

2. Ecuația de bază. Cazurile continui și discret

Vom scrie ecuația Chapman-Kolmogorov (1.9) într-o formă mai des întâlnită în literatura fizică [27]:

$$p_2(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p_2(x_3, t_3 | x_2, t_2) p_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2, \quad (2.1)$$

unde indicile 2 al lui $p_2(\cdot | \cdot)$ indică gradul probabilității. Deci $p_2(x_2, t_2 | x_1, t_1)$ este probabilitatea cu care variabila $x = x_2$ pentru $t = t_2$, dacă în momentul precedent de timp $t = t_1$ ($t_1 < t_2$) valoarea ei era x_1 . Astfel, spre deosebire de procesele stocastice temporal necorelate, de exemplu aruncarea monedei sau a zarului, când variabilele aleatoare sunt reciproc independente în timp și realizarea unui număr aleator în momentul $t = t_2$ nu depinde de timpul precedent $t = t_1$, iar $p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = p_1(x_1, t_1) p_1(x_2, t_2)$, pentru procesele Markov avem egalitatea:

$$p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = p_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) p_1(x_1, t_1). \quad (2.2)$$

După cum deja s-a menționat, procesul Markov este determinat univoc de către funcția $p_1(x, t)$ în momentul t și de către probabilitățile tranzițiilor succesive p_n ($n \geq 3$), de exemplu probabilitatea $p_2(x', t' | x, t)$, numită aici probabilitatea de tranziție din starea x în momentul t în starea x' pentru t' , care vor satisface ecuația (2.1):

$$p_2(x'', t'' | x, t) = \int p_2(x'', t'' | x', t') p_2(x', t' | x, t) dx' \quad (2.3)$$

$$\text{și} \quad p_1(x', t') = \int p_2(x', t' | x, t) p_1(x, t) dx \quad (2.4)$$

cu condiția de normare:

$$\int p_1(x', t') dx' = 1. \quad (2.5)$$

Astfel în procesele Markov doar intervalul de timp $[t, t']$ are importanță: dacă traiectoria a atins valoarea x în momentul t , atunci

trecutul este uitat și mișcarea are loc în direcția x' pentru t' cu probabilitatea ce depinde doar de x, t și x', t' . Toată informația cu privire la viitor este, prin urmare, conținută în cea despre prezent și nu există așa-numita memorie a sistemului.

Vom transforma ecuația Chapman-Kolmogorov (2.1) într-o ecuație diferențială echivalentă pentru $t' = t + \tau$, pentru $\tau \rightarrow 0$. Expresia nouă pentru $p_2(\cdot | \cdot)$ se reprezintă ca următoarea descompunere în serie:

$$p_2(x, t + \tau | x'', t) = [1 - \bar{w}(x, t) \tau] \delta(x - x'') + \tau w(x, x'', t) + o(\tau^2), \quad (2.6)$$

unde $w(x, x'', t) \geq 0$ este rata de tranziție (probabilitatea într-o unitate de timp) pentru un salt din x'' în $x \neq x''$ în momentul t . Acest proces este descris de termenul al doilea al descompunerii, pe când primul termen înmulțit la funcția δ este probabilitatea că nu sunt tranziții pe durata τ . Reieșind din condiția de normare:

$$\int p_2(x, t + \tau | x'', t) dx = 1, \quad (2.7)$$

$$\text{se obține:} \quad \bar{w}(x, t) = \int w(x'', x, t) dx''. \quad (2.8)$$

Astfel o traiectorie tipică pentru o variabilă stocastică unidimensională $x(t)$ s-ar putea reprezenta schematic cu linii drepte $x(t) = \text{const}$ intrerupte de salturi.

