\sigma$  heeft alleen deze eenvoudige vorm voor een zwak geïoniseerd systeem, waarin de ladingsdragers geen onderlinge interactie hebben. Als de dichtheid van de geladen deeltjes groter wordt, dan kan hun beweging niet langer als onafhankelijk worden beschouwd. De relatie tussen diffusie en geleiding is dan veel gecompliceerder.

Het verband (3.6.23) kan als volgt plausibel worden gemaakt. Ga eens uit van de bewegingsvergelijking voor een geladen deeltje in een uniform en tijdonafhankelijk uitwendig elektrisch veld:

$$m \frac{d\mathbf{v}_d}{dt} = -\zeta \mathbf{v}_d + e \mathbf{E}_e \quad , \quad (3.6.24)$$

waar  $\zeta$  een frictiecoëfficiënt is die de remmende invloed van het medium weergeeft (vergelijk de behandeling van het Brown-deeltje). Het deeltje zal worden versneld totdat de remmende kracht juist de elektrische kracht compenseert. Dan geldt:

$$\mathbf{v}_d = \frac{e}{\zeta} \mathbf{E}_e \quad . \quad (3.6.25)$$

De elektrische stroomdichtheid is dan gegeven door

$$\mathbf{j}_e = n_d e \mathbf{v}_d = \frac{n_d e^2}{\zeta} \mathbf{E}_e \quad . \quad (3.6.26)$$

Blijkbaar is het statische geleidingsvermogen  $\sigma$  evenredig met de frictiecoëfficiënt  $\zeta$  volgens:

$$\sigma = \frac{n_d e^2}{\zeta} \quad . \quad (3.6.27)$$

Omdat anderzijds ook de diffusiecoëfficiënt  $D$  samenhangt met de frictiecoëfficiënt  $\zeta$  volgens

$$D = \frac{1}{\beta \zeta} \quad , \quad (3.6.28)$$

(zie (2.3.46)) volgt eenvoudig (3.6.23). Het is duidelijk dat deze redenering tamelijk slordig is en veel vragen oproept, maar een voordeel er van is wel dat er een intuïtief begrip voor het verband tussen diffusie en geleiding uit ontstaat.

## Vraagstukken

### V.3.1 De Green-Kubo-relatie voor de diffusie van een Brown-deeltje

In het vorige hoofdstuk is de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling  $P_{1|1}(v_1|v_2;t)$  in de snelheidsruimte voor een Brown-deeltje afgeleid (zie (2.3.17)). Omdat de één-puntsverdelingsfunctie de vorm heeft van een Maxwell-Boltzmann-verdeling is ook de twee-puntsverdelingsfunctie  $P_2(v_1, t_1, v_2, t_2)$  bekend. Laat zien hoe hieruit de snelheidsautocorrelatiefunctie kan worden afgeleid. Bewijs vervolgens de juistheid van de Green-Kubo-relatie voor het geval van de Brown-beweging.

#### Aanwijzing voor de uitwerking

De twee-puntsverdelingsfunctie wordt gegeven door

$$P_2(v_1, t_1, v_2, t_2) = P_{1|1}(v_2|v_1; t_2 - t_1)P_1(v_1) \quad , \quad (\text{V.3.1.1})$$

met de conditionele verdelingsfunctie gegeven in (2.3.17) en de een-puntsverdelingsfunctie

$$P_1(v) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} \quad . \quad (\text{V.3.1.2})$$

De snelheidsautocorrelatiefunctie luidt daarom

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \int dv dv_0 v v_0 P_{1|1}(v|v_0; t)P_1(v_0) \quad . \quad (\text{V.3.1.3})$$

Uitvoeren van de integratie over  $v$  leidt tot

$$\langle v(t)v(0) \rangle = e^{-\zeta t/m} \int dv_0 v_0^2 P_1(v_0) \quad . \quad (\text{V.3.1.4})$$

Uitvoeren van de resterende integraal geeft direct de snelheidsautocorrelatiefunctie voor het Brown-deeltje:

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\zeta t/m} \quad . \quad (\text{V.3.1.5})$$

Blijkbaar valt de correlatiefunctie exponentieel af als functie van de tijd. Integratie over alle tijden geeft tenslotte

$$\int_0^\infty dt \langle v(t)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{\zeta} \quad . \quad (\text{V.3.1.6})$$

Vergelijken met (2.3.46) levert de bevestiging van de Green-Kubo-relatie voor dit geval.

### V.3.2 Gegeneraliseerde diffusiecoëfficiënt voor een random walk op een rooster

Bezie een random walk op een kubisch rooster met roosterconstante  $a$ . De roosterpunten worden gegeven door  $\mathbf{r} = an_x\mathbf{e}_x + an_y\mathbf{e}_y + an_z\mathbf{e}_z$ , met  $\mathbf{e}_i$  een eenheidsvector in de richting van de as  $i$ , en met  $n_i$  een geheel getal. Laat de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid voor een sprong van een roosterpunt naar één der naburige roosterpunten gelijk zijn aan  $\Gamma$ . De master-vergelijking voor de conditionele waarschijnlijkheid  $P_{1|1}(\mathbf{n}|\mathbf{0}; t) \equiv P(\mathbf{n}, t)$  is dan:

$$\frac{\partial P(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \Gamma \sum_{i=x,y,z} [P(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i, t) + P(\mathbf{n} - \mathbf{e}_i, t) - 2P(\mathbf{n}, t)] \quad . \quad (\text{V.3.2.1})$$

- a. Gebruik de methode van de genererende functies om af te leiden

$$P(\mathbf{n}, t) = \prod_{i=x,y,z} P(n_i, t) \quad , \quad (\text{V.3.2.2})$$

met

$$P(n, t) = e^{-2\Gamma t} I_{|n|}(2\Gamma t) \quad . \quad (\text{V.3.2.3})$$

Hierbij is  $I_n(t)$  de gemodificeerde Bessel-functie van orde  $n$ . Gebruik voor het bewijs de relatie:

$$e^{c(1-z)^2/(2z)} = e^{-c} \sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n I_{|n|}(c) \quad . \quad (\text{V.3.2.4})$$

- b. Laat zien, met behulp van de asymptotische ontwikkeling

$$e^{-c} I_n(c) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} e^{-n^2/(2c)} \quad , \quad (\text{V.3.2.5})$$

die geldt voor  $c \gg 1$  en  $n \gg 1$  (met eindige  $n^2/c$ ), dat in de continuu-limiet de conditionele waarschijnlijkheidsverdelingsfunctie de vorm krijgt van een Gaussische verdeling, met een breedte evenredig met  $t^{1/2}$ . Bewijs dat de diffusieconstante  $D$  gegeven wordt door  $\Gamma a^2$ .

- c. Bezie de Fourier-getransformeerde

$$G(\mathbf{k}, t) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}a} P(\mathbf{n}, t) \quad (\text{V.3.2.6})$$

en neem vervolgens ook de eenzijdige Fourier-getransformeerde naar de tijd. Bewijs dat aldus ontstaat

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + ik^2 D(\mathbf{k}, z)} \quad , \quad (\text{V.3.2.7})$$

met de gegeneraliseerde diffusieconstante

$$D(\mathbf{k}, z) = 2 \frac{\Gamma}{k^2} \sum_{i=x,y,z} [1 - \cos(k_i a)] \quad . \quad (\text{V.3.2.8})$$

Merk op dat deze functie onafhankelijk is van  $z$ . Neem tenslotte de limiet en laat zien dat inderdaad geldt:

$$\lim_{k \rightarrow 0} D(\mathbf{k}, z) = D \quad , \quad (\text{V.3.2.9})$$

met de onder b. gevonden diffusieconstante.

- d. Los de master-vergelijking (V.3.2.1) op door direct de Fourier-getransformeerde naar plaats en tijd te nemen. Controleer aldus de juistheid van (V.3.2.7) met (V.3.2.8).

### Aanwijzing voor de uitwerking

- a. Voer de genererende functie  $F(\mathbf{u}, t)$  in volgens

$$F(\mathbf{u}, t) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} P(\mathbf{n}, t) u_x^{n_x} u_y^{n_y} u_z^{n_z} \quad . \quad (\text{V.3.2.10})$$

Uit de master-vergelijking volgt dan

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \Gamma \left( \frac{1}{u_x} + u_x - 2 + \frac{1}{u_y} + u_y - 2 + \frac{1}{u_z} + u_z - 2 \right) F \quad . \quad (\text{V.3.2.11})$$

De oplossing die voldoet aan de correcte beginconditie luidt:

$$F(\mathbf{u}, t) = \exp \left\{ \left[ \frac{(1-u_x)^2}{u_x} + \frac{(1-u_y)^2}{u_y} + \frac{(1-u_z)^2}{u_z} \right] \Gamma t \right\} \quad . \quad (\text{V.3.2.12})$$

Gebruik nu (V.3.2.4). Dat leidt direct tot (V.3.2.3).

- b. Na invullen van de asymptotische uitdrukking (V.3.2.5) ontstaat een uitdrukking voor  $P(\mathbf{n}, t)$  die in de continuüm-limiet de vorm krijgt

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi\Gamma a^2 t)^{3/2}} e^{-r^2/(4\Gamma a^2 t)} \quad , \quad (\text{V.3.2.13})$$

waar we gebruikten dat  $P(\mathbf{r}, t) = a^{-3} P(\mathbf{n}, t)$  (waarom?). Door vergelijken met (3.2.9) volgt inderdaad  $D = \Gamma a^2$ .

- c. De ruimtelijke Fourier-transformatie leidt tot

$$G(\mathbf{k}, t) = \exp \left\{ -2\Gamma \sum_{i=x,y,z} [1 - \cos(k_i a)] t \right\} \quad . \quad (\text{V.3.2.14})$$

Gebruik hierbij de Fourier-reeks

$$e^{b \cos c} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{inc} I_{|n|}(b) \quad . \quad (\text{V.3.2.15})$$

De eenzijdige Fourier-transformatie naar de tijd geeft nu inderdaad (V.3.2.7) met (V.3.2.8). In de limiet  $k \rightarrow 0$  ontstaat direct  $D = \Gamma a^2$ .

d. De Fourier-getransformeerde van de master-vergelijking luidt:

$$zG(\mathbf{k}, z) = 2i\Gamma \left\{ \sum_{i=x,y,z} [\cos(k_i a) - 1] \right\} G(\mathbf{k}, z) + iG(\mathbf{k}, t = 0) \quad . \quad (\text{V.3.2.16})$$

Omdat  $G(\mathbf{k}, t = 0) = 1$  volgt dan direct (V.3.2.7).





## Hoofdstuk 4

# Tijdcorrelatiefuncties

### 4.1 Inleiding

De discussie van diffusieprocessen in het vorige hoofdstuk had tot doel kennis te maken met een aantal belangrijke concepten uit de statistische theorie van systemen buiten evenwicht. In het bijzonder is het belang gebleken van tijdcorrelatiefuncties. Zo werd de snelheid van de diffusie van gemerkte deeltjes bepaald door de zogenaamde snelheidsautocorrelatiefunctie. Als de snelheidsautocorrelatiefunctie voor alle tijden bekend is dan kan via de Green-Kubo-relatie de diffusiecoëfficiënt worden berekend. Het elektrisch geleidingsvermogen in een zwak geïoniseerd medium is eveneens uit de Green-Kubo-relatie te bepalen.

Het opmerkelijke van de gevonden Green-Kubo-relatie is dat deze een verband geeft tussen een macroscopische eigenschap van een systeem *buiten* evenwicht en bepaalde microscopische correlaties van hetzelfde systeem *in* evenwicht. Immers, de diffusiecoëfficiënt en het elektrisch geleidingsvermogen zijn transportgrootheden, die karakteristiek zijn voor het macroscopisch gedrag van een systeem *buiten* evenwicht. Anderzijds geeft de snelheidsautocorrelatiefunctie de gemiddelde correlatie tussen de snelheden van een gemerkt deeltje op verschillende tijdstippen. Deze gemiddelde correlatie moet worden berekend met een ensemble voor het systeem *in* evenwicht (het kanoniek ensemble bijvoorbeeld).

Verrassend genoeg zijn relaties van het Green-Kubo-type bepaald geen uitzondering. Het is gebleken dat het er door uitgedrukte verband tussen het gedrag van systemen binnen en buiten evenwicht een veel algemenere geldigheid heeft. Andere transportgrootheden, zoals viscositeit en warmtegeleidingsvermogen, zijn eveneens met behulp van Green-Kubo-relaties uit te drukken in termen van tijdcorrelatiefuncties. Ook bij andere tijdafhankelijke processen, waarin de respons van een systeem op een uitwendige verstoring centraal staat (zoals bij voorbeeld de polarisatie of magnetisatie in tijdafhankelijke velden, of de verstrooiing van licht), spelen tijdcorrelatiefuncties een belangrijke rol. Zonder overdrijving kan worden gezegd dat de ontwikkeling van de moderne niet-evenwichts statistische fysica zonder de introductie van tijdcorrelatiefuncties ondenkbaar zou zijn geweest.

Gezien het bovenstaande is een nadere bestudering van de eigenschappen van tijdcorrelatiefuncties van groot belang voor een beter begrip van de statistische the-

orie van systemen buiten evenwicht. In dit hoofdstuk zullen we zien hoe de in het vorige hoofdstuk gebruikte methoden ten behoeve van die studie algemener kunnen worden geformuleerd.

## 4.2 Definities en algemene eigenschappen van tijdcorrelatiefuncties

### 4.2.1 Definities

We beschouwen een systeem van een groot aantal ( $N$ ) moleculen in een groot volume  $V$ . Voor de eenvoud veronderstellen we in het vervolg steeds dat de inwendige vrijheidsgraden van de moleculen kunnen worden genegeerd (zoals het geval is voor éénatomige moleculen bij niet te hoge temperaturen). De faseruimte van dimensie  $6N$  wordt dan opgespannen door  $N$  positie- en  $N$  impuls-vectoren. De tijdevolutie van het systeem wordt bepaald door de Hamilton-vergelijkingen. We nemen aan dat de Hamiltoniaan de algemene vorm heeft

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}^N) \quad , \quad (4.2.1)$$

met een potentiële energie  $\Phi$  die een som is van paarpotentialen van korte dracht. Door de tijdevolutie van het systeem te volgen gaat een fasepunt  $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N$  over in een fasepunt  $\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)$ . Men vindt formeel voor een willekeurige functie  $f$  in de faseruimte:

$$f(t) = f\left(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)\right) = e^{i\mathcal{L}t} f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad . \quad (4.2.2)$$

De Liouville-operator  $\mathcal{L}$  is gedefinieerd in termen van een Poisson-haak met de Hamiltoniaan als  $\mathcal{L}f \equiv i\{H, f\}$ .

Laat  $a$  en  $b$  twee reële functies zijn die afhangen van  $\mathbf{r}^N$  en  $\mathbf{p}^N$ . We veronderstellen dat deze functies ‘locaal’ zijn, d.w.z. afhankelijk van een waarnemerspositie  $\mathbf{r}$ . We nemen aan dat de functies translatie-invariant zijn, en dus alleen afhangen van de verschillen tussen de posities  $\mathbf{r}^N$  en  $\mathbf{r}$ . Tenslotte veronderstellen we dat de gemiddelden van de grootheden  $a$  en  $b$  nul zijn, dus

$$\left\langle a\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right)\right\rangle = 0 \quad , \quad (4.2.3)$$

en een soortgelijke relatie voor  $b$ .

De tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}$  is nu gedefinieerd als

$$C_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \left\langle a\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)\right) b\left(\mathbf{r}', \mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(t')\right)\right\rangle \quad , \quad (4.2.4)$$

waar het gemiddelde wordt genomen in het kanoniek ensemble.

Een andere vorm voor  $C_{ab}$  volgt door substitutie van (4.2.2):

$$C_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \left\langle \left[ e^{i\mathcal{L}t} a\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right) \right] \left[ e^{i\mathcal{L}t'} b\left(\mathbf{r}', \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\right) \right] \right\rangle \quad . \quad (4.2.5)$$

Het kanoniek gemiddelde is een integraal over de faseruimte met een gewicht gegeven door  $\exp(-\beta H)$ . Omdat  $\mathcal{L}H = 0$  volgt door partieel integreren dat we kunnen schrijven:

$$C_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \left\langle \left[ e^{i\mathcal{L}(t-t')} a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right] b(\mathbf{r}', \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\rangle . \quad (4.2.6)$$

Hiermee is formeel bewezen dat  $C_{ab}$  alleen afhangt van  $t - t'$ , en niet van  $t$  en  $t'$  apart. Natuurlijk is dit ook a priori duidelijk, daar de gemiddelde eigenschappen van een systeem in evenwicht in de tijd niet veranderen. In het vervolg zullen we steeds  $t' = 0$  stellen en alleen de niet-triviale variabele  $t$  in  $C_{ab}$  opschrijven.

