

ЛЕКЦІЯ №8. СТОХАСТИЧНІ МАРКІВСЬКІ ПРОЦЕСИ. РІВНЯННЯ ЧЕПМЕНА-КОЛМОГОРОВА, ФОККЕРА-ПЛАНКА В ПРОСТОРОВО-НЕОДНОРІДНИХ СИСТЕМАХ

8.1. Елементи теорії імовірностей

При імовірнісному описі системи потрібно визначити імовірність реалізації різних станів системи. Ці можливі реалізації назовемо подіями.

Нехай внаслідок випробування виникає одна і тільки одна з подій $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n, \dots$. Події ω_i називають елементарними подіями. Множину всіх елементарних подій, які можуть реалізуватися при випробуваннях, називають простором елементарних подій. Позначимо $\Omega = \{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n, \dots\}$. Наприклад, при киданні кубика можливими є 6 реалізацій кінцевого стану і простір подій складається з шести елементів $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$

Сучасна теорія імовірностей ґрунтується на теоретико-множинній основі, операції над випадковими подіями подібні до операцій над множинами.

Нагадаємо основні визначення. Нехай A і B деякі множини ($A \subset \Omega, B \subset \Omega$). Тоді

$$A \subset B \quad (8.1)$$

означає, що з події A випливає подія B .

$$A \cup B \quad (8.2)$$

означає, що відбудеться принаймні одна з подій A і B (об'єднання подій).

$$A \cap B \quad (8.3)$$

означає, що відбудуться і A , і B події (перетин подій).

$$A \cap B = \emptyset \quad (8.4)$$

означає, що перетин подій A і B є неможлива подія. Отже, події A і B несумісні.

Імовірність події $P(A)$ характеризує міру появи події A . За статистичне визначення імовірності приймають відносну частоту появи події. Якщо число випробувань прямує до нескінченності, то частота появи події A прямує до $P(A)$.

Імовірність $P(A)$ задовольняє аксіомам:

1. Імовірність достовірної події дорівнює одиниці

$$P\{\Omega\} = 1, \quad (8.5)$$

імовірність неможливої події дорівнює нулю ($P\{\emptyset\} = 0$).

2. Імовірність є додатною величиною, значення якої знаходиться між нулем і одиницею

$$0 \leq P(A) \leq 1. \quad (8.6)$$

3. Для несумісних подій, тобто за умови

$$A_i \cap A_j = \emptyset \text{ для } i \neq j \quad (8.7)$$

має місце

$$P\{\cup A_i\} = \sum_i P\{A_i\} \quad (8.8)$$

Сумісною імовірністю називають величину $P(A \cap B)$, де $A \cap B$ не пуста множина.

Умовною імовірністю $P(B/A)$ називають імовірність події B , якщо подія A відбулася. У загальному випадку умовна імовірність визначається співвідношенням

$$P(B/A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}. \quad (8.9)$$

Подію B називають незалежною від події A , якщо поява події A не змінює імовірності події B , тобто, якщо умовна імовірність B дорівнює її безумовній імовірності

$$P(B/A) = P(B) \quad (8.10)$$

У цьому випадку $P(A/B) = P(A)$.

Якщо A і B незалежні, то

$$P(A \cap B) = P(A)P(B). \quad (8.11)$$

Сукупність подій A_i утворює повну групу подій, якщо виконуються умови:

а) В результаті випробування з'явиться принаймні одна з подій A_i :

$$\bigcup A_i = \Omega. \quad (8.12)$$

б) Події попарно несумісні

$$A_i \cup A_j = \emptyset, i \neq j. \quad (8.13)$$

Подію A можна представити у вигляді

$$A = A \cap \Omega = A \cap (\bigcup A_i) = \bigcup (A \cap A_i).$$

Згідно з властивістю 3 імовірності

$$P(A) = \sum_i P(A \cap A_i) \quad (8.14)$$

Отже,

$$P(A) = \sum_i P(A_i)P(A/A_i). \quad (8.15)$$

Для кількісного опису системи запроваджується уявлення випадкової величини. Випадковою величиною називають функцію, яка визначена в просторі елементарних подій $X: \Omega \rightarrow (-\infty, +\infty)$. Неможливо визначити заздалегідь, яке значення матиме величина X , можна лише вказати з якою імовірністю вона набуде того чи іншого значення або виявиться в тому чи іншому інтервалі. Наприклад, при вибірці різних молекул газу будемо одержувати різні значення їхньої швидкості.