Pe baza ecuațiilor (2.1) și (2.6) se obține:

$$\begin{aligned} p_2(x, t + \tau | x', t') &= \int p_2(x, t + \tau | x'', t) p_2(x'', t | x', t') dx'' \\ &= \int [1 - \bar{w}(x, t) \tau] \delta(x - x'') p_2(x'', t | x', t') dx'' \\ &\quad + \int \tau w(x, x'', t) p_2(x'', t | x', t') dx'' + o(\tau^2). \end{aligned} \quad (2.9)$$

În limita $\tau \rightarrow 0$ și ținând cont de (2.8), se obține următoarea ecuație diferențială:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p_2(x, t | x', t') &= \int w(x, x'', t) p_2(x'', t | x', t') dx'' \\ &\quad - \int w(x'', x, t) p_2(x, t | x', t') dx'', \end{aligned} \quad (2.10)$$

care, în rezultatul înmulțirii cu $p_1(x', t')$ și integrării după x' , se transformă în ecuația:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_1(x, t) = \int w(x, x', t) p_1(x', t) dx' - \int w(x', x, t) p_1(x, t) dx'. \quad (2.11)$$

Ecuația (2.11) se numește ecuația de bază (*master equation*) în literatura de specialitate. Ea este o expresie generală și fundamentală în studiul sistemelor complexe.

Atunci când ratele de tranziție $w(x, x', t)$ sunt independente de timpul t , adică în cazul unor procese omogene în timp, $w(x, x', t) = w(x, x')$, ecuația (2.11) se poate reprezenta într-o formă generală nouă:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \int \{w(x, x') p(x', t) - w(x', x) p(x, t)\} dx', \quad (2.12)$$

unde în orice moment de timp, inclusiv pentru $t=0$,

$$\int p(x, t) dx = 1. \quad (2.13)$$

Ratele de tranziție caracterizează sistemul la nivel microscopic și sunt determinate din contextul fizic concret sau sunt formulate pe baza unor ipoteze sau aproximații rezonabile. Una din ele reprezintă Regula de aur a lui Fermi (*Fermi's golden rule*) care își are originea în teoria cuantică microscopică. Cunoscând ratele de tranziție w și distribuția inițială $p(x, t=0)$, ecuația de bază descrie evoluția rezultantă a probabilității p după o perioadă lungă de timp.

Generalizarea ecuației de bază în cazul multidimensional și discret este evidentă. Vom substitui $p(x, t)$ cu vectorul de probabilitate $P(\bar{x}, t) \equiv P(x_1, x_2, \dots, x_n, \dots, x_f, t)$, iar integrala se va substitui cu suma corespunzătoare:

$$\frac{\partial P(\bar{x}, t)}{\partial t} = \sum_{\bar{x}' \neq \bar{x}} \{w(\bar{x}, \bar{x}') P(\bar{x}', t) - w(\bar{x}', \bar{x}) P(\bar{x}, t)\}. \quad (2.14)$$

Ecuația (2.12) se mai numește ecuația de evoluție Markov, care descrie procesul de relaxare dintr-o distribuție inițială cunoscută $p(x, t=0)$ într-o distribuție de probabilitate finală $p(x, t \rightarrow \infty)$. Caracterul liniar al acestei ecuații se bazează pe aproximația că

procesele sunt Markoviene. Ratele de tranziție w sunt constante și nu depind de trecutul sistemului.

Dacă spațiul stărilor variabilei stocastice este discret, fiind deseori reprezentat de un șir finit de numere naturale $0 \leq n \leq N$, atunci ecuația de bază care descrie evoluția probabilităților $p(n, t)$ este:

$$\frac{dp(n, t)}{dt} = \sum_{n' \neq n} \{w(n, n') p(n', t) - w(n', n) p(n, t)\}, \quad (2.15)$$

unde $w(n', n) \geq 0$ sunt ratele constante de tranziție de la n la $n' \neq n$. Împreună cu probabilitățile inițiale $p(n, t=0)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) și condițiile de frontieră pentru $n=0$ și N , se obține un set de ecuații care descriu evoluția lui $p(n, t)$ din momentul inițial de timp $t=0$ până la $t \rightarrow \infty$. Primul termen (cu semnul plus) din (2.15) descrie fluxul către starea n grație tranzițiilor din alte stări n' , iar cel de-al doilea termen (cu semnul minus) – tranzițiile opuse din n către n' .