Omdat het systeem in evenwicht translatie-invariant is (althans als de invloed van de wanden kan worden verwaarloosd, hetgeen juist is in de thermodynamische limiet), hangt de tijdcorrelatiefunctie alleen af van het verschil tussen de twee waarnemersposities  $\mathbf{r}$  en  $\mathbf{r}'$ . Bovendien zullen we  $a$  en  $b$  steeds zo kiezen dat  $C_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)$  van korte dracht in  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  is. Daarom bezien we in het vervolg meestal de Fourier-getransformeerde:

$$\begin{aligned} C_{ab}(\mathbf{k}, t) &= \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left\langle a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) b(\mathbf{r}', \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left\langle a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) b(\mathbf{r}', \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{V} \left\langle a(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) b(-\mathbf{k}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\rangle , \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

waar we de korte dracht van  $C_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)$  gebruikten om een extra integratie in te voeren (en deze te compenseren door een factor  $1/V$ ). Uiteraard wordt in de laatste twee uitdrukkingen de thermodynamische limiet  $V \rightarrow \infty$  bedoeld. De Fourier-getransformeerde van  $a$  is gedefinieerd als

$$a(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) . \quad (4.2.8)$$

Men kan eenvoudig laten zien (zie vraagstuk V.4.1) dat  $C_{ab}(\mathbf{k}, t)$  voldoet aan de ongelijkheid:

$$[\Re C_{ab}(\mathbf{k}, t)]^2 \leq C_{aa}(\mathbf{k}, 0) C_{bb}(\mathbf{k}, 0) . \quad (4.2.9)$$

Om die reden voert men vaak een genormeerde tijdcorrelatiefunctie in door  $C_{ab}(\mathbf{k}, t)$  te delen door de wortel van het product van de twee factoren in het rechterlid. De aldus genormeerde tijdcorrelatiefunctie heeft dan een reëel deel dat in absolute waarde steeds kleiner dan of gelijk is aan 1.

De eenzijdige Fourier-transformatie naar de tijd geeft tenslotte:

$$C_{ab}(\mathbf{k}, z) = \int_0^\infty dt e^{izt} C_{ab}(\mathbf{k}, t) , \quad (4.2.10)$$

geldig voor alle complexe  $z$  met  $\Im m z \geq 0$ . De aldus gedefinieerde functie is analytisch in het complexe bovenhalfvlak. De daaruit volgende eigenschappen zullen straks worden besproken.

Naast de eenzijdige Fourier-getransformeerde beziet men ook wel de tweezijdige (volle) Fourier-getransformeerde

$$\bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C_{ab}(\mathbf{k}, t) \quad . \quad (4.2.11)$$

Deze functie is alleen op de reële as goed gedefinieerd, en heeft daarom een beperkter nut. Door de inverse te nemen en het resultaat te substitueren in (4.2.10) vindt men, na uitvoeren van een integraal over de tijd:

$$C_{ab}(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\omega - z} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad , \quad (4.2.12)$$

hetgeen het verband tussen  $C(z)$  en  $\bar{C}(\omega)$  toont. De relatie vereenvoudigt als  $z$  naar de reële as gaat en de waarde krijgt  $z = \omega + i0$ . Gebruik makend van de Plemelj-formule

$$\frac{1}{x - i0} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + \pi i \delta(x) \quad , \quad (4.2.13)$$

vindt men dan

$$C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) = \frac{1}{2\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega' - \omega} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega') + \frac{1}{2} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad . \quad (4.2.14)$$

Hierbij staat het symbool  $\mathcal{P}$  voor de hoofdwaaarde. De hoofdwaaarde van een integraal over een functie  $f(x)$  met een singulariteit in het punt  $x_0$  is gedefinieerd als de limiet:

$$\mathcal{P} \int_a^b dx f(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[ \int_a^{x_0 - \varepsilon} dx f(x) + \int_{x_0 + \varepsilon}^b dx f(x) \right] \quad , \quad (4.2.15)$$

voor  $a < x_0 < b$ .

### 4.2.2 Symmetrieën

De tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}(\mathbf{k}, t)$  heeft een aantal symmetrie-eigenschappen. Allereerst ziet men direct uit (4.2.7) en uit de translatie-invariantie in de tijd, dat geldt:

$$C_{ba}(\mathbf{k}, t) = C_{ab}(-\mathbf{k}, -t) \quad . \quad (4.2.16)$$

Voorts volgt door complexe conjugatie

$$C_{ab}^*(\mathbf{k}, t) = C_{ab}(-\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.2.17)$$

waarin we gebruikten dat  $a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  en  $b(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  reëel zijn verondersteld.

Andere symmetrie-eigenschappen volgen door te veronderstellen dat de functies  $a$  en  $b$  een eenvoudig gedrag vertonen onder ruimtelijke inversie (pariteit) en bewegingsomkeer. Als we aannemen dat  $a$  en  $b$  even of oneven zijn onder inversie en bewegingsomkeer, dus dat voor  $a$  geldt

$$a(-\mathbf{r}, -\mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N) = \eta_a^P a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad , \quad (4.2.18)$$

$$a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N) = \eta_a^T a(\mathbf{r}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad , \quad (4.2.19)$$

met de fasefactoren  $\eta_a^P$  en  $\eta_a^T$  gelijk aan  $\pm 1$  (en een soortgelijke eigenschap voor  $b$ ), dan volgt daaruit in combinatie met de eerder gevonden symmetrieën (zie vraagstuk V.4.1):

$$C_{ab}(-\mathbf{k}, t) = \eta_{ab}^P C_{ab}(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.2.20)$$

$$C_{ba}(\mathbf{k}, t) = \eta_{ab}^{PT} C_{ab}(\mathbf{k}, t) \quad . \quad (4.2.21)$$

$$C_{ab}^*(\mathbf{k}, t) = \eta_{ab}^P C_{ab}(\mathbf{k}, t) \quad . \quad (4.2.22)$$

met  $\eta_{ab}^{P,T} = \eta_a^{P,T} \eta_b^{P,T}$  en  $\eta_{ab}^{PT} = \eta_{ab}^P \eta_{ab}^T$ .

De eigenschappen (4.2.20)–(4.2.22) geven het gedrag van de tijdcorrelatiefunctie onder inversie van de golfvector, verwisseling van de functies  $a$  en  $b$ , en complexe conjugatie. De overeenkomstige eigenschappen van de frequentie-afhankelijke tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}(\mathbf{k}, z)$  volgen dan direct (zie vraagstuk V.4.1):

$$C_{ab}(-\mathbf{k}, z) = \eta_{ab}^P C_{ab}(\mathbf{k}, z) \quad , \quad (4.2.23)$$

$$C_{ba}(\mathbf{k}, z) = \eta_{ab}^{PT} C_{ab}(\mathbf{k}, z) \quad . \quad (4.2.24)$$

$$C_{ab}^*(\mathbf{k}, z) = \eta_{ab}^P C_{ab}(\mathbf{k}, -z^*) \quad . \quad (4.2.25)$$

De hier gegeven symmetrieën kunnen worden gebruikt om de relatie (4.2.14) te inverteren. Men vindt namelijk (zie vraagstuk V.4.1):

$$\begin{aligned} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) &= C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) + \eta_{ab}^T C_{ab}(\mathbf{k}, -\omega + i0) = \\ &= C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) + \eta_{ab}^{PT} C_{ab}^*(\mathbf{k}, \omega + i0) \quad . \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

Ter afsluiting van de discussie van de symmetrie-relaties merken we op dat deze vereenvoudigen voor het geval van de autocorrelatiefunctie waar  $a = b$ . Dan vallen alle fasefactoren immers weg. Men vindt dan direct dat geldt:

$$C_{aa}(-\mathbf{k}, t) = C_{aa}(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.2.27)$$

$$C_{aa}^*(\mathbf{k}, t) = C_{aa}(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.2.28)$$

en in Fourier-taal:

$$C_{aa}(-\mathbf{k}, z) = C_{aa}(\mathbf{k}, z) \quad , \quad (4.2.29)$$

$$C_{aa}^*(\mathbf{k}, z) = C_{aa}(\mathbf{k}, -z^*) \quad . \quad (4.2.30)$$

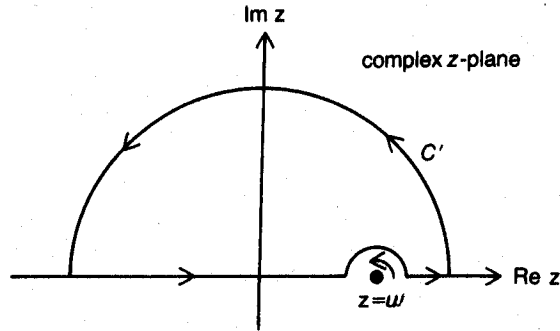
Het gevolg is dat voor  $z = \omega + i0$  het reële deel van de autocorrelatiefunctie even is in de frequentie  $\omega$ , en het imaginaire deel oneven. Voorts geldt dan:

$$\bar{C}_{aa}(\mathbf{k}, \omega) = 2 \Re C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0) \quad . \quad (4.2.31)$$

### 4.2.3 Kramers-Kronig-relaties

Tot slot van deze paragraaf bekijken we de consequenties van de analyticiteit van  $C_{ab}(\mathbf{k}, z)$  voor  $z$  in het bovenhalfvlak. Kies daartoe een frequentie  $\omega$  op de reële as en beschouw de integraal:

$$\oint_C dz \frac{C_{ab}(\mathbf{k}, z)}{z - \omega} \quad , \quad (4.2.32)$$

Figuur 4.1: De contour  $C$  in het complexe vlak

met een contour  $C$  die is aangegeven in figuur 4.1. Omdat de integrand regulier is binnen de contour is de uitkomst van de contour-integraal gelijk aan 0. Als we aannemen dat  $C_{ab}(\mathbf{k}, z)$  voldoende snel naar 0 gaat voor grote waarden van  $|z|$  dan volgt dat de bijdrage van de grote halve cirkel gelijk aan 0 is. De bijdrage van de kleine halve cirkel in de buurt van  $\omega$  is  $-\pi i C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0)$ . Tenslotte is de bijdrage van de integraal langs de reële as gelijk aan de hoofdwaaarde van de integraal. We vinden aldus:

$$C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{C_{ab}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega' - \omega} . \quad (4.2.33)$$

Als we de tijdcorrelatiefunctie splitsen in een reëel en een imaginair deel volgens

$$C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) = \Re C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) + i \Im C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) , \quad (4.2.34)$$

dan vinden we het volgende paar integraalrelaties:

$$\Re C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\Im C_{ab}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega' - \omega} , \quad (4.2.35)$$

$$\Im C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\Re C_{ab}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega' - \omega} . \quad (4.2.36)$$

Blijkbaar kan uit het imaginaire deel van de tijdcorrelatiefunctie het reële deel door integratie worden gevonden, en vice versa. De relaties (4.2.35)–(4.2.36) heten de *Kramers-Kronig-relaties* voor de tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}(\mathbf{k}, z)$ . Men spreekt ook wel van *dispersie-relaties*. Kramers-Kronig-relaties kunnen voor allerlei frequentieafhankelijke grootheden (zoals susceptibiliteiten, brekingsindices e.d.) worden afgeleid. Ze zijn genoemd naar de Nederlandse theoretici H.A. Kramers en R. Kronig.

De Kramers-Kronig-relaties kunnen in een simpeler vorm worden gebracht voor het geval van autocorrelatiefuncties. Immers, in dat geval is bekend dat het reële deel van  $C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0)$  even is in  $\omega$ , en het imaginaire deel oneven. Men vindt dan voor  $\omega > 0$ :

$$\Re C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega'^2 - \omega^2} , \quad (4.2.37)$$

$$\Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\Re C_{aa}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega'^2 - \omega^2} . \quad (4.2.38)$$

De Kramers-Kronig relaties kunnen worden uitgebreid naar het complexe vlak. Men vindt dan dat voor alle  $z$  in het bovenhalfvlak de autocorrelatiefunctie  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  kan worden bepaald zodra het imaginaire deel van de tijdcorrelatiefunctie langs de reële as bekend is (zie vraagstuk V.4.2). Bovendien kunnen met behulp van de Kramers-Kronig-relaties zogenaamde somregels worden bewezen. Een voorbeeld daarvan is gegeven in het juist genoemde vraagstuk.

### 4.3 Projectie-operator-formalisme

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien hoe in het speciale geval van diffusie projectie-operatoren kunnen worden ingevoerd. We merkten daar al op dat het belangrijkste voordeel van het projectie-operator-formalisme is dat het eenvoudig kan worden gegeneraliseerd tot ingewikkelder gevallen. Hier zullen we laten zien dat het inderdaad mogelijk is met behulp van projectie-operatoren een algemeen geldige vergelijking voor de evolutie van een tijdcorrelatiefunctie af te leiden. Het resultaat zal blijken de vorm te hebben van een integro-differentiaalvergelijking. Na eenzijdige Fourier-transformatie in de tijd ontstaat dan een eenvoudige algebraïsche vergelijking.

We gaan uit van de formele bewegingsvergelijking voor een fasefunctie  $a(\mathbf{k}, t)$  van de vorm (4.2.8):

$$a(\mathbf{k}, t) = e^{i\mathcal{L}t} a(\mathbf{k}) \quad , \quad (4.3.1)$$

met  $a(\mathbf{k}) = a(\mathbf{k}, t = 0)$ . Na eenzijdige Fourier-transformatie wordt dit:

$$a(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + \mathcal{L}} a(\mathbf{k}) \quad . \quad (4.3.2)$$

Een iets andere vorm van deze vergelijking is

$$z a(\mathbf{k}, z) + \frac{i}{z + \mathcal{L}} \mathcal{L} a(\mathbf{k}) = i a(\mathbf{k}) \quad . \quad (4.3.3)$$

Net als in het vorige hoofdstuk willen we in het vervolg een Hilbert-ruimte-notatie gaan gebruiken. We voeren daarom een inproduct van twee fasefuncties in volgens

$$\langle a(\mathbf{k}) | b(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{V} \langle a^*(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (4.3.4)$$

De tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}(\mathbf{k}, t)$  is dan ook te schrijven als een inproduct:

$$C_{ab}(\mathbf{k}, t) = \langle b(\mathbf{k}) | a(\mathbf{k}, t) \rangle \quad , \quad (4.3.5)$$

waar we (V.4.1.6) gebruikten.

Om de bewegingsvergelijking voor  $a(\mathbf{k}, t)$  verder uit te werken definiëren we nu een projectie-operator  $\mathcal{P}$  als:

$$\mathcal{P} = \frac{|a(\mathbf{k})\rangle \langle a(\mathbf{k})|}{\langle a(\mathbf{k}) | a(\mathbf{k}) \rangle} \quad . \quad (4.3.6)$$

De complementaire operator  $1 - \mathcal{P}$  noteren we weer als  $\mathcal{Q}$ . Vervolgens leiden we uit de triviale relatie

$$z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q} = z + \mathcal{L} - \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P} - \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P} - \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \quad (4.3.7)$$

door vermenigvuldiging met de inverses van  $z + \mathcal{L}$  en  $z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}$  de identiteit af:

$$\frac{1}{z + \mathcal{L}} = \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P} + \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q} - \frac{1}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q} \quad (4.3.8)$$

(vergelijk (3.5.20)). We gebruikten hier dat  $\mathcal{P}(z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q})^{-1}\mathcal{Q} = 0$ .

Substitutie van (4.3.8) in (4.3.3) geeft nu:

$$\begin{aligned} z|a(\mathbf{k}, z)\rangle + \frac{i}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}|a(\mathbf{k})\rangle - \frac{i}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L}|a(\mathbf{k})\rangle = \\ = i \left( 1 - \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} \right) |a(\mathbf{k})\rangle \quad . \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

Bedenk nu dat geldt

$$\frac{i}{z + \mathcal{L}} \mathcal{P} = \frac{i}{z + \mathcal{L}} \frac{|a(\mathbf{k})\rangle \langle a(\mathbf{k})|}{\langle a(\mathbf{k})|a(\mathbf{k})\rangle} = \frac{|a(\mathbf{k}, z)\rangle \langle a(\mathbf{k})|}{\langle a(\mathbf{k})|a(\mathbf{k})\rangle} \quad . \quad (4.3.10)$$

Als we dat gebruiken in de tweede en derde term links in (4.3.9) dan komt er tenslotte:

$$[z - \Omega_a(\mathbf{k}) + iM_a(\mathbf{k}, z)] |a(\mathbf{k}, z)\rangle = i \left( 1 - \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} \right) |a(\mathbf{k})\rangle \quad , \quad (4.3.11)$$

met de afkortingen

$$\Omega_a(\mathbf{k}) = -\frac{\langle a(\mathbf{k})|\mathcal{L}|a(\mathbf{k})\rangle}{\langle a(\mathbf{k})|a(\mathbf{k})\rangle} \quad , \quad (4.3.12)$$

en

$$M_a(\mathbf{k}, z) = i \frac{\langle a(\mathbf{k})|\mathcal{L}\mathcal{Q}(z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q})^{-1}\mathcal{Q}\mathcal{L}|a(\mathbf{k})\rangle}{\langle a(\mathbf{k})|a(\mathbf{k})\rangle} \quad . \quad (4.3.13)$$

Uit de hier gevonden vergelijking (4.3.11) voor  $a(\mathbf{k}, z)$  volgt direct een vergelijking voor de tijdcorrelatiefunctie  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  in Fourier-taal. Immers, door het inproduct te nemen met  $\langle a(\mathbf{k})|$  ontstaat:

$$[z - \Omega_a(\mathbf{k}) + iM_a(\mathbf{k}, z)] C_{aa}(\mathbf{k}, z) = iC_{aa}(\mathbf{k}, t = 0) \quad . \quad (4.3.14)$$

Dit is een algebraïsche vergelijking voor de tijdcorrelatiefunctie, die als oplossing heeft:

$$C_{aa}(\mathbf{k}, z) = \frac{iC_{aa}(\mathbf{k}, t = 0)}{z - \Omega_a(\mathbf{k}) + iM_a(\mathbf{k}, z)} \quad . \quad (4.3.15)$$

Meer duidelijkheid over de betekenis van de gevonden vergelijkingen ontstaat door terug te transformeren naar de tijd. Dan gaat de vergelijking (4.3.14) voor de autocorrelatiefunctie over in de integro-differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{aa}(\mathbf{k}, t) + i\Omega_a(\mathbf{k})C_{aa}(\mathbf{k}, t) + \int_0^t dt' M_a(\mathbf{k}, t - t')C_{aa}(\mathbf{k}, t') = 0 \quad , \quad (4.3.16)$$



met  $M_a(\mathbf{k}, t)$  gegeven door

$$M_a(\mathbf{k}, t) = \frac{\langle a(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \mathcal{Q} e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t} \mathcal{Q} \mathcal{L} | a(\mathbf{k}) \rangle}{\langle a(\mathbf{k}) | a(\mathbf{k}) \rangle} . \quad (4.3.17)$$

Uit (4.3.16) zien we dat  $\Omega_a(\mathbf{k})$  de frequentie is die het tijdsafhankelijk gedrag van  $C_{aa}(\mathbf{k}, t)$  domineert als de integraalbijdrage is te verwaarlozen. Uit (4.3.12) volgt overigens dat  $\Omega_a(\mathbf{k})$  gelijk aan nul is, als  $a(\mathbf{r})$  aan (4.2.19) voldoet, wat we in het vervolg zullen aannemen. Desondanks hebben we  $\Omega_a(\mathbf{k})$  in de vergelijkingen laten staan vanwege de analogie met latere vergelijkingen.

