Wykład 3

3.1. Rozwiązanie równań Smoluchowskiego w przypadku dychotomicznej zmiennej

Zmienną dychotomiczną nazywają taką zmienną losową $X(t)$, która może przyjmować tylko dwie wartości x_1 albo x_2. Dla tej zmiennej układ równań (2.43) ma postać

$$\frac{\partial P(x_i \mid x_1, t)}{\partial t} = W_{11} P(x_i \mid x_1, t) + W_{21} P(x_i \mid x_2, t), \tag{3.1a}$$

$$\frac{\partial P(x_i \mid x_2, t)}{\partial t} = W_{12} P(x_i \mid x_1, t) + W_{22} P(x_i \mid x_2, t), \tag{3.1b}$$

gdzie $i = 1$ albo 2.

Przypuśćmy, że $W_{12} = W_{21}$, a więc $W_{11} = W_{22} = -W$. Ten przypadek odpowiada sytuacji, kiedy prawdopodobieństwa przejść $1 \to 2$ i $2 \to 1$ są równe siebie.

Wprowadzając oznaczenia

$$a_1 = P(x_i \mid x_1, t) \quad \text{i} \quad a_2 = P(x_i \mid x_2, t) \ ,$$

zapiszmy układ równań (3.1) w postaci

$$\frac{\partial a_1(t)}{\partial t} = -W a_1(t) + W a_2(t), \tag{3.2a}$$

$$\frac{\partial a_2(t)}{\partial t} = W a_1(t) - W a_2(t). \tag{3.2b}$$

Równanie charakterystyczne układu równań różniczkowych (3.2) ma postać

$$\begin{vmatrix} -W-\lambda & W \\ W & -W-\lambda \end{vmatrix} = (W+\lambda)^2 - W^2 = 0 .$$

Skąd

$$\lambda_1 = 0 \quad \text{i} \quad \lambda_2 = -2W \ . \tag{3.3}$$

A więc ogólne rozwiązanie układu równań (3.2) ma postać

$$\begin{aligned} a_1(t) &= a_1^{(1)} + a_2^{(1)} e^{-2Wt}, \\ a_2(t) &= a_1^{(2)} + a_2^{(2)} e^{-2Wt}. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Współczynniki $a_i^{(j)}$ ($i, j = 1,2$) znajdziemy rozwiązując układ równań

$$\left(-W-\lambda_i\right)a_i^{(1)}+Wa_i^{(2)}=0,$$
$$Wa_i^{(1)}+\left(-W-\lambda_i\right)a_i^{(2)}=0.$$

Skąd znajdujemy

$$a_i^{(2)}=\frac{W+\lambda_i}{W}a_i^{(1)}\ . \tag{3.5}$$

Ze wzoru (3.5) wynika, że

$$\lambda_1=0 \qquad a_1^{(2)}=a_1^{(1)}\equiv a;$$
$$\lambda_2=-2W \qquad a_2^{(2)}=-a_2^{(1)}\equiv b.$$

A zatem ze wzoru (3.4) mamy

$$\begin{aligned} a_1(t)&=a-be^{-2Wt},\\ a_2(t)&=a+be^{-2Wt}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Przy $t=0$ ze wzorów (3.6) otrzymujemy

$$\begin{aligned} a_1(0)&=P\left(x_i\mid x_1,0\right)\equiv\delta_{i1}=a-b,\\ a_2(0)&=P\left(x_i\mid x_2,0\right)\equiv\delta_{i2}=a+b. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Z tego układu równań znajdujemy

$$\begin{aligned} a_1^{(2)}&=a_1^{(1)}\equiv a=\frac{1}{2}\left(\delta_{i1}+\delta_{i2}\right)\\ a_2^{(2)}&=-a_2^{(1)}\equiv b=\frac{1}{2}\left(\delta_{i2}-\delta_{i1}\right). \end{aligned} \tag{3.8}$$