Vom defini în continuare starea staționară sau de echilibru ca o distribuție independentă de timp $\pi(\bar{x}) \equiv p^{st}(n)$, deci

$$\left. \frac{dp(n, t)}{dt} \right|_{p=p^{st}} = 0. \text{ Astfel ecuația de bază se va scrie:}$$

$$0 = \sum_{n' \neq n} \{w(n, n') p^{st}(n') - w(n', n) p^{st}(n)\}. \quad (2.16)$$

Această ecuație caracterizează faptul, că în starea staționară suma tuturor tranzițiilor într-o oarecare stare n trebuie să fie echilibrată de suma tuturor tranzițiilor din n în alte stări n' . Probabilitățile $p(n, t)$ vor tinde către valoarea de echilibru definită univoc $\lim_{t \rightarrow \infty} p(n, t) = p^{st}(n)$,

pentru care un flux de probabilitate constant este posibil în cazul sistemelor deschise. Vom cere în cazul unui sistem izolat respectarea unui echilibru dintre fiecare pereche de stări n și n' , $p^{st}(n) \equiv p^{eq}(n)$. Se obține:

$$0 = w(n, n') p^{eq}(n') - w(n', n) p^{eq}(n). \quad (2.17)$$

Această condiție de echilibru întotdeauna se respectă pentru sisteme închise unidimensionale în cazul tranzițiilor vecine. Dacă $p(n,t=0)$ caracterizează o stare puternic dezechilibrată, atunci probabilitățile $p(n,t)$ variază rapid într-un interval scurt de timp, iar apoi se observă un proces de relaxare mult mai lent către echilibru. Echilibrul termodinamic final se consideră realizat pentru $t \rightarrow \infty$.

Să soluționăm analitic ecuația de bază. Soluția generală pentru vectorul probabilității $p(n,t)$ se va exprima cu ajutorul vectorilor și valorilor proprii. Astfel ecuația de bază se reprezintă ca un set de ecuații diferențiale liniare (2.15) scrise în următoarea formă compactă:

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = \tilde{W}\bar{P}(t), \quad (2.18)$$

unde vectorul probabilității $\bar{P}(t) = \{p(n,t) \mid n = 0, \dots, N\}$ și matricea de tranziție asimetrică $\tilde{W} = \{W(n, n') \mid n, n' = 0, \dots, N\}$. Elementele matricii sunt determinate de relația

$$W(n, n') = w(n, n') - \delta_{n, n'} \sum_{m \neq n} w(m, n), \quad (2.19)$$

care posedă următoarele două proprietăți:

$$W(n, n') \geq 0, \quad n \neq n', \quad (2.20)$$

$$\sum_n W(n, n') = 0, \quad \forall n'. \quad (2.21)$$

Matricea de tranziție \tilde{W} posedă o singură valoare proprie a cărei vector propriu corespunde distribuției de echilibru. În general, unele valori proprii pot fi complexe având întotdeauna partea reală negativă [27]. În cazul examinat aici, când condiția de echilibru (2.17) se respectă, toate valorile proprii sunt numere reale, iar soluția $\bar{P}(t)$ a ecuației de bază (2.18), când $\bar{P}(t=0) = \bar{P}(0)$, poate fi scrisă formal ca

$$\bar{P}(t) = \bar{P}(0) \exp(\tilde{W}t), \quad (2.22)$$

unde $\exp(\tilde{W}t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\tilde{W}t)^m}{m!}$.

Rezolvarea problemei constă în aducerea lui \tilde{W} într-o formă simetrică, iar soluția apoi se reprezintă ca superpoziție a vectorilor proprii \bar{u}_λ , unde λ sunt valorile proprii (zero sau negative) corespunzătoare. Astfel:

$$\bar{P}(t) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \bar{u}_{\lambda} e^{\lambda t}, \quad (2.23)$$

unde c_{λ} sunt coeficienți care urmează a fi determinați. Noua matrice de tranziție simetrică este definită ca

$$\tilde{W}(n, n') = \tilde{W}(n', n) \equiv \tilde{W}^{old}(n, n') \sqrt{\frac{p^{eq}(n')}{p^{eq}(n)}}. \quad (2.24)$$