Voorts is  $M_a(\mathbf{k}, t)$  een integraalkern die de geheugeneffecten in de evolutie van  $C_{aa}(\mathbf{k}, t)$  bepaalt. Uit de eigenschappen (4.2.27)–(4.2.28) volgt direct dat de geheugenkern reëel is en even in de golfvector (net als de autocorrelatiefunctie zelf):

$$M_a(-\mathbf{k}, t) = M_a(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.3.18)$$

$$M_a^*(\mathbf{k}, t) = M_a(\mathbf{k}, t) \quad . \quad (4.3.19)$$

In Fourier-taal gelden eigenschappen analoog aan (4.2.29)–(4.2.30).

De aanwezigheid van een geheugenkern in de evolutievergelijking wijst op het non-Markov-karakter van de tijdontwikkeling van de autocorrelatiefunctie. Een echt Markov-karakter treedt wèl op, indien de geheugenkern snel wegvalt als functie van de tijd, althans op de tijdschaal van verandering van de autocorrelatiefunctie zelf. Dan is de integraal immers bij benadering te schrijven als:

$$M_a(\mathbf{k}) C_{aa}(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.3.20)$$

met de afkorting

$$M_a(\mathbf{k}) = \int_0^\infty dt' M_a(\mathbf{k}, t') \quad (4.3.21)$$

(vergelijk de discussie die leidde tot (3.4.14)). Merk op dat  $M_a(\mathbf{k})$  gelijk is aan de limiet van  $M_a(\mathbf{k}, z)$  voor  $z \downarrow i0$ . Als de Markov-benadering kan worden gemaakt dan is (4.3.16) gemakkelijk op te lossen:

$$C_{aa}(\mathbf{k}, t) = e^{-M_a(\mathbf{k})t} C_{aa}(\mathbf{k}, t = 0) \quad . \quad (4.3.22)$$

De snelheid van verandering van  $C_{aa}(\mathbf{k}, t)$  wordt blijkbaar bepaald door  $M_a(\mathbf{k})$ . De Markov-benadering deugt dus als  $M_a(\mathbf{k}, t)$  als functie van  $t$  snel naar 0 gaat op een tijdschaal bepaald door de integraal van  $M_a(\mathbf{k}, t)$  over alle  $t$ , d.i. door  $M_a(\mathbf{k})^{-1}$ . Nu zien we uit (4.3.17) dat de tijdschaal van verandering in  $M_a(\mathbf{k}, t)$  wordt bepaald door de evolutie van fasefuncties waarop de projectie-operator  $\mathcal{Q}$  projecteert, dus gelegen in het complement van  $a(\mathbf{k})$ . Voor het gelden van de Markov-benadering is het dus essentieel dat er een separatie van tijdschalen is: enerzijds de tijdschaal van verandering van  $a(\mathbf{k})$ , anderzijds de tijdschaal van functies gelegen in het complement van  $a(\mathbf{k})$ . Zo'n separatie van tijdschalen treedt inderdaad op als er behouden grootheden in het spel zijn, zoals we in het volgende hoofdstuk zullen zien.

We keren nu terug naar de vergelijking (4.3.11). Deze luidt na inverse Fourier-transformatie (en met weglaten van  $\Omega(\mathbf{k})$ ):

$$\frac{\partial}{\partial t} |a(\mathbf{k}, t)\rangle + \int_0^t dt' M(\mathbf{k}, t - t') |a(\mathbf{k}, t')\rangle = i\mathcal{Q} e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t} \mathcal{Q} \mathcal{L} |a(\mathbf{k})\rangle \quad . \quad (4.3.23)$$

Deze vergelijking wordt wel een *gegeneraliseerde Langevin-vergelijking* genoemd. Het rechterlid speelt de rol van een stochastische kracht  $|f(\mathbf{k}, t)\rangle$ , terwijl in het linkerlid deterministische termen (bepaald door  $|a(\mathbf{k}, t)\rangle$ ) staan. De integraalterm is daarbij op te vatten als de wrijvingsterm.

De analogie met de Langevin-vergelijking krijgt meer inhoud als we bedenken dat er opnieuw een *fluctuatie-dissipatie-stelling* geldt. Net als eerder bij de Brown-beweging (zie (2.3.22)) geeft deze stelling een verband tussen fluctuaties in de stochastische kracht enerzijds en dissipatie via de wrijvingsterm anderzijds. Definieer namelijk de autocorrelatiefunctie van de stochastische kracht:

$$C_{ff}(\mathbf{k}, t) = \langle f(\mathbf{k}) | f(\mathbf{k}, t) \rangle \quad . \quad (4.3.24)$$

Door vergelijken met (4.3.17) zien we dat geldt:

$$C_{ff}(\mathbf{k}, t) = C_{aa}(\mathbf{k}, t = 0) M_a(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (4.3.25)$$

zodat we opnieuw een verband tussen fluctuaties in de kracht en dissipatie via wrijving hebben gevonden. De hier gevonden vorm van de stelling gaat inderdaad over in (2.3.22) als we de correspondenties tussen de grootheden precies opschrijven (ga dit na!).

Tot slot van deze paragraaf laten we zien hoe het voorafgaande formalisme kan worden gegeneraliseerd tot een collectie van meer variabelen  $a_i(\mathbf{k})$ , waarvoor we de tijdcorrelatiefuncties  $C_{ij}(\mathbf{k}, t)$ , gedefinieerd als

$$C_{ij}(\mathbf{k}, t) = \langle a_j(\mathbf{k}) | a_i(\mathbf{k}, t) \rangle \quad . \quad (4.3.26)$$

willen bepalen. De formele bewegingsvergelijking heeft een vorm analoog aan (4.3.3). We voeren nu een projectie-operator  $\mathcal{P}$  in die projecteert op de ruimte opgespannen door de gehele set van functies  $a_i(\mathbf{k})$ . Definieer namelijk:

$$\mathcal{P} = \sum_{ij} |a_i(\mathbf{k})\rangle \Delta_{ij}(\mathbf{k}) \langle a_j(\mathbf{k})| \quad , \quad (4.3.27)$$

met  $\Delta_{ij}(\mathbf{k})$  de inverse van  $\langle a_i(\mathbf{k}) | a_j(\mathbf{k}) \rangle$ , dus

$$\sum_m \langle a_i(\mathbf{k}) | a_m(\mathbf{k}) \rangle \Delta_{mj}(\mathbf{k}) = \delta_{ij} \quad . \quad (4.3.28)$$

Inderdaad is  $\mathcal{P}$  een echte projectie-operator, want het is een idempotente en hermitesche operator. Na uitvoeren van dezelfde manipulaties als tevoren ontstaat nu uit de formele bewegingsvergelijking een gegeneraliseerde Langevin-vergelijking, die in Fourier-taal luidt:

$$\sum_j [z \delta_{ij} - \Omega_{ij}(\mathbf{k}) + i M_{ij}(\mathbf{k}, z)] |a_j(\mathbf{k}, z)\rangle = i \left( 1 - \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q}\mathcal{L} \right) |a_i(\mathbf{k})\rangle \quad . \quad (4.3.29)$$

De frequentiematrix luidt

$$\Omega_{ij}(\mathbf{k}) = - \sum_m \Delta_{jm}(\mathbf{k}) \langle a_m(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | a_i(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (4.3.30)$$

In tegenstelling met het eerdere geval is de hier gevonden frequentiematrix in het algemeen ongelijk aan nul. Voorts is de geheugenkernmatrix:

$$M_{ij}(\mathbf{k}, z) = i \sum_m \Delta_{jm}(\mathbf{k}) \langle a_m(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} \mathcal{L} | a_i(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (4.3.31)$$

Uit (4.3.29) volgt direct een vergelijking voor de matrix van tijdcorrelatiefuncties  $C_{ij}(\mathbf{k}, z)$ :

$$\sum_m [z \delta_{im} - \Omega_{im}(\mathbf{k}) + i M_{im}(\mathbf{k}, z)] C_{mj}(\mathbf{k}, z) = i C_{ij}(\mathbf{k}, t = 0) \quad . \quad (4.3.32)$$

Deze algebraïsche vergelijking kan weer eenvoudig opgelost worden door de inverse van de matrix in het linkerlid te introduceren. We vinden dan:

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = \sum_m \left( \frac{i}{z - \Omega(\mathbf{k}) + i M(\mathbf{k}, z)} \right)_{im} C_{mj}(\mathbf{k}, t = 0) \quad . \quad (4.3.33)$$

Net als tevoren kan men nu bezien wanneer de Markov-benadering voor de geheugenkern gerechtvaardigd is. Dat is het geval als er een separatie van tijdschalen is zodanig dat de variabelen  $a_i(\mathbf{k})$  langzaam variëren, terwijl de functies in het complement van de set  $a_i(\mathbf{k})$  snel veranderlijke functies zijn. Zoals eerder reeds is opgemerkt is te verwachten dat zo'n separatie inderdaad optreedt als de functies  $a_i(\mathbf{k})$  corresponderen met behouden grootheden. Omdat er in het algemeen meer dan één behouden grootheid is, zullen we in het vervolg met de matrix-versie van de vergelijkingen werken.

## Vraagstukken

### V.4.1 Eigenschappen van tijdcorrelatiefuncties

- a. Bewijs dat de tijdcorrelatiefunctie  $C_{ab}(\mathbf{k}, t)$  voldoet aan de ongelijkheid

$$[\Re C_{ab}(\mathbf{k}, t)]^2 \leq C_{aa}(\mathbf{k}, 0) C_{bb}(\mathbf{k}, 0) \quad . \quad (\text{V.4.1.1})$$

Gebruik hierbij dat  $a$  en  $b$  reële functies zijn in de plaats-taal.

- b. Bewijs (4.2.20)–(4.2.25).

- c. Bewijs de volgende symmetrie-relaties voor  $\bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega)$ :

$$\bar{C}_{ab}(-\mathbf{k}, \omega) = \eta_{ab}^P \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad , \quad (\text{V.4.1.2})$$

$$\bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, -\omega) = \eta_{ab}^T \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad , \quad (\text{V.4.1.3})$$

$$\bar{C}_{ba}(\mathbf{k}, \omega) = \eta_{ab}^{PT} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad , \quad (\text{V.4.1.4})$$

$$\bar{C}_{ab}^*(\mathbf{k}, \omega) = \eta_{ab}^{PT} \bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) \quad . \quad (\text{V.4.1.5})$$

- d. Bewijs (4.2.26) en controleer dat deze relatie consistent is met (4.2.14).

### Aanwijzing voor de uitwerking

- a. Omdat  $a$  reëel is in de plaats-taal geldt in Fourier-taal

$$a^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = a(-\mathbf{k}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad . \quad (\text{V.4.1.6})$$

Voor  $b$  geldt een analoge relatie. Ga nu uit van de ongelijkheid

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} \left\langle \left\{ a[\mathbf{k}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] + \lambda b(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\} \times \right. \\ & \left. \times \left\{ a[\mathbf{k}, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] + \lambda b(\mathbf{k}, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right\}^* \right\rangle \geq 0 \quad , \quad (\text{V.4.1.7}) \end{aligned}$$

met willekeurige reële  $\lambda$ . Uitwerken leidt tot een kwadratische vorm in  $\lambda$ . De discriminant van die vorm moet dan niet-positief zijn. Dat geeft direct de gevraagde ongelijkheid.

- b. Uit (4.2.18) volgt direct (4.2.20), als wordt bedacht dat de kanonieke fase-dichtheid en de Liouville-operator beide invariant zijn onder de inversie van alle posities  $\mathbf{r}^N$  en alle impulsen  $\mathbf{p}^N$ . Voorts volgt uit (4.2.19) de relatie

$$C_{ab}(\mathbf{k}, -t) = \eta_{ab}^T C_{ab}(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (\text{V.4.1.8})$$

door gebruik te maken van het feit dat de kanonieke fase-dichtheid invariant is en de Liouville-operator van teken omslaat als alle impulsen  $\mathbf{p}^N$  worden geïnverteerd. Door geschikte combinaties te nemen van (4.2.16), (4.2.17), (4.2.20) en (V.4.1.8) bewijst men snel (4.2.21) en (4.2.22). Na het nemen van de eenzijdige Fourier-getransformeerde vindt men dan (4.2.23)–(4.2.25).

- c. De bewijzen volgen direct uit de definitie van  $\bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega)$  en uit de eigenschappen (4.2.20)–(4.2.22) en (V.4.1.8).
- d. Het bewijs van (4.2.26) volgt door allereerst op grond van de definitie (4.2.11) te schrijven:

$$\bar{C}_{ab}(\mathbf{k}, \omega) = \int_0^\infty dt \left[ e^{i\omega t} C_{ab}(\mathbf{k}, t) + e^{-i\omega t} C_{ab}(\mathbf{k}, -t) \right] . \quad (\text{V.4.1.9})$$

Gebruik van de tijdomkeer-eigenschap (V.4.1.8) leidt dan tot het tweede lid van (4.2.26). Tenslotte volgt met behulp van (4.2.25) het derde lid van (4.2.26). De controle van de consistentie met (4.2.14) kan gebeuren door het derde lid van (4.2.26) uit te werken met behulp van (4.2.14). Na gebruik van (V.4.1.5) volgt inderdaad het linkerlid van (4.2.26); de integraaltermen uit (4.2.14) vallen juist weg.

## V.4.2 Kramers-Kronig-relaties

- a. Bewijs (4.2.14) uit (4.2.33), door gebruik te maken van (4.2.26).
- b. Leid de relaties (4.2.37)–(4.2.38) af.
- c. Bewijs de *somregel*

$$C_{aa}(\mathbf{k}, i0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega'} . \quad (\text{V.4.2.1})$$

Merk op dat de integrand regulier is in de oorsprong (waarom?). De relatie heet een somregel omdat het de som (eigenlijk de integraal) van een aantal bijdragen voor verschillende frequenties uitdrukt in een eenvoudige statische correlatiefunctie (met frequentie 0). Deze statische correlatiefunctie is te berekenen met behulp van de evenwichts statistische mechanica. De Kramers-Kronig-relaties zijn natuurlijk ook ‘somregels’, maar daar is de uitkomst een dynamische (d.i. frequentie-afhankelijke) grootte, die net zo moeilijk is te berekenen als de integrand. Meestal worden ze daarom niet als somregels betiteld.

- d. Bewijs de Kramers-Kronig-relatie voor complexe  $z$  met  $\Im z > 0$ :

$$C_{aa}(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^\infty d\omega' \frac{\omega' \Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega'^2 - z^2} . \quad (\text{V.4.2.2})$$

Kennis van  $\Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0)$  langs de reële as is dus voldoende om  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  voor alle  $z$  in het bovenhalfvlak te bepalen.

**Aanwijzing voor de uitwerking**

a. Uit (4.2.33) volgt:

$$\begin{aligned} C_{ab}(\mathbf{k}, \omega + i0) - \eta_{ab}^{PT} C_{ab}^*(\mathbf{k}, \omega + i0) &= \\ &= \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega' - \omega} \left[ C_{ab}(\mathbf{k}, \omega' + i0) + \eta_{ab}^{PT} C_{ab}^*(\mathbf{k}, \omega' + i0) \right] . \end{aligned} \quad (\text{V.4.2.3})$$

Gebruik nu (4.2.26), dan volgt direct (4.2.14).

b. Kies  $\omega > 0$  en zie allereerst (4.2.35). Splits de integraal in twee delen:

$$\begin{aligned} \Re C_{aa}(\mathbf{k}, \omega + i0) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\Im C_{aa}(\mathbf{k}, \omega' + i0)}{\omega' - \omega} \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\Im C_{aa}(\mathbf{k}, -\omega' + i0)}{\omega' + \omega} , \end{aligned} \quad (\text{V.4.2.4})$$

Gebruik nu de antisymmetrie van het imaginaire deel van de autocorrelatiefunctie in de frequentie om de tweede integraal samen te voegen met de eerste. Het resultaat is (4.2.37). Het bewijs van (4.2.38) verloopt geheel analoog.

c. De afleiding van (V.4.2.1) volgt direct uit (4.2.37) door  $\omega$  nul te stellen. Het linkerlid bevat de volle autocorrelatiefunctie, omdat het imaginaire deel van de autocorrelatiefunctie oneven is in de frequentie en dus 0 is voor frequentie 0. Om dezelfde reden is de integrand regulier in de oorsprong.

d. Bereken de contour-integraal

$$\frac{1}{\pi i} \oint_C dz' \frac{z' C_{aa}(\mathbf{k}, z')}{z'^2 - z^2} , \quad (\text{V.4.2.5})$$

met de contour  $C$  gegeven door de reële as en een grote halve cirkel in het bovenhalfvlak. De uitkomst van de integraal is  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  wegens de residu-stelling. Nu is de bijdrage van de grote halve cirkel 0, als  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  voldoende snel naar 0 gaat voor grote  $|z|$ . Gebruikmakend van de antisymmetrie van de factor in de integrand waarmee de autocorrelatiefunctie wordt vermenigvuldigd ziet men dat alleen het imaginaire deel van  $C_{aa}(\mathbf{k}, z)$  bijdraagt. Aldus ontstaat (V.4.2.2).