Biorąc pod uwagę (3.8) ze wzoru (3.4) otrzymujemy

$$\begin{aligned} P\left(x_i\mid x_1,t\right)&=a_1^{(1)}+a_2^{(1)}e^{-2Wt}=\frac{1}{2}\left(\delta_{i1}+\delta_{i2}\right)+\frac{1}{2}\left(\delta_{i1}-\delta_{i2}\right)e^{-2Wt},\\ P\left(x_i\mid x_2,t\right)&=a_1^{(2)}+a_2^{(2)}e^{-2Wt}=\frac{1}{2}\left(\delta_{i1}+\delta_{i2}\right)+\frac{1}{2}\left(\delta_{i2}-\delta_{i1}\right)e^{-2Wt}. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Skąd mamy

$$\begin{aligned} &x_i=x_1\\ &P\left(x_1\mid x_1,t\right)=\frac{1}{2}\left(1+e^{-2Wt}\right),\\ &P\left(x_1\mid x_2,t\right)=\frac{1}{2}\left(1-e^{-2Wt}\right). \end{aligned} \tag{3.10a}$$

$$x_i = x_2$$

$$P(x_2 \mid x_1, t) = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2Wt}\right),$$

$$P(x_2 \mid x_2, t) = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-2Wt}\right). \qquad (3.10b)$$

Albo

$$P(x_i \mid x_i, t) = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-2Wt}\right) \qquad i = 1,2$$

$$P(x_i \mid x_j, t) = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2Wt}\right) \qquad i \neq j \qquad (3.11)$$

Zadanie: Znaleźć rozwiązanie układu równań (3.1) zakładając, że $W_{12} \neq W_{21}$.

3.2. Model przeskoków drobiny

Jako drugi przykład zastosowania i rozwiązania równania Smoluchowskiego rozważmy najprostszy model przeskoków grupy molekularnej pomiędzy kilkoma równoważnymi minimami energii potencjalnej Ω_l $(l = 1,2,\ldots,n)$. Będziemy zakładać, że proces przeskoków losowy jest stacjonarnym procesem Markowa. Dla stacjonarnych procesów Markowa, zgodnie z (2.43), prawdopodobieństwo warunkowe $P(\Omega_l, 0 \mid \Omega_m, t)$ spełnia równanie Smoluchowskiego:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega_l, 0 \mid \Omega_m, t) = \sum_{k=1}^{n} P(\Omega_l, 0 \mid \Omega_k, t) W_{km} \quad , \qquad (3.12)$$

z warunkami:

$$P(\Omega_l, 0 \mid \Omega_m, 0) = \delta_{lm} \quad , \qquad (3.13)$$

$$\sum_{m=1}^{n} P(\Omega_l, 0 \mid \Omega_m, t) = 1 \quad , \qquad (3.14)$$

$$\sum_{m=1}^{n} W_{lm} = 0 \quad . \qquad (3.15)$$

Zakładając, że $(l \neq m)$

$$W_{lm} = \frac{1}{n\tau_c} \quad , \qquad (3.16)$$

z równania (3.15) znajdujemy:

$$W_{ll} = \frac{1-n}{n\tau_c} \quad . \qquad (3.17)$$

Biorąc pod uwagę równania (3.16), (3.17) oraz (3.14) możemy zapisać równanie (3.12) w postaci:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t) &= P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)\cdot W_{ll}+\sum_{k\neq l}P(\Omega_l,0|\Omega_k,t)\cdot W_{kl}\\ &= \frac{1-n}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)+\frac{1}{n\tau_c}\sum_{k\neq l}P(\Omega_l,0|\Omega_k,t)\\ &= \frac{1-n}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)-\frac{1}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)+\frac{1}{n\tau_c}\\ &= -\frac{1}{\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)+\frac{1}{n\tau_c}\end{aligned}\quad, \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(\Omega_l,0|\Omega_m,t) &= P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)\cdot W_{lm}+\sum_{k\neq l}P(\Omega_l,0|\Omega_k,t)\cdot W_{km}\\ &= \frac{1}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)+\frac{1-n}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)+\frac{1}{n\tau_c}\sum_{k\neq l,m}P(\Omega_l,0|\Omega_k,t)\\ &= \frac{1}{n\tau_c}[P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)-P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)-P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)] \qquad (l\neq m)\\ &+\frac{1-n}{n\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)+\frac{1}{n\tau_c}=-\frac{1}{\tau_c}P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)+\frac{1}{n\tau_c}\end{aligned}\quad. \tag{3.19}$$