Розрізняють дискретні й неперервні випадкові величини.

Випадкова величина називається дискретною, якщо вона набуває з певною імовірністю окремих ізольованих значень.

Середнє значення випадкової величини $X(\omega)$ визначається формулою

$$\langle X \rangle = \sum_{\omega} X(\omega) P(\omega). \quad (8.16)$$

Для випадкової величини, що змінюється неперервно, вводять густину імовірності $p(\omega)$

$$p(\omega) d\omega = P(A(\omega, d\omega)), \quad (8.17)$$

де $A(\omega, d\omega)$ множина в інтервалі ω і $\omega + d\omega$

Для неперервної випадкової величини середнє визначається формулою

$$\langle X \rangle = \int d\omega p(\omega) X(\omega). \quad (8.18)$$

Моментом n -го порядку величини X називається середнє $\langle X^n \rangle$,
Важливими для описування системи є моменти першого та другого порядку.
Перший момент $\langle X \rangle$ визначає середнє значення величини X . Другий момент описує середньо-квадратичне відхилення від середнього значення (дисперсію – $D\{X\}$)

$$D\{X\} = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (8.19)$$

Важливу роль при вивченні та описуванні випадкових процесів відіграють гауссовий та пуассонівський розподіли. Для гауссового розподілу в системі з однією випадковою величиною X густина імовірності становить

$$p(X) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(X-a)^2}{2\Delta^2}\right). \quad (8.21)$$

Для цього розподілу $\langle X \rangle = a$, $D = \Delta^2$.

Розподіл Пуассона визначається для випадкових величин, які приймають цілі додатні значення. Для розподілу Пуассона

$$P(X) = \frac{a^X}{X!} \exp(-a), \quad (8.21)$$

де a – параметр; $X = 1, 2, \dots$

Для пуассонівського розподілу

$$\langle X \rangle = a, D = a, \quad (8.22)$$

тобто дисперсія дорівнює середньому значенню.

8.2. Марківські процеси. Рівняння Чепмена–Колмогорова

Визначимо імовірність того, що значення змінної X у момент часу t дорівнює X_1 , у момент t_2 – X_2 і так далі. Позначимо таку сумісну імовірність таким чином:

$$P(X_1, t_1; X_2, t_2; X_3, t_3; \dots). \quad (8.23)$$

Для описування динаміки системи потрібно передбачити значення змінної X у різні моменти часу: X_1, X_2, \dots , відповідно в моменти часу t_1, t_2, \dots , якщо відомі їхні значення X'_1, X'_2, \dots у минулі моменти часу t'_1, t'_2, \dots . Така інформація визначається умовною імовірністю

$$\begin{aligned} P(X_1, t_1; X_2, t_2; \dots | X'_1, t'_1; X'_2, t'_2; \dots) = \\ P(X_1, t_1; X_2, t_2; \dots; X'_1, t'_1; X'_2, t'_2; \dots) / P(X'_1, t'_1; X'_2, t'_2; \dots). \end{aligned} \quad (8.24)$$

Марківським називається процес, в якому умовна імовірність визначається станом системи в останній момент часу і не залежить від більш ранніх моментів. Для марківських процесів

$$P(X_1, t_1; X_2, t_2; \dots | X'_1, t'_1; X'_2, t'_2; \dots) = P(X_1, t_1; X_2, t_2; \dots | X'_1, t'_1) \quad (8.25)$$

Використаємо умову (8.25) для знаходження зв'язку між станом системи в різні моменти часу. З визначення умовної імовірності (8.9) випливає

$$P(X_1, t_1 | X_2, t_2; X'_1, t'_1) = \frac{P(X_1, t_1; X_2, t_2; X'_1, t'_1)}{P(X_2, t_2; X'_1, t'_1)} \quad (8.26)$$

Використавши умову харківського процесу (8.25), з (8.26) дістанемо

$$P(X_1, t_1; X_2, t_2; X'_1, t'_1) = P(X_1, t_1 | X_2, t_2) P(X_2, t_2; X'_1, t'_1). \quad (8.27)$$

Подібне співвідношення можна записати для сумісної імовірності з більшим числом аргументів. При $t_1 \geq t_2 \geq t_3 \geq \dots \geq t_n$

$$P(X_1, t_1; X_2, t_2; X_3, t_3; \dots; X_n, t_n) = P(X_1, t_1 | X_2, t_2) P(X_2, t_2 | X_3, t_3) \dots P(X_{n-1}, t_{n-1} | X_n, t_n) P(X_n, t_n), \quad (8.28)$$

де $P(X_n, t_n)$ – імовірність системи в момент t_n знаходитись у стані X_n .