## Hoofdstuk 5

# Collectieve excitaties en Green-Kubo-relaties voor transportgrootheden

### 5.1 Inleiding

De algemene formulering van de theorie van tijdcorrelatiefuncties uit het vorige hoofdstuk biedt een goed uitgangspunt om in concreto te gaan kijken naar de eigenschappen van een aantal tijdcorrelatiefuncties die van essentieel belang zijn voor de studie van het niet-evenwichts gedrag van gassen en vloeistoffen. Op macroscopisch niveau wordt dat gedrag bepaald door de vergelijkingen van de hydrodynamica. In die vergelijkingen komen transportgrootheden voor, namelijk de warmtegeleidingscoëfficiënt, de volumeviscositeit en de gewone of schuifviscositeit. In hoofdstuk 3 hebben we gezien dat de diffusiecoëfficiënt samenhangt met de snelheidsautocorrelatiefunctie via een Green-Kubo-relatie. In dit hoofdstuk zullen we zien dat ook voor de zójuist opgesomde transportgrootheden voor een gas of vloeistof verbanden met tijdcorrelatiefuncties bestaan. Ook voor deze grootheden gelden namelijk Green-Kubo-relaties.

Alvorens een afleiding van de Green-Kubo-relaties voor de warmtegeleidingscoëfficiënt en de viscositeiten kan worden gegeven is het nodig eerst meer informatie te krijgen over de zogenaamde *collectieve excitaties* die in een gas of vloeistof kunnen optreden. Een voorbeeld van zo'n collectieve excitatie is een geluidsgolf. Andere collectieve excitaties hangen samen met visceuze stromingen en met thermische verstoringen. Deze collectieve excitaties zullen in de volgende paragraaf worden gevonden door de gelineariseerde hydrodynamische vergelijkingen op te lossen. De aldus gevonden collectieve excitaties worden daarom ook vaak *hydrodynamische excitaties* genoemd. Kennis van de amplitudes en de frequenties van de hydrodynamische excitaties is van groot belang voor het vinden van de gezochte Green-Kubo-relaties.

De hydrodynamische vergelijkingen drukken op macroscopisch niveau uit dat in een gas of vloeistof een drietal behoudswetten gelden, namelijk het behoud van deeltjesaantal, van impuls en van energie. Om het verband met de microscopische theorie te leggen is het nodig die behoudswetten ook op microscopisch niveau te

formuleren. Dat zal gebeuren in paragraaf 3 van dit hoofdstuk.

Nadat op die manier zowel op macroscopisch als op microscopisch niveau de basis is gelegd kunnen we het eigenlijke probleem, namelijk het vinden van een verband tussen de transportgrootheden enerzijds en bepaalde tijdcorrelatiefuncties anderzijds, gaan aanpakken. We zullen zien dat een analyse van de met de behouden grootheden geassocieerde tijdcorrelatiefuncties op een natuurlijke manier tot het gezochte verband leidt. Bij die analyse zullen we veel plezier hebben van onze in het vorige hoofdstuk opgedane kennis over het projectie-operator-formalisme. We zullen met behulp daarvan laten zien dat de Fourier-getransformeerden van de tijdcorrelatiefuncties voor de deeltjesdichtheid, de impulsdichtheid en de energiedichtheid voor kleine waarden van het golfgetal betrekkelijk eenvoudige gedaantes krijgen, indien gegeneraliseerde transportgrootheden die afhangen van frequentie en golfgetal, worden ingevoerd. Die gegeneraliseerde transportgrootheden blijken vervolgens ook zelf uitgedrukt te kunnen worden in termen van specifieke tijdcorrelatiefuncties, namelijk voor de warmtestroom en de druktensor. De Green-Kubo-relaties voor de transportgrootheden zijn dan tenslotte speciale gevallen, voor frequentie en golfgetal naar nul gaande, van deze algemene uitdrukkingen voor de gegeneraliseerde transportgrootheden.

Een interessant nevenproduct van de afleiding van de Green-Kubo-relaties is een benaderde uitdrukking voor de tijdcorrelatiefunctie van de deeltjesdichtheid. Die uitdrukking kan worden gebruikt voor het interpreteren van de structuur van door het gas of vloeistof verstrooid licht. Omgekeerd hebben de uitkomsten van lichtverstrooiingsexperimenten veel informatie verschaft over de eigenschappen van gassen en vloeistoffen buiten evenwicht. We zullen kort op die experimenten ingaan in de laatste paragraaf van dit hoofdstuk.

## 5.2 Hydrodynamische excitaties

De mechanica van gassen en vloeistoffen wordt bepaald door een drietal behoudswetten, te weten de *wet van behoud van deeltjes* (of *continuïteitsvergelijking*), de *wet van impulsbehoud* (of *bewegingsvergelijking*) en de *energiebehoudswet*. Deze vergelijkingen luiden als volgt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot (n\mathbf{v}) \quad , \quad (5.2.1)$$

$$\frac{\partial (nm\mathbf{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (nm\mathbf{v}\mathbf{v} + \mathbf{P}) \quad , \quad (5.2.2)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\nabla \cdot (\varepsilon\mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : (\nabla\mathbf{v}) \quad . \quad (5.2.3)$$

Hierbij hebben de symbolen de volgende betekenis:  $n$  is de deeltjesdichtheid,  $\mathbf{v}$  de hydrodynamische snelheid,  $m$  de massa van de deeltjes,  $\mathbf{P}$  de (symmetrische) druktensor,  $\varepsilon$  de inwendige energiedichtheid en  $\mathbf{J}_q$  de warmtestroom. In het vervolg zullen we ook gebruiken de impulsdichtheid  $\mathbf{g} = nm\mathbf{v}$  en de inwendige energie per deeltje  $e = \varepsilon/n$ .

De druktensor is de som van de evenwichtsdruktensor, die is bepaald door de



hydrostatische evenwichtsdruk  $p$ , en een visceuze druktensor:

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \mathbf{\Pi} \quad , \quad (5.2.4)$$

met  $\mathbf{U}$  de eenheidstensor. De visceuze druktensor  $\mathbf{\Pi}$  en de warmtestroom  $\mathbf{J}_q$  zijn alleen van nul verschillend als het hydrodynamische systeem niet-uniform is. Als de non-uniformiteiten niet al te groot zijn dan hangen beide lineair af van gradiënten van locale fysische grootheden, namelijk de hydrodynamische snelheid  $\mathbf{v}$  en de temperatuur  $T$ . Men vindt voor  $\mathbf{\Pi}$  een lineair verband met het gesymmetriseerde spoorloze deel van de tensor  $\nabla\mathbf{v}$  en met het spoor  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  van diezelfde tensor:

$$\mathbf{\Pi} = -\eta[(\nabla\mathbf{v}) + (\widetilde{\nabla\mathbf{v}}) - \frac{2}{3}\nabla \cdot \mathbf{v}\mathbf{U}] - \eta_v \nabla \cdot \mathbf{v}\mathbf{U} \quad , \quad (5.2.5)$$

met  $\eta$  de (schuif)viscositeit en  $\eta_v$  de volumeviscositeit. Het slangetje geeft de ge-transponeerde tensor (met de twee indices verwisseld) aan. Voor de warmtestroom vindt men:

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T \quad , \quad (5.2.6)$$

met  $\lambda$  het warmtegeleidingsvermogen.

Als (5.2.4)–(5.2.6) worden ingevuld in de behoudswetten (5.2.2)–(5.2.3) dan kunnen de hydrodynamische wetten in de volgende vorm worden gegoten:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot (n\mathbf{v}) \quad , \quad (5.2.7)$$

$$\frac{\partial (nm\mathbf{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (nm\mathbf{v}\mathbf{v}) - \nabla p + (\frac{1}{3}\eta + \eta_v)\nabla\nabla \cdot \mathbf{v} + \eta\Delta\mathbf{v} \quad , \quad (5.2.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\varepsilon\mathbf{v}) + \lambda\Delta T - p\nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2}\eta[(\nabla\mathbf{v}) + (\widetilde{\nabla\mathbf{v}}) - \frac{2}{3}\nabla \cdot \mathbf{v}\mathbf{U}]^2 \\ &\quad + \eta_v(\nabla \cdot \mathbf{v})^2 \quad , \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

waar in de laatste vergelijking rechts het kwadraat van de tensor staat voor de dubbele contractie van de tensor met zichzelf.

We zijn nu in het bijzonder geïnteresseerd in de tijdontwikkeling van kleine verstoringen van het evenwicht. In evenwicht is  $n = n_0$  en  $\varepsilon = \varepsilon_0 = n_0 e_0$ , met  $n_0$  en  $\varepsilon_0$  (dus ook  $e_0$ ) onafhankelijk van plaats en tijd. Tevens geldt dan  $p = p_0$  en  $T = T_0$ . De snelheid  $\mathbf{v}$  kunnen we gelijk aan 0 kiezen. Als er kleine plaats- en tijdafhanke-lijke verstoringen van het evenwicht aanwezig zijn in het systeem dan kunnen we schrijven:

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \delta n(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (5.2.10)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \delta\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (5.2.11)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (5.2.12)$$

$$p(\mathbf{r}, t) = p_0 + \delta p(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (5.2.13)$$

$$T(\mathbf{r}, t) = T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (5.2.14)$$

De tijdevolutie van de verstoringen  $\delta n$ ,  $\delta\mathbf{g}$  en  $\delta\varepsilon$  volgen door lineariseren van de vergelijkingen (5.2.7)–(5.2.9). Men vindt dan na introductie van  $\delta\mathbf{g} = n_0 m \delta\mathbf{v}$ :

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = -\frac{1}{m}\nabla \cdot \delta\mathbf{g} \quad , \quad (5.2.15)$$

$$\frac{\partial \delta \mathbf{g}}{\partial t} = -\nabla \delta p + \frac{\frac{1}{3}\eta + \eta_v}{nm} \nabla \nabla \cdot \delta \mathbf{g} + \frac{\eta}{nm} \Delta \delta \mathbf{g} \quad , \quad (5.2.16)$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -\frac{h}{m} \nabla \cdot \delta \mathbf{g} + \lambda \Delta \delta T \quad , \quad (5.2.17)$$

met  $h = (\varepsilon + p)/n$  de enthalpie per deeltje. We lieten hier de index 0 bij  $n$ ,  $p$  en  $\varepsilon$  weer weg. Een geschiktere vorm voor deze vergelijkingen ontstaat als we  $\delta p$  en  $\delta T$  uitdrukken in  $\delta n$  en  $\delta \varepsilon$ . Dit is mogelijk als het systeem lokaal in evenwicht blijft. In dat geval hangen namelijk de verstoringen in de druk en de temperatuur volgens de wetten van de thermodynamica samen met de verstoringen in de deeltjesdichtheid en de energiedichtheid. Onder die omstandigheden vinden we (zie vraagstuk V.5.1):

$$\delta p = \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) \delta n + \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \delta \varepsilon \quad , \quad (5.2.18)$$

$$\delta T = -\left( \frac{h}{nc_v} - \frac{\alpha_p T}{n^2 c_v \kappa_T} \right) \delta n + \frac{1}{nc_v} \delta \varepsilon \quad . \quad (5.2.19)$$

Hierbij is  $c_s$  de geluidssnelheid,  $\alpha_p$  de thermische uitzettingscoëfficiënt bij constante druk,  $\kappa_T$  de isotherme compressibiliteit en  $c_v$  de soortelijke warmte bij constant volume. Als we (5.2.18) en (5.2.19) invullen in (5.2.15)–(5.2.17) dan komt er:

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = -\frac{1}{m} \nabla \cdot \delta \mathbf{g} \quad , \quad (5.2.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \mathbf{g}}{\partial t} &= -\left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) \nabla \delta n + \frac{\frac{1}{3}\eta + \eta_v}{nm} \nabla \nabla \cdot \delta \mathbf{g} + \frac{\eta}{nm} \Delta \delta \mathbf{g} \\ &\quad - \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \nabla \delta \varepsilon \quad , \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -\frac{\lambda}{nc_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \right) \Delta \delta n - \frac{h}{m} \nabla \cdot \delta \mathbf{g} + \frac{\lambda}{nc_v} \Delta \delta \varepsilon \quad . \quad (5.2.22)$$

We nemen nu de ruimtelijke Fourier-getransformeerde van deze vergelijkingen. Dan worden de vergelijkingen:

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = -\frac{i}{m} \mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{g} \quad , \quad (5.2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \mathbf{g}}{\partial t} &= -i \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) \mathbf{k} \delta n - \left( \frac{\frac{1}{3}\eta + \eta_v}{nm} \mathbf{k} \mathbf{k} + \frac{\eta}{nm} k^2 \mathbf{U} \right) \cdot \delta \mathbf{g} \\ &\quad - i \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \mathbf{k} \delta \varepsilon \quad , \end{aligned} \quad (5.2.24)$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = \frac{\lambda}{nc_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \right) k^2 \delta n - i \frac{h}{m} \mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{g} - \frac{\lambda}{nc_v} k^2 \delta \varepsilon \quad . \quad (5.2.25)$$

Dit zijn vijf gekoppelde eerste-orde differentiaalvergelijkingen voor de evolutie van  $\delta n$ ,  $\delta \mathbf{g}$  en  $\delta \varepsilon$ . Ze kunnen worden opgelost als de begincondities op  $t = 0$  zijn gegeven.

De koppeling tussen de vergelijkingen is ten dele schijn. De eerste en de laatste vergelijking bevatten namelijk alleen  $\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{g}$  en niet de andere componenten van  $\delta \mathbf{g}$ . Het deel van  $\delta \mathbf{g}$  dat loodrecht staat op  $\mathbf{k}$ , en dat we in het vervolg zullen noteren als  $\delta \mathbf{g}_\perp$ , komt alleen in (5.2.24) voor. De vergelijking voor deze transversale component luidt:

$$\frac{\partial \delta \mathbf{g}_\perp}{\partial t} = -\frac{\eta}{nm} k^2 \delta \mathbf{g}_\perp \quad . \quad (5.2.26)$$

De oplossing van (5.2.26) is eenvoudig:

$$\delta \mathbf{g}_\perp(\mathbf{k}, t) = e^{-\eta/(nm)k^2 t} \delta \mathbf{g}_\perp(\mathbf{k}, 0) \quad . \quad (5.2.27)$$

Na inverse Fourier-transformatie volgt hieruit:

$$\delta \mathbf{g}_\perp(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{nm}{4\pi\eta t} \right)^{3/2} \int d\mathbf{r}' \exp\left( -\frac{nm|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{4\eta t} \right) \delta \mathbf{g}_\perp(\mathbf{r}', t=0) \quad . \quad (5.2.28)$$

We zien hieruit dat verstoringen in het transversale snelheidsveld uitdempen op een analoge manier als in een diffusieproces. De rol van de diffusieconstante wordt hier gespeeld door de *kinematische viscositeit*  $\eta/(nm)$ . De hier gevonden verstoring is een voorbeeld van een *hydrodynamische excitatie* (een ‘*hydrodynamic mode*’) en wel de *visceuze excitatie*. Omdat er twee onafhankelijke richtingen voor  $\delta \mathbf{g}_\perp$  zijn te kiezen zijn er twee onafhankelijke visceuze excitaties. De frequentie van de visceuze excitaties is puur imaginair, namelijk

$$z_V(\mathbf{k}) = -i \frac{\eta}{nm} k^2 \quad . \quad (5.2.29)$$

De *amplitudes* van de excitaties zijn:

$$a_{V,i}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{e}_i \cdot \delta \mathbf{g}_\perp(\mathbf{k}, t) \quad , \quad (5.2.30)$$

met  $\mathbf{e}_i$  (voor  $i = 1, 2$ ) twee (onderling loodrechte) eenheidsvectoren die loodrecht op  $\mathbf{k}$  staan. Na eenzijdige Fourier-transformatie naar de tijd vinden we uit (5.2.27):

$$a_{V,i}(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{z + i\eta/(nm)k^2} a_{V,i}(\mathbf{k}, t=0) \quad . \quad (5.2.31)$$

Er is blijkbaar een pool bij  $z = z_V$ .