Równania (3.18) i (3.19) mają podobną strukturę i podobne rozwiązania

$$P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)=\frac{1}{n}-K\cdot\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\ . \tag{3.20}$$

Tu K jest stałą całkowania, którą możemy znaleźć z warunków początkowych (3.13)

$$l=m \qquad K=\frac{1}{n}-1\ , \tag{3.21}$$

$$l\neq m \qquad K=\frac{1}{n}\ . \tag{3.22}$$

Korzystając z (3.21) i (3.22) otrzymujemy

$$P(\Omega_l,0|\Omega_m,t)=\frac{1}{n}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\right]+\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\cdot\delta_{lm}\ , \tag{3.23}$$

Gdy $n=2$ ze wzoru (3.23) mamy

$$P(\Omega_l,0|\Omega_l,t)=\frac{1}{2}\left[1+\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\right]\ , \tag{3.24}$$

$$P(\Omega_l,0\,|\,\Omega_m,t) = \frac{1}{2}[1 - \exp(-\frac{t}{\tau_c})] \qquad l \neq m \; . \tag{3.25}$$

3.3. Stochastyczne równanie Liouville'a

W NMR często stosowanym przybliżeniem jest przybliżenie, które nazywa się półklasycznym. W tym przybliżeniu spiny jądrowe rozważamy jako wielkości kwantowe, natomiast rozważanie ruchów cieplnych jąder albo drobin pozostaje klasycznym. Półklasyczne przybliżenie często będziemy wykorzystywali dalej.

Przy istnieniu w badanej próbce chaotycznych cieplnych ruchów jąder, Hamiltonian układu spinowego staje się funkcją losową zmiennej $X(t)$ ($X(t)$ oznacza, na przykład, orientację ruchomej molekuły w chwili t) i równanie Liouville'a dla operatora macierzy gęstości możemy zapisać jako ($\hbar = 1$)

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = i[\rho(t), H(X(t))]. \tag{3.26}$$

Podzielimy czasowy odcinek (t_0,t) na nieskończenie małe odcinki: (t_0,t_1); (t_1,t_2); $\cdots$; $(t_{N-1},t_N = t)$. Rozważmy pierwszy odcinek (t_0,t_1) i przypuśćmy, że ten odcinek jest na tyle małym, że Hamiltonian układu $H(X(t))$ na tym odcinku możemy uważać za stały, tj. nie zależnym od czasu, a zatem możemy zamienić $H(X(t))$ przez $H(x_1)$, gdzie x_1 - wartość losowej zmiennej $X(t)$ przy $t_1 \geq t \geq t_0$. Równanie (3.12) możemy wtedy zapisać jako

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = i[\rho(t), H(x_1)]. \tag{3.27}$$

Ponieważ w równaniu (3.27), które jest słuszne przy $t_1 \geq t \geq t_0$, Hamiltonian układu $H(x_1)$ nie zależy od czasu, łatwo znaleźć formalne rozwiązanie tego równania

$$\rho(x_0,t_0;x_1,t_1) = e^{-iH(x_1)\Delta t_1}\rho(x_0,t_0)e^{iH(x_1)\Delta t_1} \; , \tag{3.28}$$

gdzie przez Δt_1 oznaczyliśmy $\Delta t_1 = t_1 - t_0$, a x_0 - wartość $X(t)$ w początkowej chwili t_0.

Rozważmy teraz drugi czasowy odcinek (t_1,t_2) i znów przypuśćmy, że w równaniu (3.26) możemy zamienić $H(X(t))$ przez $H(x_2)$, gdzie x_2 - wartość losowej zmiennej $X(t)$ przy $t_2 \geq t \geq t_1$. Wtedy dla operatora macierzy gęstości w chwili t_2 możemy zapisać

$$\rho(x_0,t_0;x_1,t_1;x_2,t_2) = e^{-iH(x_2)\Delta t_2}\rho(x_0,t_0;x_1,t_1)e^{iH(x_2)\Delta t_2} \; , \tag{3.29}$$

gdzie $\Delta t_2 = t_2 - t_1$.