Якщо стан системи в момент t_n , з (8.28) можна визначити її наступну динаміку. Умовні імовірності $P(X_n, t_n | X'_n, t'_n)$ відіграють роль ймовірностей переходу зі стану X'_n у момент t'_n у стан X_n у момент t_n .

Згідно з (8.15) після підсумовування за всіма значеннями однієї змінної результуючий вираз не залежить від цієї змінної. Тоді

$$P(X_1, t_1) = \int dX_2 P(X_1, t_1; X_2, t_2) = \int dX_2 P(X_1, t_1 | X_2, t_2) P(X_2, t_2). \quad (8.29)$$

Подібне співвідношення можна записати для умовної імовірності

$$\begin{aligned} P(X_1, t_1 | X_3, t_3) &= \int dX_2 P(X_1, t_1; X_2, t_2 | X_3, t_3) = \\ &= \int dX_2 P(X_1, t_1 | X_2, t_2; X_3, t_3) P(X_2, t_2 | X_3, t_3). \end{aligned} \quad (8.30)$$

Для марківського процесу

$$P(X_1, t_1 | X_2, t_2; X_3, t_3) = P(X_1, t_1 | X_2, t_2).$$

Тому

$$P(X_1, t_1 | X_3, t_3) = \int dX_2 P(X_1, t_1 | X_2, t_2) P(X_2, t_2 | X_3, t_3). \quad (8.31)$$

Рівняння (8.31) називають рівнянням Чепмена–Колмогорова. Для дискретної випадкової величини воно має вигляд

$$P(X_1, t_1 | X_3, t_3) = \sum_{X_2} P(X_1, t_1 | X_2, t_2) P(X_2, t_2 | X_3, t_3). \quad (8.32)$$

Рівняння (8.31) і (8.32) означають, що імовірність переходу зі стану X_3 в момент t_3 у стан X_1 в момент t_1 може бути одержана підсумовуванням імовірностей переходу зі стану X_3 в момент t_3 в усі можливі стани X_2 в момент t_2 , а потім з X_2 у стан X_1 в момент t_1 .

8.3. Кінетичне рівняння

Для вивчення динаміки системи в часі користуються диференціальними рівняннями. Запишемо таке рівняння, виходячи з рівняння Чепмена–Колмогорова. Для дискретних змінних співвідношення (8.29) має вигляд

$$P(X, t) \sum_{X'} P(X, t | X', t') P(X', t'). \quad (8.33)$$

Визначимо похідну

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(X, t + \Delta t) - P(X, t)}{\Delta t}. \quad (8.34)$$

Враховуючи (8.33) та поклавши $t' = t$, матимемо

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_{X'} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(X, t + \Delta t | X', t) - P(X, t | X', t)}{\Delta t} P(X', t). \quad (8.35)$$

Введемо позначення

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(X, t + \Delta t | X', t) - P(X, t | X', t)}{\Delta t} = W(X, X', t). \quad (8.36)$$

За фізичним змістом величина $W(X, X', t)$ є імовірністю переходу за одиницю часу зі стану X' у стан X . Із співвідношення (8.36) випливає, що при $X = X'$ ця величина визначає імовірність покидання системою стану X . При цьому система переходить в інші стани. Таку імовірність можна уявити як взятую з оберненим знаком суму імовірностей переходів в усі інші стани

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(X, t + \Delta t | X, t) - P(X, t | X, t)}{\Delta t} = - \sum_{X'} W(X, X', t). \quad (8.37)$$

Використавши (8.35), (8.36) та (8.37), матимемо кінетичне рівняння

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_{X'} W(X, X', t) P(X', t) - P(X, t) \sum_{X'} W(X', X, t). \quad (8.38)$$

Індекс X , який нумерує стани, може бути багатовимірним.