We keren nu terug naar het stelsel (5.2.23)–(5.2.25) en bezien de overige drie vergelijkingen, namelijk voor  $\delta n$ ,  $\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{g}$  en  $\delta \varepsilon$ . Met de notatie  $\delta g_\parallel = \hat{\mathbf{k}} \cdot \delta \mathbf{g}$  voor de verstoring van het longitudinale snelheidsveld (waar  $\hat{\mathbf{k}}$  een eenheidsvector in de richting van  $\mathbf{k}$  is, als tevoren) worden de vergelijkingen:

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = -\frac{i}{m} k \delta g_\parallel \quad , \quad (5.2.32)$$

$$\frac{\partial \delta g_\parallel}{\partial t} = -i \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) k \delta n - \frac{\frac{4}{3}\eta + \eta_v}{nm} k^2 \delta g_\parallel - i \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} k \delta \varepsilon \quad , \quad (5.2.33)$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = \frac{\lambda}{nc_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \right) k^2 \delta n - i \frac{h}{m} k \delta g_\parallel - \frac{\lambda}{nc_v} k^2 \delta \varepsilon \quad . \quad (5.2.34)$$

Om dit stelsel op te lossen voeren we een kolomvector  $\mathbf{X}(\mathbf{k}, t)$  in volgens:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \delta n \\ \delta g_\parallel \\ \delta \varepsilon \end{pmatrix} \quad , \quad (5.2.35)$$

en een matrix  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{m}k & 0 \\ \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) k & -i\frac{4}{3}\frac{\eta+\eta_v}{nm}k^2 & \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T}k \\ i\frac{\lambda}{nc_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \right) k^2 & \frac{h}{m}k & -i\frac{\lambda}{nc_v}k^2 \end{pmatrix} . \quad (5.2.36)$$

Dan kunnen we het stelsel schrijven als

$$\frac{\partial \mathbf{X}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -i\mathbf{A}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{X}(\mathbf{k}, t) . \quad (5.2.37)$$

De oplossingen volgen door een linker-eigenwaarde-probleem op te lossen van de vorm

$$\mathbf{Y}_j(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}) = z_j(\mathbf{k})\mathbf{Y}_j(\mathbf{k}) , \quad (5.2.38)$$

met (tijdonafhankelijke) eigenvectoren  $\mathbf{Y}_j(\mathbf{k})$  voor  $j = 1, 2, 3$ . Immers, door voorvermenigvuldigen van (5.2.37) met  $\mathbf{Y}_j$  ontstaat dan

$$\frac{\partial a_j(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -iz_j(\mathbf{k})a_j(\mathbf{k}, t) . \quad (5.2.39)$$

met  $a_j(\mathbf{k}, t) \equiv \mathbf{Y}_j(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{X}(\mathbf{k}, t)$ . De oplossing is nu triviaal:

$$a_j(\mathbf{k}, t) = e^{-iz_j(\mathbf{k})t} a_j(\mathbf{k}, t=0) . \quad (5.2.40)$$

De combinaties  $a_j(\mathbf{k}, t)$  zijn weer de amplitudes van de hydrodynamische excitaties. De bijbehorende excitatie-frequenties zijn  $z_j(\mathbf{k})$ .

Het bepalen van  $z_j$  en  $a_j$  uit het eigenwaarde-probleem (5.2.37) is eenvoudig, althans voor kleine  $k$  (zie vraagstuk V.5.2). Oplossen van de karakteristieke vergelijking voor  $z_j$  tot en met orde  $k^2$  geeft drie frequenties:

$$z_T(\mathbf{k}) = -iD_T k^2 . \quad (5.2.41)$$

$$z_{s,i}(\mathbf{k}) = (-1)^i c_s k - i\Gamma_s k^2 , \quad (5.2.42)$$

met  $i = 1, 2$  en met de afkortingen:

$$D_T = \frac{\lambda}{nc_p} , \quad (5.2.43)$$

$$\Gamma_s = \frac{\frac{4}{3}\eta + \eta_v}{2nm} + \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{\lambda}{2nc_p} . \quad (5.2.44)$$

De eigenvectoren  $\mathbf{Y}_j$  luiden tot in nulde orde van  $k$ :

$$\mathbf{Y}_T = \begin{pmatrix} -h \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} , \quad \mathbf{Y}_{s,i} = \begin{pmatrix} mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \\ (-1)^i c_s \\ \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \end{pmatrix} . \quad (5.2.45)$$

De bijbehorende amplitudes zijn in orde  $k^0$ :

$$a_T(\mathbf{k}, t) = \delta\varepsilon(\mathbf{k}, t) - h \delta n(\mathbf{k}, t) , \quad (5.2.46)$$

$$a_{s,i}(\mathbf{k}, t) = \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) \delta n(\mathbf{k}, t) + (-1)^i c_s \delta g_{\parallel}(\mathbf{k}, t) + \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \delta\varepsilon(\mathbf{k}, t) . \quad (5.2.47)$$

Na eenzijdige Fourier-transformatie naar de tijd vinden we

$$a_T(\mathbf{k}, z) = \frac{ia_T(\mathbf{k}, t=0)}{z + ik^2 D_T} , \quad (5.2.48)$$

$$a_{s,i}(\mathbf{k}, z) = \frac{ia_{s,i}(\mathbf{k}, t=0)}{z - (-1)^i c_s k + ik^2 \Gamma_s} . \quad (5.2.49)$$

Er zijn polen bij de excitatie-frequenties  $z = z_T$  en  $z = z_{s,i}$ . De hier gevonden excitaties zijn de *thermische excitatie* en de *akoestische excitaties*. De eerste is een puur gedempte excitatie, met een imaginaire frequentie. De demping wordt bepaald door de *thermische diffusiecoëfficiënt*  $D_T$ . De geluidsexcitaties zijn gedempte golven. Omdat er bij elke  $\mathbf{k}$  een heenlopende en een teruglopende golf mogelijk is, worden er twee akoestische excitaties gevonden. De fasesnelheid van de geluidsexcitaties wordt gegeven door het quotiënt van frequentie en golfgetal voor verdwijnend golfgetal, dus door  $c_s$ , zoals verwacht. De demping van de geluidsgolven wordt gegeven door de puur imaginaire bijdrage van orde  $k^2$  in (5.2.42). De grootte  $\Gamma_s$  heet de *geluidsdempingscoëfficiënt*. Zowel visceuze effecten als warmtegeleiding dragen tot de demping bij.

Een algemene oplossing van het stelsel van gelineariseerde hydrodynamische vergelijkingen (5.2.23)–(5.2.25) wordt gegeven door een lineaire combinatie van de vijf hydrodynamische excitaties die we hierboven hebben afgeleid, namelijk twee visceuze excitaties, een thermische excitatie en twee akoestische excitaties. De frequenties van de excitaties zijn bepaald tot in tweede orde van  $k$ . Alle excitaties zijn gedempt, door dissipatieve effecten tengevolge van warmtegeleiding en viscositeit.

### 5.3 Microscopische behoudswetten

De hydrodynamische behoudswetten die we in de vorige paragraaf bespraken zijn een afspiegeling van behoudswetten die op moleculair niveau gelden. We zullen deze microscopische behoudswetten nu systematisch afleiden uit de microscopische bewegingsvergelijkingen. Vanaf het begin zullen we alle wetten formuleren in Fourier-taal.

De microscopische deeltjesdichtheid in Fourier-taal luidt:

$$n(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} . \quad (5.3.1)$$

De tijdontwikkeling van de deeltjesdichtheid volgt uit de Hamilton-vergelijkingen. In termen van de Liouville-operator komt er:

$$i\mathcal{L}n(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} . \quad (5.3.2)$$

Een andere vorm ontstaat door introduceren van de microscopische impulsdichtheid in Fourier-taal:

$$\mathbf{g}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} . \quad (5.3.3)$$

Dan wordt (5.3.2):

$$i\mathcal{L}n(\mathbf{k}) = -\frac{i}{m}\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{k}) \quad . \quad (5.3.4)$$

Dit is de microscopische continuïteitsvergelijking. De vergelijking drukt het behoud van deeltjes uit. Immers, als  $\mathbf{k}$  naar 0 gaat dan wordt het rechterlid van (5.3.4) gelijk aan 0, zodat  $n(\mathbf{k})$  in die limiet een behouden grootheid is.

De tijdontwikkeling van de impulsdichtheid in Fourier-taal is:

$$i\mathcal{L}\mathbf{g}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N (i\mathcal{L}\mathbf{p}_i) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad . \quad (5.3.5)$$

We vullen hierin in de bewegingsvergelijking voor deeltje  $i$  volgens welke geldt:

$$i\mathcal{L}\mathbf{p}_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \quad . \quad (5.3.6)$$

Dan vinden we

$$i\mathcal{L}\mathbf{g}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}) \quad , \quad (5.3.7)$$

waar we de dubbelsom symmetriseerden in de indices  $i, j$ . Door die symmetrisatie is duidelijk te zien dat de dubbelsom 0 wordt als  $\mathbf{k}$  naar nul gaat. We kunnen dit expliciet maken door te schrijven:

$$i\mathcal{L}\mathbf{g}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{k}) \quad , \quad (5.3.8)$$

met de microscopische druktensor gegeven door een som van een kinetische en een potentiële bijdrage:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{kin}} + \mathbf{P}_{\text{pot}} \quad . \quad (5.3.9)$$

De kinetische druktensor is:

$$\mathbf{P}_{\text{kin}}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad , \quad (5.3.10)$$

terwijl de potentiële druktensor luidt

$$\mathbf{P}_{\text{pot}}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2}i \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad . \quad (5.3.11)$$

We merken op dat beide delen van de druktensor symmetrisch zijn in de twee tensorindices. De vergelijking (5.3.8) drukt het behoud van impuls uit. Opnieuw is dit te zien door de limiet  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  te bezien.

Tenslotte kijken we naar de energie. De microscopische energiedichtheid in Fourier-taal is de som van een kinetische en een potentiële bijdrage:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\text{kin}}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{\text{pot}}(\mathbf{k}) \quad . \quad (5.3.12)$$

De kinetische energiedichtheid in Fourier-taal luidt:

$$\varepsilon_{\text{kin}}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} . \quad (5.3.13)$$

De potentiële energiedichtheid in Fourier-taal is:

$$\varepsilon_{\text{pot}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \varphi(r_{ij}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} , \quad (5.3.14)$$

waar we de interactie-energie van de deeltjes  $i$  en  $j$  voor de helft ter plekke  $\mathbf{r}_i$  (en voor de andere helft ter plekke  $\mathbf{r}_j$ ) localiseerden. De tijdontwikkeling van de energiedichtheid in Fourier-taal wordt nu:

$$\begin{aligned} i\mathcal{L}\varepsilon(\mathbf{k}) &= -i\mathbf{k} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{p_i^2}{2m} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot (i\mathcal{L}\mathbf{p}_i) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \\ &\quad - \frac{1}{2} i\mathbf{k} \cdot \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \varphi(r_{ij}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} . \end{aligned} \quad (5.3.15)$$

Door analoge manipulaties als hierboven bij de impulsbehoudswet werden uitgevoerd kan men bewijzen (zie vraagstuk V.5.3) dat er komt:

$$i\mathcal{L}\varepsilon(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_\varepsilon(\mathbf{k}) . \quad (5.3.16)$$

De energiestroom in Fourier-taal is de som van een kinetische en een potentiële term:

$$\mathbf{j}_\varepsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{j}_{\varepsilon,\text{kin}}(\mathbf{k}) + \mathbf{j}_{\varepsilon,\text{pot}}(\mathbf{k}) . \quad (5.3.17)$$

Het kinetische deel luidt:

$$\mathbf{j}_{\varepsilon,\text{kin}}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{p_i^2}{2m} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} , \quad (5.3.18)$$

zoals reeds te zien is aan de eerste term rechts in (5.3.15). Het potentiële deel van de energiestroom wordt gevonden als:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\varepsilon,\text{pot}}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \varphi(r_{ij}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \\ &\quad - \frac{1}{4} i \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \mathbf{r}_{ij} \frac{\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} . \end{aligned} \quad (5.3.19)$$

De vergelijking (5.3.16) drukt het behoud van energie op moleculaire schaal uit.

We hebben nu de drie microscopische behoudswetten voor deeltjesaantal, impuls en energie afgeleid. In de volgende paragraaf zullen we zien hoe we deze behoudswetten kunnen gebruiken om formele uitdrukkingen af te leiden voor de tijdcorrelatiefuncties geassocieerd met de behouden grootheden. Daarbij zullen we gebruik maken van het projectie-operator-formalisme uit het vorige hoofdstuk.

## 5.4 Tijdcorrelatiefuncties voor behouden grootheden

### 5.4.1 Algemene eigenschappen

De tijdcorrelatiefuncties voor de deeltjesdichtheid, de impulsdichtheid en de de energiedichtheid hebben de algemene vorm:

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = \langle a_j(\mathbf{k}) | \frac{i}{z + \mathcal{L}} | a_i(\mathbf{k}) \rangle \quad , \quad (5.4.1)$$

met  $|a_i(\mathbf{k})\rangle$  een der vijf behouden grootheden  $|n(\mathbf{k})\rangle$ ,  $|\mathbf{g}(\mathbf{k})\rangle$  of  $|\varepsilon(\mathbf{k})\rangle$ . We zullen in het vervolg de labels  $i$  en  $j$  vervangen door de geassocieerde symbolen voor de fysische grootheden  $a_i$ , dus  $n$ ,  $\mathbf{g}$  en  $\varepsilon$ .

De tijdcorrelatiefuncties bezitten de symmetrie-eigenschappen die zijn geformuleerd in paragraaf 4.2.2. Omdat voor alle behouden grootheden geldt dat  $\eta^{PT} = 1$  volgt uit (4.2.24) dat de matrix  $C_{ij}(\mathbf{k}, z)$  symmetrisch is onder verwisseling van de indices  $i$  en  $j$ :

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = C_{ji}(\mathbf{k}, z) \quad . \quad (5.4.2)$$

Voorts volgt uit de eigenschap (4.2.23) onder ruimtelijke spiegeling dat een aantal tijdcorrelatiefuncties even zijn in  $\mathbf{k}$  en de overige oneven. Men vindt namelijk

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = C_{ij}(-\mathbf{k}, z) \quad (5.4.3)$$

voor  $ij = nn, n\varepsilon, \varepsilon\varepsilon$  of  $\mathbf{g}\mathbf{g}$ , en :

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = -C_{ij}(-\mathbf{k}, z) \quad (5.4.4)$$

voor  $ij = n\mathbf{g}$  of  $\varepsilon\mathbf{g}$ .

Additionele resultaten volgen door te bedenken dat de functies specifieke symmetrie-eigenschappen bezitten onder rotaties om de richting van  $\mathbf{k}$ . We moeten daarvoor onderscheiden tussen de componenten van  $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  evenwijdig aan en loodrecht op de golfvector, namelijk  $g_{\parallel}(\mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{k})$  en  $\mathbf{g}_{\perp}(\mathbf{k}) \equiv \mathbf{g}(\mathbf{k}) - \hat{\mathbf{k}}g_{\parallel}(\mathbf{k})$ . Bij draaiing van het coördinatenstelsel over  $\pi$  om  $\mathbf{k}$  gaat  $\mathbf{g}_{\perp}(\mathbf{k})$  over in zijn tegengestelde, terwijl  $g_{\parallel}(\mathbf{k})$  hetzelfde blijft, net als  $n(\mathbf{k})$  en  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Als gevolg daarvan vinden we

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = 0 \quad (5.4.5)$$

voor  $ij = n\mathbf{g}_{\perp}$ ,  $\varepsilon\mathbf{g}_{\perp}$  en  $g_{\parallel}\mathbf{g}_{\perp}$ . Er zijn dus geen kruiscorrelaties tussen  $\mathbf{g}_{\perp}$  enerzijds en  $n$ ,  $\varepsilon$ ,  $g_{\parallel}$  anderzijds. Door rotatie over  $\pi/2$  om  $\mathbf{k}$  heen volgt (als we tevens (5.4.2) gebruiken), dat er ook geen kruiscorrelaties zijn tussen de twee onderling orthogonale componenten van  $\mathbf{g}_{\perp}$ . Als we die twee componenten noteren als  $g_{\perp,i} \equiv \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{g}_{\perp}$ , met de twee (onderling orthogonale) eenheidsvectoren  $\mathbf{e}_i$  (voor  $i = 1, 2$ ) loodrecht op  $\mathbf{k}$ , als tevoren, dan vinden we dus:

$$C_{ij}(\mathbf{k}, z) = 0 \quad (5.4.6)$$

voor  $i = g_{\perp,1}$  en  $j = g_{\perp,2}$ . Bovendien zien we dan ook dat voor deze keus van  $i$  en  $j$  geldt:

$$C_{ii}(\mathbf{k}, z) = C_{jj}(\mathbf{k}, z) \quad . \quad (5.4.7)$$



We zullen deze twee onderling gelijke tijdcorrelatiefuncties in het vervolg noteren als  $C_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z)$ . Ook de label  $g_{\parallel}$  zullen we in het vervolg verkorten tot  $\parallel$ .

Het voorafgaande kunnen we als volgt samenvatten. Er zijn 7 onafhankelijke tijdcorrelatiefuncties, namelijk  $C_{nn}$ ,  $C_{\varepsilon\varepsilon}$ ,  $C_{\parallel,\parallel}$ ,  $C_{n\varepsilon}$ ,  $C_{n\parallel}$ ,  $C_{\varepsilon\parallel}$  en  $C_{\perp,\perp}$ . Al deze functies zijn even in  $\mathbf{k}$  (dit geldt ook voor de functies  $C_{n\parallel}$  en  $C_{\varepsilon\parallel}$ , ondanks het in (5.4.4) optredende extra teken, waarom?). Men ziet gemakkelijk in (hoe?) dat de functies in feite alleen afhangen van de absolute waarde  $k = |\mathbf{k}|$  van de golfvector, en niet van zijn richting.