Przedłużając tą procedurę znajdziemy, że w chwili $t_N = t$ operator macierzy gęstości ma postać

$$\rho\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t_N = t\right) = \prod_{k=N}^{1} e^{-iH(x_k)\Delta t_k}\rho\left(x_0,t_0\right)\prod_{l=1}^{N} e^{iH(x_l)\Delta t_l} \quad , \tag{3.30}$$

gdzie $\Delta t_N = t_N - t_{N-1}$.

Z otrzymanego rozwiązania (3.30) równania (3.26) łatwo sprawdzić, że

$$\frac{d}{dt}\rho\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t\right) = i[\rho\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t\right),H(x_N)] \ . \tag{3.31}$$

Zadanie: Udowodnić (3.31).

Rozwiązanie (3.30) równania Liouville'a (3.26) odpowiada jednej z możliwych trajektorii losowej zmiennej $X(t)$. Dla tego żeby znaleźć uśredniony po wszystkich trajektoriach $X(t)$ operator macierzy gęstości $\langle\rho\,(t)\rangle$, musimy uśrednić (3.30) po funkcji rozkładu $P\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t_N = t\right)$

$$\langle\rho\,(t)\rangle = \lim_{\substack{N\to\infty \\ \Delta t_i\to 0}}\sum_{x_0}\sum_{x_1}\ldots\sum_{x_N} P\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t\right)\rho\left(x_0,t_0;\ldots;x_N,t\right) \ . \tag{3.32}$$

Przypuśćmy teraz, że stochastyczny proces jest stacjonarnym markowskim procesem. Zgodnie z definicją stacjonarnego procesu Markowa

$$P\left(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t_N = t\right) = P(x_0)P(x_0\,|\,x_1,\tau_1)\cdots P(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N) \ , \tag{3.33}$$

gdzie $\tau_i = t_i - t_{i-1}$ i x_0 - wartość $X(t)$ w chwili x_0.

Zdefiniujemy częściowo uśrednione operatory macierzy gęstości

$$\begin{aligned}\langle\rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle = \lim_{\substack{N\to\infty \\ \Delta t_i\to 0}}\sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P\left(x_0\,|\,x_1,\tau_1\right)P(x_1\,|\,x_2,\tau_2)\cdots P(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N)\cdot \\ \cdot\,\rho\left(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t\right)\end{aligned} \ , \tag{3.34}$$

oraz

$$\langle\rho\,(x_N,t)\rangle = \sum_{x_0} P(x_0)\langle\rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle \ . \tag{3.35}$$

Dla częściowo uśrednionego operatora macierzy gęstości (3.34) początki (przy $t = t_0$) oraz końce (w chwili $t_N = t$) wszystkich możliwych trajektorii losowej zmiennej $X(t)$

znajdują się („utrwalone") odpowiednio w punkcie x_0 (początek trajektorii) i w punkcie x_N (koniec trajektorii). Ze wzorów (3.32) i (3.34) wynika, że

$$\langle \rho\,(t)\rangle = \sum_{x_0}\sum_{x_N} P(x_0)\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle \quad . \tag{3.36}$$

Dla częściowo uśrednionego operatora macierzy gęstości (3.35) uśrednienie zostało wykonane po wszystkich możliwych trajektoriach losowej zmiennej $X(t)$, które mają końce w chwili $t_N = t$ w tym samym punkcie x_N. Ze wzorów (3.32) i (3.35) mamy, że całkowicie uśredniony operator macierzy gęstości $\langle \rho\,(t)\rangle$ w chwili t opisuje wzór

$$\langle \rho\,(t)\rangle = \sum_{x_N} \langle \rho\,(x_N,t)\rangle \quad . \tag{3.37}$$

Znajdziemy teraz równania ruchu dla częściowo uśrednionych operatorów macierzy gęstości $\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle$ i $\langle \rho\,(x_N,t)\rangle$.