Ambele matrice posedă aceleași valori proprii reale λ_i , $\lambda_0 = 0$ și $\lambda_i < 0$, $1 \leq i \leq N$. Pentru vectorii proprii respectivi u_i și \tilde{u}_i se pot scrie ecuațiile

$$\tilde{W} \bar{u}_i = \lambda_i \bar{u}_i, \quad (2.25)$$

$$\sum_{n'} W(n, n') u_i(n') = \lambda_i u_i(n), \quad \sum_{n'} \tilde{W}(n, n') \tilde{u}_i(n') = \lambda_i \tilde{u}_i(n), \quad (2.26)$$

unde $u_i(n) = \sqrt{p^{eq}(n)} \tilde{u}_i(n)$. Astfel în conformitate cu formula de superpoziție (2.23), unde coeficienții c_{λ} sunt calculați conform condiției inițiale $p(n,0)$, soluția dependentă de timp a ecuației de bază (2.18) este

$$p(n, t) = \sqrt{p^{eq}(n)} \sum_{i=0}^N \tilde{u}_i(n) e^{\lambda_i t} \left[\sum_{m=0}^N \tilde{u}_i(m) \frac{p(m,0)}{\sqrt{p^{eq}(m)}} \right] \quad (2.27)$$

sau

$$p(n, t) = \sum_{i=0}^N u_i(n) e^{\lambda_i t} \left[\sum_{m=0}^N u_i(m) \frac{p(m,0)}{p^{eq}(m)} \right]. \quad (2.28)$$

Această soluție este foarte importantă în descrierea stocastică a proceselor Markov. Pentru $t \rightarrow \infty$ doar termenul $i=0$ va fi diferit de zero și probabilitățile $\bar{P}(t) \rightarrow \bar{P}^{eq}$:

$$p(n,t) = p^{eq}(n) + \sum_{i=1}^N u_i(n) e^{\lambda_i t} \left[\sum_{m=0}^N u_i(m) \frac{p(m,0)}{p^{eq}(m)} \right]. \quad (2.29)$$

În general, cinematica sistemelor complexe poate fi studiată atât soluționând analitic ecuația de bază în cazul celor mai simple modele sau/și pentru $t \rightarrow \infty$, cât și simulând pe calculator procesele stocastice ca un număr mare de tranziții consecutive dintre stările sistemului cu anumite frecvențe sau rate de tranziție.

Vom considera un proces stocastic unidimensional dacă starea sistemului este descrisă de o singură variabilă. Această variabilă discretă este deseori numărul de particule $n \geq 0$ și dimensiunea clusterului (grupului de particule). În particular, la studierea lichidelor suprarăcite asemenea modele sunt de un interes sporit pentru cercetarea, de exemplu, a proceselor de relaxare. Pentru tranzițiile vecine ale clusterilor cu dimensiunea n , adică clusteri formați din n particule, vom examina un proces Markov de tipul $n' = n \pm 1$, numite și tranziții “pas cu pas”. Vom nota $w(n, n-1) = w_+(n-1)$, $w(n, n+1) = w_-(n+1)$ și, corespunzător, $w(n+1, n) = w_+(n)$, $w(n-1, n) = w_-(n)$. Ecuația de baza poate fi scrisă acum în noile notații:

$$\begin{aligned} \frac{d p(n,t)}{dt} = & w_+(n-1) p(n-1,t) + w_-(n+1) p(n+1,t) \\ & - [w_+(n) + w_-(n)] p(n,t). \end{aligned} \quad (2.30)$$

În caz general, ratele de tranziție $w_+(n)$ și $w_-(n)$ sunt funcții neliniare de variabila aleatoare n , iar unitatea lor de măsură este s^{-1} . Pe de altă parte, ecuația de bază este întotdeauna liniară în raport cu probabilitățile de a depista sistemul în starea n în momentul de timp t , $p(n,t)$. Pentru un sistem finit $n = 0, 1, 2, \dots, N$ și modelul se va completa cu condițiile de frontieră corespunzătoare. Astfel ecuația de bază (2.30) este scrisă pentru $n=0$ și N :