Ter berekening van de tijdcorrelatiefuncties zullen we gebruik maken van de projectie-operator-techniek uit het vorige hoofdstuk (zie paragraaf 4.3). De te gebruiken vergelijking is (4.3.32). In matrix-notatie luidt deze vergelijking:

$$[z\mathbf{I} - \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) + i\mathbf{M}(\mathbf{k}, z)] \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}, z) = i\mathbf{C}(\mathbf{k}) \quad , \quad (5.4.8)$$

met  $\mathbf{I}$  de eenheidsmatrix. In het rechterlid lieten we het argument  $t = 0$  in de statische correlatiefunctie weg. Ook in het vervolg zullen we steeds de conventie  $C(\mathbf{k}) \equiv C(\mathbf{k}, t = 0)$  gebruiken.

Zoals we in het vorige hoofdstuk al opmerkten is het projectie-operator-formalisme nuttig als er een separatie van tijdschalen is, d.w.z. als de tijdschaal waarop de correlatiefuncties  $\mathbf{C}(\mathbf{k}, t)$  evolueren veel groter is dan die waarop de geheugenkernen  $\mathbf{M}(\mathbf{k}, t)$  veranderen. In dat geval is namelijk de Markov-benadering voor de geheugenkernen te maken. Voor kleine waarden van  $k$  zijn we inderdaad in die situatie, omdat de behoudswetten impliceren dat de tijdcorrelatiefuncties traag veranderen als  $k$  klein is. In frequentie-taal betekent dit dat we bij de berekening van de tijdcorrelatiefuncties  $\mathbf{C}(\mathbf{k}, z)$  voor kleine  $k$  (en niet al te grote  $z$ ) gebruik kunnen maken van (5.4.8) met een Markov-benaderde versie van de geheugenkern. Dit zullen we dan ook in het vervolg doen.

Omdat de matrix van tijdcorrelatiefuncties een blokstructuur heeft wegens de zojuist afgeleide symmetrie-eigenschappen, is de vergelijking (5.4.8) op te splitsen in aparte vergelijkingen voor de tijdcorrelatiefuncties met labels  $n$ ,  $\varepsilon$ ,  $\parallel$  enerzijds en met de label  $\perp$  anderzijds. Eenzelfde opsplitsing zagen we ook al gebeuren bij de hydrodynamische vergelijkingen in paragraaf 5.2. We zullen de gesplitste vergelijkingen apart bezien.

#### 5.4.2 Tijdcorrelatiefunctie voor de transversale impulsdichtheid

De tijdcorrelatiefunctie  $C_{\perp,\perp}$  kan eenvoudig worden bepaald uit (5.4.8) door gebruik te maken van de blokstructuur van de vergelijking. We vinden:

$$[z - \Omega_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) + iM_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z)] C_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z) = iC_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) \quad . \quad (5.4.9)$$

De statische correlatiefunctie in het rechterlid is eenvoudig te bepalen (zie vraagstuk V.5.4). Men vindt namelijk (zie (V.5.4.17)):

$$\begin{aligned} C_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) &= \langle g_{\perp,i}(\mathbf{k}) | g_{\perp,i}(\mathbf{k}) \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \langle g_{\perp,i}^*(\mathbf{k}) g_{\perp,i}(\mathbf{k}) \rangle = nmk_B T \quad , \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

voor  $i = 1$  of  $2$ .

De frequentie  $\Omega_{\perp,\perp}(\mathbf{k})$  volgt uit (4.3.30) als:

$$\Omega_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) \langle g_{\perp,i}(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | g_{\perp,i}(\mathbf{k}) \rangle \quad , \quad (5.4.11)$$

met  $i = 1$  of  $2$ . Hierbij is volgens (4.3.28) de functie  $\Delta_{\perp,\perp}(\mathbf{k})$  gelijk aan de inverse van de statische correlatiefunctie, en dus gegeven door:

$$\Delta_{\perp,\perp}(\mathbf{k}) = \frac{1}{nmk_B T} \quad . \quad (5.4.12)$$

De tweede factor in (5.4.11) is echter gelijk aan 0, zoals men direct ziet uit de invariantie onder tijdomkeer (zie ook de opmerking onder (4.3.17)). Expliciet blijkt dit ook na invullen van (5.3.8) en gebruiken van het feit dat het gemiddelde van een oneven aantal impulsen altijd 0 is. De conclusie is dat de frequentie  $\Omega_{\perp,\perp}(\mathbf{k})$  gelijk aan 0 is.

Tenslotte bezien we de geheugenkern  $M_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z)$  in (5.4.9). Deze volgt uit (4.3.31). Met gebruik van (5.4.12) ontstaat:

$$M_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{nmk_B T} \langle g_{\perp,i}(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | g_{\perp,i}(\mathbf{k}) \rangle \quad , \quad (5.4.13)$$

voor  $i = 1$  of  $2$ . Omdat de keus voor één van deze waarden het resultaat niet beïnvloedt, zullen we de index  $i$  verder weglaten. Uit de impulsbehoudswet (5.3.8) volgt direct dat  $M_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z)$  evenredig is met  $k^2$ , en kan worden geschreven als:

$$M_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z) = \frac{k^2}{nm} \eta(\mathbf{k}, z) \quad , \quad (5.4.14)$$

met de afkorting:

$$\eta(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{k_B T} \langle P_{\parallel,\perp}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | P_{\parallel,\perp}(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (5.4.15)$$

Hierbij is  $P_{\parallel,\perp}(\mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}_i$  (voor  $i = 1$  of  $2$ ) een specifieke component van de druktensor  $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ .

Na invullen van (5.4.10) en (5.4.14) in (5.4.9) ontstaat:

$$C_{\perp,\perp}(\mathbf{k}, z) = \frac{inmk_B T}{z + ik^2 \eta(\mathbf{k}, z)/(nm)} \quad . \quad (5.4.16)$$

We zien hieruit dat de Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefunctie voor de transversale impulsdichtheid een soortgelijke vorm heeft als de conditionele waarschijnlijkheidsverdeling voor diffusie die we in hoofdstuk 3 bekeken. In plaats van de gegeneraliseerde diffusieconstante  $D(\mathbf{k}, z)$  treedt nu op de functie  $\eta(\mathbf{k}, z)/(nm)$ .

Voor kleine  $k$  kunnen we nu de Markov-benadering voor de geheugenkern, dus voor  $\eta(\mathbf{k}, z)$ , gebruiken. In de noemer van (5.4.16) kunnen we dan  $\eta(\mathbf{k}, z)$  vervangen door  $\lim_{z \downarrow i0} \lim_{k \rightarrow 0} \eta(\mathbf{k}, z)$ . De Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefunctie heeft nu blijkbaar een pool bij

$$z = -i \frac{k^2}{nm} \lim_{z \downarrow i0} \lim_{k \rightarrow 0} \eta(\mathbf{k}, z) \quad . \quad (5.4.17)$$

Deze poolstructuur is dezelfde als die welke we vonden bij de hydrodynamische excitaties in paragraaf 5.2. De frequentie (5.4.17) is juist die van de visceuze excitatie als we de limiet van  $\eta(\mathbf{k}, z)$  identificeren met de viscositeit  $\eta$ , dus als we schrijven:

$$\eta = \frac{i}{k_B T} \lim_{z \downarrow i0} \lim_{k \rightarrow 0} \langle P_{\parallel, \perp}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}} \mathcal{Q} | P_{\parallel, \perp}(\mathbf{k}) \rangle . \quad (5.4.18)$$

Dit is de *Green-Kubo-relatie* voor de viscositeit. De functie  $\eta(\mathbf{k}, z)$  heet de *gegeneraliseerde viscositeit*. Blijkbaar is de viscositeit net als de diffusieconstante te bepalen uit een tijdcorrelatiefunctie, en wel de tijdcorrelatiefunctie voor de component  $P_{\parallel, \perp}(\mathbf{k})$  van de druktensor. Men kan overigens bewijzen dat in de limiet van verdwijnende  $k$  en  $z$  de projectie-operatoren ook weggelaten kunnen worden, mits de volgorde der limieten nauwkeurig in acht wordt genomen (eerst  $k$  naar 0, en dan pas  $z$  naar  $i0$ , vergelijk de discussie in hoofdstuk 3).

Door terugtransformeren naar de tijd vinden we uit (5.4.16) dat de tijdcorrelatiefunctie voor de transversale impulsdichtheid voor kleine  $k$  en grote  $t$  de benaderde vorm heeft:

$$C_{\perp, \perp}(\mathbf{k}, t) \simeq nmk_B T \exp\left(-k^2 \frac{\eta}{nm} t\right) . \quad (5.4.19)$$

Duidelijk is hieraan te zien dat de tijdcorrelatiefunctie inderdaad traag verandert als  $k$  klein is: de invloed van de impulsbehoudswet is goed merkbaar.

### 5.4.3 Tijdcorrelatiefuncties voor de deeltjesdichtheid, de longitudinale impulsdichtheid en de energiedichtheid

De vergelijking (5.4.8) geeft een stel van gekoppelde lineaire vergelijkingen voor de 6 onafhankelijke Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties  $C_{nm}$ ,  $C_{\varepsilon\varepsilon}$ ,  $C_{\parallel, \parallel}$ ,  $C_{n\varepsilon}$ ,  $C_{n\parallel}$  en  $C_{\varepsilon\parallel}$ , die samen een symmetrische  $3 \times 3$  matrix vormen, met rijen en kolommen aangeduid door de indices  $n$ ,  $\parallel$  en  $\varepsilon$ . De in deze vergelijkingen voorkomende matrix-elementen van de frequentie-matrix  $\mathbf{\Omega}$  en de geheugenkern-matrix  $\mathbf{M}$  zijn moeilijk te berekenen voor algemene waarden van het golfgetal  $k$ . We zullen ons daarom in het vervolg beperken tot kleine  $k$ .

Laten we allereerst de matrix  $\mathbf{C}(\mathbf{k})$  van statische correlatiefuncties in het rechterlid van (5.4.8) bezien. Voor kleine  $k$  worden de elementen van deze matrix bij benadering gegeven door:

$$C_{ij}(\mathbf{k}) \simeq \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \langle a_j(\mathbf{k}) | a_i(\mathbf{k}) \rangle = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{V} \langle a_j^*(\mathbf{k}) a_i(\mathbf{k}) \rangle , \quad (5.4.20)$$

voor  $i$  en  $j$  gelijk aan  $n, \parallel, \varepsilon$ . De rechterleden worden gevonden door naar de fluctuaties in het groot-kanoniek ensemble te kijken. Men vindt aldus (zie vraagstuk V.5.4) dat de matrix  $\mathbf{C}(\mathbf{k})$  van de statische tijdcorrelatiefuncties in orde  $k^0$  wordt gegeven door:

$$\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} n^2 k_B T \kappa_T & 0 & n^2 k_B T \kappa_T \left(h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T}\right) \\ 0 & nm k_B T & 0 \\ n^2 k_B T \kappa_T \left(h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T}\right) & 0 & n k_B T^2 c_v + n^2 k_B T \kappa_T \left(h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T}\right)^2 \end{pmatrix} .$$

(5.4.21)

De inverse van deze matrix geeft  $\mathbf{\Delta}(\mathbf{k})$ . Men vindt hiervoor, opnieuw in orde  $k^0$ :

$$\mathbf{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{n^2 k_B T \kappa_T} + \frac{1}{n k_B T^2 c_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right)^2 & 0 & -\frac{1}{n k_B T^2 c_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) \\ 0 & \frac{1}{n m k_B T} & 0 \\ -\frac{1}{n k_B T^2 c_v} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) & 0 & \frac{1}{n k_B T^2 c_v} \end{pmatrix}, \quad (5.4.22)$$

(ga dit na, met de regel van Cramer).

We bekijken vervolgens de frequentiematrix  $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k})$  gegeven door (4.3.30). Op grond van tijdomkeerinvariantie zien we dat  $\langle a_i(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | a_j(\mathbf{k}) \rangle$  alleen van 0 verschilt als  $(i, j) = (n, \parallel)$  of  $(i, j) = (\varepsilon, \parallel)$  en voor de twee gevallen met  $i$  en  $j$  verwisseld. Nu volgt uit de continuïteitsvergelijking (5.3.4):

$$\langle g_{\parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | n(\mathbf{k}) \rangle = -\frac{k}{m} \langle g_{\parallel}(\mathbf{k}) | g_{\parallel}(\mathbf{k}) \rangle = -n k_B T k, \quad (5.4.23)$$

waar we in het laatste lid (V.5.4.17) gebruikten. Voorts vinden we uit de impulsbehoudswet:

$$\langle \varepsilon(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | g_{\parallel}(\mathbf{k}) \rangle = -k \langle \varepsilon(\mathbf{k}) | P_{\parallel, \parallel}(\mathbf{k}) \rangle. \quad (5.4.24)$$

Op dezelfde manier als in vraagstuk V.5.4 vinden we dat het rechterlid in orde  $k$  luidt:

$$k \left( \frac{\partial p}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu} = -n k_B T h k, \quad (5.4.25)$$

waar we ter verkrijging van het laatste lid gebruik maakten van (V.5.4.5).

De matrix  $\langle a_i(\mathbf{k}) | \mathcal{L} | a_j(\mathbf{k}) \rangle$  is nu gevonden als:

$$\begin{pmatrix} 0 & -n k_B T k & 0 \\ -n k_B T k & 0 & -n k_B T h k \\ 0 & -n k_B T h k & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.26)$$

tot in orde  $k$ . Vermenigvuldigen van (5.4.22) en (5.4.26) geeft dan voor de frequentiematrix in orde  $k$ :

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{m} k & 0 \\ \left( m c_s^2 - \frac{h \alpha_p}{n c_v \kappa_T} \right) k & 0 & \frac{\alpha_p}{n c_v \kappa_T} k \\ 0 & \frac{h}{m} k & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.27)$$

Men kan bewijzen dat in de frequentiematrix alleen oneven orden van  $k$  voorkomen, zodat de volgende termen van orde  $k^3$  zijn.

Tenslotte bezien we de geheugenkern-matrix  $\mathbf{M}(\mathbf{k}, z)$  gegeven door (4.3.31). We werken die geheugenkern nog niet verder uit, maar merken alleen op dat wegens de behoudswetten alle matrix-elementen van de geheugenkern tenminste van orde  $k^2$  zijn. Immers, de behoudswetten impliceren dat de twee in (4.3.31) optredende combinaties  $\mathcal{L} | a_i(\mathbf{k}) \rangle$  elk van orde  $k$  zijn. Tot in orde  $k$  wordt de structuur van de matrix  $z\mathbf{1} - \mathbf{\Omega} + i\mathbf{M}$  in het linkerlid van (5.4.8) dus uitsluitend bepaald door de eenheidsmatrix en de frequentiematrix.

Door vergelijken van (5.4.27) met (5.2.36) zien we dat de frequentiematrix  $\mathbf{\Omega}$  overeenstemt met de hydrodynamische matrix  $\mathbf{A}$  tot in orde  $k$ . Bij de berekening van de hydrodynamische excitaties bleek het nuttig gebruik te maken van de linker-eigenvectoren  $\mathbf{Y}_j$  van  $\mathbf{A}$ . Deze zijn gegeven in (5.2.45). We kunnen verwachten dat gebruik van deze eigenvectoren ook hier tot een vereenvoudiging leidt. We kiezen daarom als nieuwe basis in plaats van de set  $|n(\mathbf{k})\rangle$ ,  $|g_{\parallel}(\mathbf{k})\rangle$  en  $|\varepsilon(\mathbf{k})\rangle$  de lineaire combinaties:

$$|a_T(\mathbf{k})\rangle = |\varepsilon(\mathbf{k})\rangle - h |n(\mathbf{k})\rangle, \quad (5.4.28)$$

$$|a_{s,i}(\mathbf{k})\rangle = \left( mc_s^2 - \frac{h\alpha_p}{nc_v\kappa_T} \right) |n(\mathbf{k})\rangle + (-1)^i c_s |g_{\parallel}(\mathbf{k})\rangle + \frac{\alpha_p}{nc_v\kappa_T} |\varepsilon(\mathbf{k})\rangle, \quad (5.4.29)$$

met  $i = 1, 2$ . Op die basis werken we nu opnieuw de matrices in (5.4.8) uit. We vinden voor de matrix van statische correlatiefuncties in de nieuwe basis:

$$\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} nk_B T^2 c_p & 0 & 0 \\ 0 & 2nmk_B T c_s^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2nmk_B T c_s^2 \end{pmatrix}, \quad (5.4.30)$$

in orde  $k^0$ . De inverse matrix  $\mathbf{\Delta}$  in orde  $k^0$  wordt eenvoudig:

$$\mathbf{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{nk_B T^2 c_p} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2nmk_B T c_s^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2nmk_B T c_s^2} \end{pmatrix}, \quad (5.4.31)$$

De frequentiematrix  $\mathbf{\Omega}$  op de nieuwe basis luidt in orde  $k$ :

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -c_s k & 0 \\ 0 & 0 & c_s k \end{pmatrix}. \quad (5.4.32)$$

De volgende termen in  $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k})$  zijn van orde  $k^3$ . Duidelijk is dat de keus van de nieuwe basis tot een aanzienlijke vereenvoudiging heeft geleid.