Różniczkując wzór (3.34) względem t otrzymujemy

$$\frac{d}{dt}\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle = \lim_{\substack{N\to\infty\\ \tau_i\to 0}}\sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P(x_0\,|\,x_1,\tau_1)P(x_1\,|\,x_2,\tau_2)\cdots$$
$$\cdots\left[\frac{dP(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N)}{dt}\right]\cdot \rho\,(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t) + \lim_{\substack{N\to\infty\\ \tau_i\to 0}}\sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P(x_0\,|\,x_1,\tau_1)\cdot \tag{3.38}$$
$$\cdot P(x_1\,|\,x_2,\tau_2)\cdots P(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N)\cdot\left[\frac{d\rho\,(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t)}{dt}\right]$$

Rozważmy drugi wyraz po prawej stronie równania (3.38), który oznaczmy jako A_2

$$A_2 \equiv \lim_{\substack{N\to\infty\\ \tau_i\to 0}}\sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P(x_0\,|\,x_1,\tau_1)P(x_1\,|\,x_2,\tau_2)\cdots P(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N)\cdot\left[\frac{d\rho\,(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t)}{dt}\right] \quad . \tag{3.39}$$

Biorąc pod uwagę wzór (3.31) znajdujemy

$$A_2 = i\lim_{\substack{N\to\infty\\ \tau_i\to 0}}\sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P(x_0\,|\,x_1,\tau_1)\cdot\cdot P(x_1\,|\,x_2,\tau_2)\cdots P(x_{N-1}\,|\,x_N,\tau_N)\cdot\left[\rho\,(x_0,t_0;\ldots;x_N,t),H(x_N)\right] \quad . \tag{3.40}$$

Uwzględniając wzór (3.34), wzór (3.40) możemy zapisać w postaci

$$A_2 = i\left[\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle,H(x_N)\right] \quad . \tag{3.41}$$

Rozważmy teraz pierwszy wyraz po prawej stronie równania (3.38), który oznaczmy jako A_1

$$A_1 \equiv \lim_{\substack{N\to\infty \\ \tau_i\to 0}} \sum_{x_1}\sum_{x_2}\ldots\sum_{x_{N-1}} P(x_0 \mid x_1,\tau_1)P(x_1 \mid x_2,\tau_2)\cdots\left[\frac{dP(x_{N-1} \mid x_N,\tau_N)}{dt}\right]\cdot \rho\,(x_0,t_0;x_1,t_1;\ldots;x_N,t)\ . \tag{3.41}$$

Tu $\tau_i = t_i - t_{i-1}$.

Dla stacjonarnych procesów Markowa warunkowa funkcja prawdopodobieństwa $P(x_{N-1} \mid x_N,\tau_N)$ spełnia równanie Smoluchowskiego (2.39)

$$\frac{\partial P(x_{N-1} \mid x_N,\tau_N)}{\partial \tau_N} = \sum_m P(x_{N-1} \mid x_m,\tau_N)\cdot W_{mN}\ . \tag{3.42}$$

Biorąc pod uwagę (3.42), oraz (3.30), otrzymujemy

$$A_1 = \sum_m W_{mN}\langle \rho\,(x_0,t_0;x_m,t)\rangle\ . \tag{3.43}$$

Zadanie: Udowodnić wzór (3.43).

Po podstawieniu (3.41) i (3.43) do równania (3.38) znajdujemy następujące równanie ruchu dla częściowo uśrednionego operatora macierzy gęstości $\langle \rho\,(x_0,t_0;x_1,t_1)\rangle$

$$\frac{d}{dt}\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle = i\big[\langle \rho\,(x_0,t_0;x_N,t)\rangle, H(x_N)\big] + \sum_m W_{mN}\langle \rho\,(x_0,t_0;x_m,t)\rangle\ . \tag{3.44}$$

Łatwo przekonać się, że równaniu ruchu dla częściowo uśrednionego operatora macierzy gęstości $\langle \rho\,(x_N,t)\rangle$ (3.35) ma postać

$$\frac{d}{dt}\langle \rho\,(x_N,t)\rangle = i\big[\langle \rho\,(x_N,t)\rangle, H(x_N)\big] + \sum_m W_{mN}\langle \rho\,(x_m,t)\rangle\ . \tag{3.45}$$

Zadanie: Udowodnić wzór (3.45).

Równania (3.44) i (3.45) noszą nazwę stochastycznych równań Liouville'a dla częściowo uśrednionych operatorów macierzy gęstości. Przewaga tych równań w porównaniu z równaniem Liouville'a (3.26) polega na tym, że w równaniach (3.44) i (3.45) Hamiltonian oddziaływania H nie zależy od czasu.