$$\frac{d p(0,t)}{dt} = w_-(1) p(1,t) - w_+(0) p(0,t), \quad (2.31)$$

$$\frac{d p(N, t)}{d t} = w_+(N-1) p(N-1, t) - w_-(N) p(N, t). \quad (2.32)$$

Ecuția de bază poate fi scrisă cu ajutorul fluxurilor de probabilitate:

$$\frac{d p(n, t)}{d t} = J(n+1, t) - J(n, t), \quad (2.33)$$

$$\text{unde } J(n, t) = w_-(n) p(n, t) - w_+(n-1) p(n-1, t). \quad (2.34)$$

Pentru regimul staționar (2.16) toate fluxurile (2.34) sunt independente de variabila n , iar, prin urmare, $J(n+1) = J(n) \equiv J$. În sisteme deschise soluția staționară nu este unică și depinde de fluxul J . În sistemele finite $n = 0, 1, 2, \dots, N$ se poate realiza starea pentru care se respectă egalitatea cu zero a fluxului $J = 0$, care corespunde stării de echilibru similare celei descrise de ecuația (2.17). Atunci se satisface relația de recurență

$$p^{st}(n) = \frac{w_+(n-1)}{w_-(n)} p^{st}(n-1), \quad (2.35)$$

care, fiind aplicată succesiv de n ori, se obține:

$$p^{st}(n) = p^{st}(0) \prod_{m=1}^n \frac{w_+(m-1)}{w_-(m)}, \quad (2.36)$$

care exprimă toate probabilitățile $p^{st}(n)$ ($n = 1, 2, \dots, N$) cu ajutorul lui $p^{st}(0)$. Deoarece suma probabilităților $\sum_{n=0}^N p^{st}(n) = 1$ sau

$p^{st}(0) + \sum_{n=1}^N p^{st}(n) = 1$, se obține următoarea distribuție staționară de probabilitate pentru sisteme finite:

$$p^{st}(n) = \begin{cases} \frac{\prod_{m=1}^n \frac{w_+(m-1)}{w_-(m)}}{1 + \sum_{k=1}^N \prod_{m=1}^k \frac{w_+(m-1)}{w_-(m)}}, & n = 1, 2, \dots, N, \\ \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^N \prod_{m=1}^k \frac{w_+(m-1)}{w_-(m)}}, & n = 0. \end{cases} \quad (2.37)$$

Este deseori convenabil de a scrie ecuația (2.36) în forma exponențială:

$$p^{st}(n) = p^{st}(0) \exp(-\Phi(n)), \quad (2.38)$$

unde, prin analogie cu sistemele fizice, funcția

$$\Phi(n) = \sum_{m=1}^n \ln \left(\frac{w_-(m)}{w_+(m-1)} \right) \quad (2.39)$$

se numește potențial. Valorii minime a potențialului, prin urmare, corespunde valoarea maximă a probabilității și vice versa.

Rezultatul obținut (2.37) este soluția unică pentru distribuția de probabilitate staționară în sisteme finite. Pentru un asemenea sistem izolat sau închis $p^{st} = p^{eq}$. Prin urmare,

$$w_-(n) p^{eq}(n) = w_+(n-1) p^{eq}(n-1). \quad (2.40)$$

Condiția (2.40) are o semnificație fizică evidentă. Astfel dacă distribuția p^{eq} și una din ratele de tranziție, de exemplu w_+ , sunt cunoscute, atunci ecuația (2.40) determină univoc tranziția reciprocă w_- . Această procedură permite descrierea comportării nestaționare a sistemului ca o consecutivitate de stări cvasistaționare, iar relaxarea din orice stare inițială nestaționară tinde întotdeauna către o distribuție finală staționară cunoscută. Reprezentând această distribuție în formă exponențială

$$p^{eq}(n) \propto \exp\left(-\frac{\Omega(n)}{k_B T}\right), \quad (2.41)$$

unde $\Omega(n)$ este potențialul termodinamic care depinde de variabila stocastică n , k_B este constanta Boltzmann, iar T este temperatura, o comparație a ecuațiilor (2.38) și (2.41) ne sugerează egalitatea $\Phi(n) = \Omega(n)/(k_B T)$.