In de nieuwe basis is de matrix in het linkerlid van (5.4.8) nu tot op orde  $k^2$  als volgt te schrijven:

$$\begin{pmatrix} z + iM_{T,T} & iM_{T,s1} & iM_{T,s2} \\ iM_{s1,T} & z + c_s k + iM_{s1,s1} & iM_{s1,s2} \\ iM_{s2,T} & iM_{s2,s1} & z - c_s k + iM_{s2,s2} \end{pmatrix}, \quad (5.4.33)$$

waar bedacht moet worden dat alle elementen van de geheugenkern-matrix van orde  $k^2$  zijn. Oplossen van (5.4.8) geeft nu tot op orde  $k^2$  voor de Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties:

$$C_{T,T}(\mathbf{k}, z) = \frac{iC_{T,T}(\mathbf{k})}{z + iM_{T,T}(\mathbf{k}, z)}, \quad (5.4.34)$$

$$C_{si,si}(\mathbf{k}, z) = \frac{iC_{si,si}(\mathbf{k})}{z - (-1)^i c_s k + iM_{si,si}(\mathbf{k}, z)}, \quad (5.4.35)$$

voor  $i = 1, 2$ . De statische correlatiefuncties in de teller zijn voor kleine  $k$  gegeven door (5.4.30). De geheugenkern-matrix-elementen in de noemer volgen uit (4.3.31). In leidende orde in  $k$  vinden we met behulp van (5.4.31):

$$M_{T,T}(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{nk_B T^2 c_p} \langle a_T(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} \mathcal{L} | a_T(\mathbf{k}) \rangle, \quad (5.4.36)$$

$$M_{si,si}(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{2nmk_B T c_s^2} \langle a_{si}(\mathbf{k}) | \mathcal{L} \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} \mathcal{L} | a_{si}(\mathbf{k}) \rangle. \quad (5.4.37)$$

Door de behoudswetten te gebruiken vinden we hieruit:

$$M_{T,T}(\mathbf{k}, z) = \frac{ik^2}{nk_B T^2 c_p} \langle j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) \rangle, \quad (5.4.38)$$

$$M_{si,si}(\mathbf{k}, z) = \frac{ik^2}{2nmk_B T c_s^2} \times \\ \langle (-1)^i c_s P_{\parallel,\parallel}(\mathbf{k}) + \frac{\alpha_p}{nc_v \kappa_T} j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | (-1)^i c_s P_{\parallel,\parallel}(\mathbf{k}) + \frac{\alpha_p}{nc_v \kappa_T} j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) \rangle, \quad (5.4.39)$$

tot in tweede orde van  $k$ . Hierbij gebruiken we de afkortingen  $j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}_\varepsilon(\mathbf{k})$  en  $P_{\parallel,\parallel}(\mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}}$  voor de longitudinale componenten van de warmtestroom en de druktensor. Na uitwerken van de bra- en ket-vector wordt het rechterlid van (5.4.39) een som van vier termen. Op grond van pariteitsargumenten zien we gemakkelijk dat de twee kruistermen tenminste van orde  $k^3$  zijn. Immers, de uitdrukking

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | \mathbf{j}_\varepsilon(\mathbf{k}) \rangle \quad (5.4.40)$$

is wegens spiegelinginvariantie oneven in  $\mathbf{k}$  en dus tenminste van orde  $k$ . Hetzelfde geldt dan voor de uitdrukking in (5.4.39), die uit (5.4.40) volgt door contracties met de eenheidsvector  $\hat{\mathbf{k}}$ . Er blijven dus in (5.4.39) twee termen over. Na gebruik van (V.5.1.6) en (V.5.1.7) vinden we dan:

$$M_{si,si}(\mathbf{k}, z) = \frac{ik^2}{2nmk_B T} \langle P_{\parallel,\parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | P_{\parallel,\parallel}(\mathbf{k}) \rangle \\ + \frac{ik^2}{2nc_p k_B T^2} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \langle j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{Q} \mathcal{L} \mathcal{Q}} \mathcal{Q} | j_{\varepsilon,\parallel}(\mathbf{k}) \rangle, \quad (5.4.41)$$

tot in orde  $k^2$ , als tevoren.

Net als eerder kunnen we voor kleine  $k$  de Markov-benadering voor de geheugenkern-matrix-elementen gebruiken. Na afsplitsen van een factor  $k^2$  kunnen we dan in (5.4.38) en (5.4.41) de dubbellimiet  $k \rightarrow 0$  en  $z \downarrow i0$  nemen. Uit (5.4.34)–(5.4.35) volgt dan dat voor kleine  $k$  de Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties  $C_{T,T}(\mathbf{k}, z)$  en  $C_{si,si}(\mathbf{k}, z)$  polen hebben als functie van de complexe frequentie  $z$ . De posities van deze polen volgen door de noemers nul te stellen.

De pool in  $C_{T,T}(\mathbf{k}, z)$  bevindt zich bij de waarde:

$$z = -ik^2 \lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} D_T(\mathbf{k}, z). \quad (5.4.42)$$

Hierbij is ingevoerd de *gegeneraliseerde thermische diffusiecoëfficiënt*:

$$D_T(\mathbf{k}, z) = \frac{\lambda(\mathbf{k}, z)}{nc_p} \quad , \quad (5.4.43)$$

en het *gegeneraliseerde warmtegeleidingsvermogen*:

$$\lambda(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{k_B T^2} \langle j_{\varepsilon, \parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{QLQ}} \mathcal{Q} | j_{\varepsilon, \parallel}(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (5.4.44)$$

De hier optredende poolstructuur kan worden geïdentificeerd met die welke we vonden bij de thermische excitatie in paragraaf 5.2. We vinden door vergelijken met (5.2.41):

$$\lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} D_T(\mathbf{k}, z) = D_T \quad , \quad (5.4.45)$$

met de thermische diffusiecoëfficiënt  $D_T$  gegeven door (5.2.43). Het warmtegeleidingsvermogen  $\lambda$  uit de macroscopische theorie is blijkbaar gegeven door de Green-Kubo-relatie:

$$\lambda = \frac{i}{k_B T^2} \lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \langle j_{\varepsilon, \parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{QLQ}} \mathcal{Q} | j_{\varepsilon, \parallel}(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (5.4.46)$$

Het warmtegeleidingsvermogen is dus, net als de diffusiecoëfficiënt en de viscositeit, te bepalen uit een tijdcorrelatiefunctie, namelijk die voor de component  $j_{\varepsilon, \parallel}(\mathbf{k})$  van de warmtestroom.

Tenslotte kijken we nog naar de positie van de polen in  $C_{si, si}(\mathbf{k}, z)$ . We vinden daarvoor

$$z = (-1)^i c_s k - ik^2 \lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \Gamma_s(\mathbf{k}, z) \quad , \quad (5.4.47)$$

met de *gegeneraliseerde geluidsdempingscoëfficiënt*:

$$\Gamma_s(\mathbf{k}, z) = \frac{\frac{4}{3}\eta(\mathbf{k}, z) + \eta_v(\mathbf{k}, z)}{2nm} + \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{\lambda(\mathbf{k}, z)}{2nc_p} \quad , \quad (5.4.48)$$

en de lineaire combinatie van *gegeneraliseerde viscositeiten*:

$$\frac{4}{3}\eta(\mathbf{k}, z) + \eta_v(\mathbf{k}, z) = \frac{i}{k_B T} \langle P_{\parallel, \parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{QLQ}} \mathcal{Q} | P_{\parallel, \parallel}(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (5.4.49)$$

Opnieuw vergelijkend met de resultaten van paragraaf 5.2 zien we dat we de frequenties van de akoestische excitaties hebben teruggevonden. Blijkbaar geldt de relatie

$$\lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \Gamma_s(\mathbf{k}, z) = \Gamma_s \quad , \quad (5.4.50)$$

met  $\Gamma_s$  gegeven door (5.2.44). We vinden dan ook de Green-Kubo-relatie:

$$\frac{4}{3}\eta + \eta_v = \frac{i}{k_B T} \lim_{z \downarrow i0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \langle P_{\parallel, \parallel}(\mathbf{k}) | \mathcal{Q} \frac{1}{z + \mathcal{QLQ}} \mathcal{Q} | P_{\parallel, \parallel}(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (5.4.51)$$

Omdat we al een Green-Kubo-relatie voor de viscositeit  $\eta$  hebben gevonden geeft de nu gevonden relatie informatie over de volumeviscositeit  $\eta_v$ .

Tot slot van deze discussie keren we terug naar de uitdrukkingen (5.4.34)–(5.4.35) voor de Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties  $C_{T,T}(\mathbf{k}, z)$  en  $C_{si,si}(\mathbf{k}, z)$  in orde  $k^2$ . Na invullen van (5.4.38) en (5.4.41) en gebruik van de afkortingen (5.4.43) en (5.4.48) ontstaat dan tot in orde  $k^2$  en voor willekeurige  $z$ :

$$C_{T,T}(\mathbf{k}, z) = \frac{iC_{T,T}(\mathbf{k})}{z + ik^2 D_T(\mathbf{k}, z)} \quad , \quad (5.4.52)$$

$$C_{si,si}(\mathbf{k}, z) = \frac{iC_{si,si}(\mathbf{k})}{z - (-1)^i c_s k + ik^2 \Gamma_s(\mathbf{k}, z)} \quad , \quad (5.4.53)$$

voor  $i = 1, 2$ . De hier optredende noemers zijn de naar eindige frequentie en eindig golfgetal gegeneraliseerde uitdrukkingen uit de hydrodynamische excitaties (5.2.48)–(5.2.49).

## 5.5 Tijdcorrelatiefunctie voor de dichtheid en lichtverstrooiing

De hierboven gevonden uitdrukkingen voor de Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties  $C_{T,T}(\mathbf{k}, z)$  en  $C_{si,si}(\mathbf{k}, z)$  tot in orde  $k^2$  kunnen worden gebruikt om een benaderde uitdrukking af te leiden voor de tijdcorrelatiefunctie voor de deeltjesdichtheid. Deze tijdcorrelatiefunctie speelt een rol in de theorie van de lichtverstrooiing, in het bijzonder bij de bepaling van de spectrale structuur van het verstrooide licht, zoals we hieronder zullen zien.

Laten we uitgaan van de uitdrukkingen (5.4.52) en (5.4.53). We nemen als tevoren de Markov-benadering en vervangen dus  $D_T(\mathbf{k}, z)$  door  $D_T$  en  $\Gamma_s(\mathbf{k}, z)$  door  $\Gamma_s$ . Voorts schrijven we in de tellers voor de eenvoud alleen de leidende termen van orde  $k^0$ , die volgen uit (5.4.30). We vinden aldus de benaderde uitdrukkingen:

$$C_{T,T}(\mathbf{k}, z) \simeq \frac{ink_B T^2 c_p}{z + ik^2 D_T} \quad , \quad (5.5.1)$$

$$C_{si,si}(\mathbf{k}, z) \simeq \frac{2inmk_B T c_s^2}{z - (-1)^i c_s k + ik^2 \Gamma_s} \quad , \quad (5.5.2)$$

met  $i = 1, 2$ . Deze uitdrukkingen gelden voor kleine  $k$  en niet te grote  $z$ . De niet-diagonale Fourier-getransformeerde tijdcorrelatiefuncties  $C_{ij}(\mathbf{k}, z)$  met  $i \neq j$  zijn in deze benadering gelijk aan 0.

De hier gevonden benaderde uitdrukkingen kunnen worden gebruikt om benaderde vormen voor de zes tijdcorrelatiefuncties  $C_{nn}$ ,  $C_{\varepsilon,\varepsilon}$ ,  $C_{\parallel,\parallel}$ ,  $C_{n\varepsilon}$ ,  $C_{n\parallel}$  en  $C_{\varepsilon\parallel}$  in Fourier-taal te vinden. De dichtheidsrelatiefunctie volgt bij voorbeeld door te bedenken dat de definities (5.4.28)–(5.4.29) impliceren dat geldt:

$$|n(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{2mc_s^2} |a_{s1}(\mathbf{k})\rangle + \frac{1}{2mc_s^2} |a_{s2}(\mathbf{k})\rangle - \frac{\alpha_p}{c_p} |a_T(\mathbf{k})\rangle \quad . \quad (5.5.3)$$

Hieruit volgt dat voor kleine  $k$  en  $z$  geldt:

$$C_{nn}(\mathbf{k}, z) \simeq \frac{1}{4m^2 c_s^4} C_{s1,s1}(\mathbf{k}, z) + \frac{1}{4m^2 c_s^4} C_{s2,s2}(\mathbf{k}, z) + \frac{\alpha_p^2}{c_p^2} C_{T,T}(\mathbf{k}, z) \quad . \quad (5.5.4)$$



Invullen van (5.5.1)–(5.5.2) geeft dan:

$$C_{nn}(\mathbf{k}, z) \simeq n^2 k_B T \kappa_T \left( 1 - \frac{c_v}{c_p} \right) \frac{i}{z + ik^2 D_T} + n^2 k_B T \kappa_T \frac{c_v}{2c_p} \left( \frac{i}{z - c_s k + ik^2 \Gamma_s} + \frac{i}{z + c_s k + ik^2 \Gamma_s} \right), \quad (5.5.5)$$

voor kleine  $k$  en  $z$ . Door terugtransformeren naar de tijd ontstaat nu

$$C_{nn}(\mathbf{k}, t) \simeq n^2 k_B T \kappa_T \left( 1 - \frac{c_v}{c_p} \right) \exp(-k^2 D_T t) + n^2 k_B T \kappa_T \frac{c_v}{c_p} \cos(c_s k t) \exp(-k^2 \Gamma_s t), \quad (5.5.6)$$

geldig voor kleine  $k$  en grote  $t$ . Voor het vervolg is ook nodig de tweezijdig Fourier-getransformeerde  $\bar{C}_{nn}(\mathbf{k}, \omega)$ , die volgt uit (4.2.31). We vinden:

$$\bar{C}_{nn}(\mathbf{k}, \omega) \simeq 2n^2 k_B T \kappa_T \left( 1 - \frac{c_v}{c_p} \right) k^2 D_T \frac{1}{\omega^2 + (k^2 D_T)^2} + n^2 k_B T \kappa_T \frac{c_v}{c_p} k^2 \Gamma_s \left[ \frac{1}{(\omega - c_s k)^2 + (k^2 \Gamma_s)^2} + \frac{1}{(\omega + c_s k)^2 + (k^2 \Gamma_s)^2} \right], \quad (5.5.7)$$

voor kleine  $k$  en  $\omega$ .

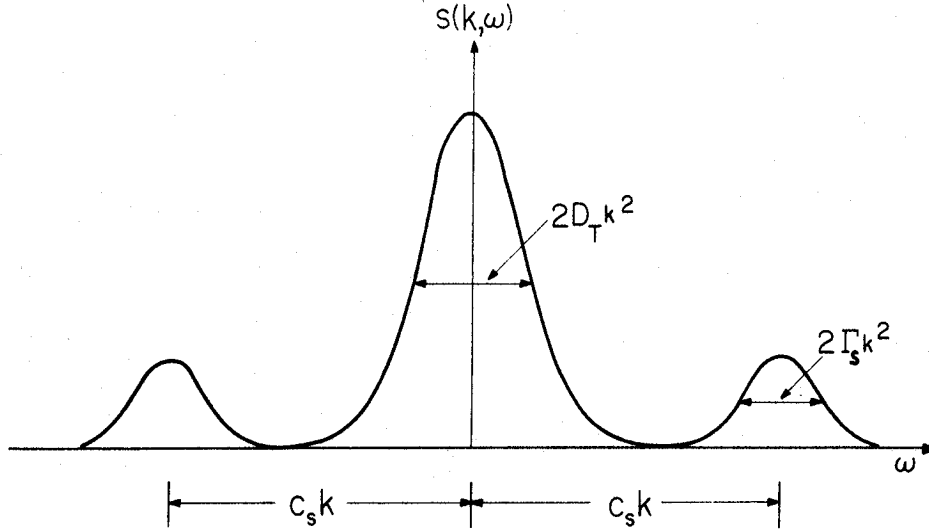
De hier gevonden resultaten zijn van belang voor de theorie van lichtverstrooiing aan gassen en vloeistoffen. Als licht van golfvector  $\mathbf{k}_i$  en frequentie  $\omega_i$  invalt op een gas of vloeistof, dan wordt een deel van dit licht verstrooid. Het verstrooide licht heeft een andere voortplantingsrichting, dus een andere golfvector  $\mathbf{k}_{sc}$ . De verdeling over de golfvectoren  $\mathbf{k}_{sc}$  wordt bepaald door de differentiële werkzame doorsnede voor verstrooiing. In SF III is aangetoond dat deze werkzame doorsnede evenredig is met de zogenaamde *structuurfactor*  $S(\mathbf{k})$ , met  $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_{sc}$ . Door vergelijken met de hier gebruikte notatie blijkt dat er een eenvoudig verband bestaat tussen  $S(\mathbf{k})$  en de statische dichtheids correlatiefunctie  $C_{nn}(\mathbf{k})$ :

$$nS(\mathbf{k}) = C_{nn}(\mathbf{k}) \quad . \quad (5.5.8)$$

Omdat licht een golflengte heeft die groot is vergeleken met de dracht van de statische correlatiefunctie (de correlatielengte), heeft men bij de verstrooiing van licht in feite alleen te maken met  $S(\mathbf{k})$  voor golfvector ongeveer gelijk aan 0. In de hier gebruikte notatie betekent dit dat men  $C_{nn}(\mathbf{k})$  kan vervangen door zijn waarde voor kleine  $k$ , namelijk  $C_{nn}(\mathbf{k} = 0) = n^2 k_B T \kappa_T$ .

De frequentie  $\omega_{sc}$  van het verstrooide licht is voor kleine waarden van  $k$  vrijwel gelijk aan die van het inkomende licht, maar niet precies. Men kan laten zien dat de verdeling over de frequenties  $\omega = \omega_i - \omega_{sc}$  bij vaste  $\mathbf{k}$  wordt bepaald door de zogenaamde *dynamische structuurfactor*  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , die eenvoudig samenhangt met de Fourier-getransformeerde dichtheidsautocorrelatiefunctie  $\bar{C}_{nn}(\mathbf{k}, \omega)$ :

$$nS(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \bar{C}_{nn}(\mathbf{k}, \omega) \quad . \quad (5.5.9)$$



Figuur 5.1: De dynamische structuurfactor volgens de uitdrukking van Landau en Placzek

(De extra factor  $2\pi$  is toegevoegd om in overeenstemming met de conventies in de literatuur te blijven.)

De hierboven afgeleide benaderde uitdrukking (5.5.7) voor  $\bar{C}_{nn}(\mathbf{k}, \omega)$  geeft volgens (5.5.9) onmiddellijk informatie over de spectrale verdeling van het door een vloeistof of gas verstrooide licht. De dynamische structuurfactor heeft blijkbaar de vorm:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{nk_B T \kappa_T}{\pi} \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right) k^2 D_T \frac{1}{\omega^2 + (k^2 D_T)^2} + \frac{nk_B T \kappa_T c_v}{2\pi c_p} k^2 \Gamma_s \left[ \frac{1}{(\omega - c_s k)^2 + (k^2 \Gamma_s)^2} + \frac{1}{(\omega + c_s k)^2 + (k^2 \Gamma_s)^2} \right], \quad (5.5.10)$$

voor kleine  $k$  en  $\omega$ . Dit heet de uitdrukking van *Landau en Placzek* voor de dynamische structuurfactor. Men ziet er uit (zie figuur 5.1) dat het verstrooide licht een spectrale verdeling heeft met drie relatieve maxima, namelijk bij  $\omega = 0$  en bij  $\omega = \pm c_s k$ . De om  $\omega = 0$  gecentreerde piek in het spectrum heet de *Rayleigh-component* van de verdeling. De twee om  $\omega = \pm c_s k$  gecentreerde pieken vormen samen het *Brillouin-doublet*. De breedte van de Rayleigh-piek wordt bepaald door het warmtegeleidingsvermogen  $\lambda$ . Het optreden van deze piek is een gevolg van het bestaan van thermische excitaties in het gas of de vloeistof. Anderzijds is het Brillouin-doublet een gevolg van de aanwezigheid van akoestische excitaties. De breedte van deze twee pieken wordt bepaald door de geluidsdempingscoëfficiënt  $\Gamma_s$ . De breedte van alle drie de pieken is evenredig met  $k^2$ . Als het golfgetal naar 0 gaat dan worden de pieken smaller terwijl tevens hun onderling afstand kleiner wordt. In

de limiet  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  vindt men eenvoudig:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = nk_B T \kappa_T \delta(\omega) \quad , \quad (5.5.11)$$

Door integratie over de frequentie vindt men opnieuw de uitdrukking  $nk_B T \kappa_T$  voor de structuurfactor  $S(\mathbf{k})$  in de limiet  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  terug. (Hier blijkt de reden voor het introduceren van de factor  $2\pi$  in (5.5.9).)

## Vraagstukken

### V.5.1 Thermodynamische relaties

De afleiding van (5.2.18) en (5.2.19) is een oefening in het toepassen van thermodynamische relaties. In Statistische Fysica II is in hoofdstuk 1 een vraagstuk over responsfuncties opgenomen dat nuttig is voor het vervolg.

a. Bewijs (5.2.19). Bewijs daartoe eerst

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_n = nc_v \quad , \quad (\text{V.5.1.1})$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}\right)_T = h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \quad , \quad (\text{V.5.1.2})$$

zodat geldt

$$\delta\varepsilon = nc_v \delta T + \left(h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T}\right) \delta n \quad . \quad (\text{V.5.1.3})$$

Maak tevens gebruik van de identiteit (zie SF II):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad . \quad (\text{V.5.1.4})$$

b. Bewijs (5.2.18). Bewijs daarvoor eerst

$$\delta p = \frac{1}{n\kappa_T} \delta n + \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \delta T \quad , \quad (\text{V.5.1.5})$$

en gebruik dan de onder a. gevonden relaties. Gebruik tevens de identiteit (zie SF II):

$$c_p = c_v + \frac{\alpha_p^2 T}{n\kappa_T} \quad , \quad (\text{V.5.1.6})$$

en de uitdrukking voor de geluidssnelheid:

$$c_s^2 = \frac{c_p}{nmc_v\kappa_T} \quad . \quad (\text{V.5.1.7})$$

c. Controleer alle resultaten voor het eenvoudige geval van het ideale gas van één-atomige moleculen.

### Aanwijzing voor de uitwerking

a. Het bewijs van (V.5.1.1) volgt direct uit  $\varepsilon = ne$  en  $c_v = (\partial e / \partial T)_n$ . Voor het bewijs van (V.5.1.2) schrijven we eerst

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}\right)_T = e + n \left(\frac{\partial e}{\partial n}\right)_T \quad , \quad (\text{V.5.1.8})$$

en voorts

$$\left(\frac{\partial e}{\partial n}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_T = \frac{p}{n^2} - \frac{T}{n^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n, \quad (\text{V.5.1.9})$$

zodat volgt

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}\right)_T = e + \frac{p}{n} - \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n. \quad (\text{V.5.1.10})$$

Met (V.5.1.4) is dan (V.5.1.2) bewezen. Omwerken van de nu bewezen (V.5.1.3) levert direct (5.2.19).

- b. Gebruik allereerst de definitie  $(\partial p / \partial n)_T = 1 / (n \kappa_T)$  en voorts ook (V.5.1.4). Dan volgt direct (V.5.1.5). Substitueer dan (5.2.19) in (V.5.1.5), dat geeft:

$$\delta p = \left( \frac{1}{n \kappa_T} - \frac{h \alpha_p}{n c_v \kappa_T} + \frac{\alpha_p^2 T}{n^2 c_v \kappa_T^2} \right) \delta n + \frac{\alpha_p}{n c_v \kappa_T} \delta \varepsilon. \quad (\text{V.5.1.11})$$

Gebruik nu (V.5.1.6) en (V.5.1.7). Na herschikken van de termen ontstaat dan (5.2.18).

- c. De controle is niet moeilijk (ga dit na!).

## V.5.2 Thermische en akoestische excitaties

De thermische en akoestische excitaties volgen door uitwerken van het eigenwaardeprobleem (5.2.37). De algemene oplossing voor willekeurige orde van  $k$  is nogal gecompliceerd. We zijn echter in het bijzonder geïnteresseerd in de oplossing voor kleine  $k$ . Deze volgen door te bedenken dat de matrix-elementen van  $\mathbf{A}$  deels van orde  $k$  en deels van orde  $k^2$  zijn. We schrijven daarom  $\mathbf{A} = k \bar{\mathbf{A}}$  en  $z = k \bar{z}$ . De eigenwaarde  $\bar{z}$  kan dan worden gevonden uit de seculaire vergelijking voor  $\bar{\mathbf{A}}$  als een reeks in orde van  $k$ .

- a. Los de seculaire vergelijking voor  $\bar{\mathbf{A}}$  op tot in termen lineair in  $k$ , en bewijs daarmee (5.2.41)–(5.2.42).
- b. Bewijs dat de linker-eigenvectoren  $\mathbf{Y}_j$  van  $\mathbf{A}$  tot op orde  $k^0$  de vorm hebben:

$$\mathbf{Y}_T(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -h \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{V.5.2.1})$$

en

$$\mathbf{Y}_{s,i}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} m c_s^2 - \frac{h \alpha_p}{n c_v \kappa_T} \\ (-1)^i c_s \\ \frac{\alpha_p}{n c_v \kappa_T} \end{pmatrix}. \quad (\text{V.5.2.2})$$

## Aanwijzing voor de uitwerking

a. De seculaire vergelijking voor  $\bar{\mathbf{A}}$  luidt:

$$\bar{z}^3 + ik\bar{z}^2 \left( \frac{\frac{4}{3}\eta + \eta_v}{nm} + \frac{\lambda}{nc_v} \right) - \bar{z}c_s^2 - i\frac{\lambda c_s^2}{nc_p}k = 0 \quad , \quad (\text{V.5.2.3})$$

tot in eerste orde in  $k$ . De drie oplossingen tot in eerste orde van  $k$  volgen hieruit onmiddellijk, door substitutie van een reeks  $\bar{z} = a_0 + a_1k + a_2k^2 + \dots$  en nulstellen van de coëfficiënten van de machten van  $k$ .

b. Het uitwerken van de eigenvectoren in nulde orde in  $k$  is een standaard rekenpartij. Daartoe vermenigvuldigen we de matrix  $\mathbf{A}$  uit (5.2.36) aan de voorkant met een nog onbekende rijvector en eisen dat we als resultaat een veelvoud van dezelfde rijvector terugvinden. Als we de thermodynamische relaties van vraagstuk V.5.1 gebruiken vinden we aldus inderdaad de gevraagde resultaten.

### V.5.3 De energiebehoudswet

De energiebehoudswet (5.3.16) volgt uit (5.3.15) door enige manipulaties. Laat zien dat uitwerken van de potentiële termen uit (5.3.15) inderdaad leidt tot de uitdrukking (5.3.19) voor de potentiële energiestroom.

#### Aanwijzing voor de uitwerking

De potentiële termen uit het rechterlid van (5.3.15) worden, na invullen van (5.3.6):

$$\begin{aligned} & - \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \\ & - \frac{1}{2} i\mathbf{k} \cdot \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \varphi(r_{ij}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.5.3.1})$$

Optellen van de eerste en de derde term leidt, na uitvoeren van dezelfde omvorming als in de overgang van (5.3.7) naar (5.3.11), direct tot de potentiële energiestroom zoals gegeven in (5.3.19).

### V.5.4 Fluctuatiefomules

De fluctuaties van fysische grootheden van een systeem in evenwicht kunnen worden gevonden met behulp van het grootkanoniek ensemble. We zijn in het bijzonder geïnteresseerd in fluctuaties in het deeltjesaantal, de impuls en de energie.

- a. Bewijs dat de fluctuaties in het deeltjesaantal en in de energie in het grootkanoniek ensemble kunnen worden gevonden als:

$$\frac{1}{V} \langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\partial^2 (\beta p)}{\partial (\beta \mu)^2} , \quad (\text{V.5.4.1})$$

$$\frac{1}{V} \langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2 (\beta p)}{\partial \beta^2} , \quad (\text{V.5.4.2})$$

$$\frac{1}{V} \langle \Delta N \Delta E \rangle = -\frac{\partial^2 (\beta p)}{\partial \beta \partial \beta \mu} . \quad (\text{V.5.4.3})$$

Steeds zijn als onafhankelijke variabelen gekozen  $\beta$  en  $\beta \mu$ . Dit zal ook in het vervolg worden gedaan. Laat zien dat het linkerlid van (V.5.4.1) kan worden geschreven als

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{V} \langle n^*(\mathbf{k}) n(\mathbf{k}) \rangle . \quad (\text{V.5.4.4})$$

Analoge uitdrukkingen gelden voor de linkerleden van (V.5.4.2) en (V.5.4.3).

- b. Bewijs uit de Gibbs-Duhem-relatie de differentiaalrelatie:

$$d(\beta p) = -\varepsilon d\beta + n d(\beta \mu) , \quad (\text{V.5.4.5})$$

en laat zien dat daaruit volgt:

$$\frac{\partial (\beta p)}{\partial \beta} = -\varepsilon , \quad (\text{V.5.4.6})$$

$$\frac{\partial (\beta p)}{\partial (\beta \mu)} = n . \quad (\text{V.5.4.7})$$

- c. Bewijs:

$$dn = -\frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) d\beta + \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} d(\beta \mu) , \quad (\text{V.5.4.8})$$

en dus ook:

$$\frac{\partial n}{\partial \beta} = -\frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) , \quad (\text{V.5.4.9})$$

$$\frac{\partial n}{\partial (\beta \mu)} = \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} . \quad (\text{V.5.4.10})$$

- d. Bewijs:

$$d\varepsilon = -\left[ \frac{n c_v}{\beta^2 k_B} + \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right)^2 \right] d\beta + \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) d(\beta \mu) , \quad (\text{V.5.4.11})$$

en dus ook:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} = -\left[ \frac{n c_v}{\beta^2 k_B} + \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right)^2 \right] , \quad (\text{V.5.4.12})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial (\beta \mu)} = \frac{n^2 \kappa_T}{\beta} \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) . \quad (\text{V.5.4.13})$$

e. Bewijs met de resultaten van a., b., c. en d. de fluctuatiefomules:

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{V} \langle n^*(\mathbf{k})n(\mathbf{k}) \rangle = n^2 k_B T \kappa_T \quad , \quad (\text{V.5.4.14})$$

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{V} \langle \varepsilon^*(\mathbf{k})\varepsilon(\mathbf{k}) \rangle = n k_B T^2 c_v + n^2 k_B T \kappa_T \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right)^2 \quad , \quad (\text{V.5.4.15})$$

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{V} \langle n^*(\mathbf{k})\varepsilon(\mathbf{k}) \rangle = n^2 k_B T \kappa_T \left( h - \frac{\alpha_p T}{n \kappa_T} \right) \quad . \quad (\text{V.5.4.16})$$

f. Bewijs voor alle waarden van  $\mathbf{k}$ :

$$\frac{1}{V} \langle \mathbf{g}^*(\mathbf{k})\mathbf{g}(\mathbf{k}) \rangle = nm k_B T \mathbf{U} \quad , \quad (\text{V.5.4.17})$$

$$\frac{1}{V} \langle \mathbf{g}^*(\mathbf{k})n(\mathbf{k}) \rangle = 0 \quad , \quad (\text{V.5.4.18})$$

$$\frac{1}{V} \langle \mathbf{g}^*(\mathbf{k})\varepsilon(\mathbf{k}) \rangle = 0 \quad . \quad (\text{V.5.4.19})$$

### Aanwijzing voor de uitwerking

a. De groot-kanonieke partitiefunctie  $Z_{\text{gr}}(\beta, \beta\mu, V)$  hangt samen met de druk volgens  $\beta p(\beta, \beta\mu) = (1/V) \log Z_{\text{gr}}(\beta, \beta\mu, V)$ . De groot-kanonieke fasedichtheid is evenredig met  $\exp(\beta\mu N - \beta H)$ . Herhaalde differentiatie van  $Z_{\text{gr}}$  naar  $\beta\mu$  bij vaste  $\beta$  en  $V$  geeft het gemiddelde van een macht van het deeltjesaantal:

$$\langle N^p \rangle = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \frac{\partial^p Z_{\text{gr}}}{\partial (\beta\mu)^p} \quad . \quad (\text{V.5.4.20})$$

In het bijzonder vindt men door combinatie van deze formule voor  $p = 1$  en  $p = 2$  direct (V.5.4.1). De formules (V.5.4.2)–(V.5.4.3) volgen geheel analoog. Het bewijs van (V.5.4.4) volgt door te bedenken dat voor alle  $\mathbf{k} \neq 0$  geldt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \langle n^*(\mathbf{k})n(\mathbf{k}) \rangle &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left[ \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - n^2 \right] = \\ &= \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left[ \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - n^2 \right] \quad , \end{aligned} \quad (\text{V.5.4.21})$$

waar we gebruikten dat  $\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - n^2$  een functie van korte dracht is in de afstand  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . In de Fourier-integraal kunnen we nu de limiet  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  nemen door de exponentiaalfunctie weg te laten. Uitvoeren van de integraties geeft dan direct het linkerlid van (V.5.4.1).

b. De Gibbs-Duhem-relatie luidt (zie SF II):

$$d\mu = -s dT + v dp \quad . \quad (\text{V.5.4.22})$$

De afleiding van (V.5.4.5)–(V.5.4.7) is nu triviaal.



c. Het bewijs verloopt het eenvoudigste door uit te gaan van de relatie

$$dp = \frac{1}{n\kappa_T} dn + \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dT \quad (\text{V.5.4.23})$$

(zie (V.5.1.5)) en hieruit vervolgens  $dp$  te elimineren met behulp van (V.5.4.5).

d. Ga uit van

$$d\varepsilon = nc_v dT + \left( h - \frac{\alpha_p T}{n\kappa_T} \right) dn \quad (\text{V.5.4.24})$$

(zie (V.5.1.3)) en gebruik (V.5.4.8).

e. Het bewijs van de fluctuatiefomules uit de resultaten van a., b., c. en d. is zeer eenvoudig.

f. Het linkerlid van (V.5.4.17) luidt:

$$\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle . \quad (\text{V.5.4.25})$$

Uit de vorm van de groot-kanonieke fasedichtheid volgt onmiddellijk dat alleen de termen met  $i = j$  bijdragen, en dat de bijdrage van alle  $i$  dezelfde is. Er blijft dan over  $n\langle \mathbf{p}_i \mathbf{p}_i \rangle$  en dat is gelijk aan  $nmk_B T \mathbf{U}$ , zoals blijkt uit de equipartitiewet (of uit de Maxwell-Boltmann-verdeling). Het bewijs van (V.5.4.18)–(V.5.4.19) volgt direct uit het feit dat de uitdrukkingen tussen de gemiddelde-haken oneven in de impulsen zijn.