У рівнянні (8.38) стверджується, що зміна за одиницю часу імовірності реалізації стану X дорівнює різниці ймовірностей переходів за одиницю часу в даний стан з інших станів і з даного стану в інші. Із законів квантової

механіки в наближенні хаотичних фаз рівняння (8.38) було отримано Паулі і тому в фізиці часто називається рівнянням Паулі. В окремому випадку, коли змінними є координати й імпульси частинок, рівняння (8.38) називається рівнянням Больцмана. Рівняння описує незворотні процеси.

8.4. Стаціонарний розв'язок кінетичного рівняння для процесів, в яких число частинок в окремому акті змінюється на одиницю

У найпростішому випадку, коли імовірність переходу відмінна від нуля для найближчих дискретних станів, можна визначити точний стаціонарний розв'язок кінетичного рівняння. Такі процеси мають місце в реакціях, пов'язаних з перетвореннями частинок, квазічастинок у кристалах, хімічних реакціях тощо. У цих випадках число частинок змінюється на одиницю, а змінна X набуває цілих значень.

Припустимо, що імовірність переходу може бути представлена у вигляді

$$W(X, X', t) = W^+(X')\delta_{X, X'+1} + W^-(X')\delta_{X, X'-1}, \quad (8.39)$$

де $W^\pm(X)$ – імовірність переходу за одиницю часу між найближчими станами зі збільшенням (зменшенням) X на одиницю. Для процесів, які задовольняють умові (8.39), кінетичне рівняння набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{dP(X, t)}{dt} = & W^+(X-1)P(X-1, t) + W^-(X+1)P(X+1, t) - \\ & - [W^+(X) + W^-(X)]P(X, t). \end{aligned} \quad (8.40)$$

Для стаціонарного випадку це рівняння можна переписати так:

$$j(X+1) = j(X), \quad (8.41)$$

де

$$j(X) = W^-(X)P(X) - W^+(X-1)P(X-1) \quad (8.42)$$

Оскільки X є додатним цілим числом, то

$$P(X) = 0 \text{ при } X < 0, \quad (8.43a)$$

$$W^{-}(0)=0. \quad (8.436)$$

Використавши ці співвідношення, з (8.42) маємо

$$j(0)=W^{-}(0)P(0)-W^{+}(-1)P(-1)=0. \quad (8.44)$$

Підсумуємо (8.41) по X

$$\sum_0^Y j(X+1)=\sum_0^Y j(X).$$

Скорочуючи однакові члени в лівій і правій частинах рівняння, визначимо

$$j(X)=j(0)=0. \quad (8.45)$$

З (8.45) і (8.42) випливає

$$P(X)=\frac{W^{+}(X-1)}{W^{-}(X)}P(X-1).$$

Знайшовши $P(X-1)$ через $P(X-2)$, $P(X-2)$ через $P(X-3)$ і т.д., остаточно матимемо

$$P(X)=P(0)\prod_{Y=1}^X\frac{W^{+}(Y-1)}{W^{-}(Y)}. \quad (8.46)$$

Співвідношення (8.46) визначає розподіл імовірності величини X . У точках екстремуму $P(X)$ повільно залежить від X . Тобто екстремуми розподілу імовірності можуть бути визначені з умови

$$P(X)\approx P(X-1). \quad (8.47)$$

При детерміністичному підході X – визначена величина. При стохастичному розгляді визначається імовірність того чи іншого значення X . Очевидно, якщо середнє значення X , визначене за допомогою (8.46) за формулою (8.18), і значення X , визначене з детерміністичних законів, є однаковими, а також розкид можливих значень (дисперсія (8.16)) є малим, то стохастичний і детерміністичний підходи дають однакові результати. Відмінності в різних підходах розглянемо на конкретних прикладах у підрозділах, наведених далі.

8.5. Модель хижак–жертва. Врахування стохастичності

Повернемося до задачі хижак–жертва в моделі Лотка–Вольтерри, проаналізувавши її в статистичному підході. Позначимо імовірність того, що в системі є X жертв, Y хижаків у момент t через $P(X, Y, t)$. Для випадку двох змінних кінетичне рівняння (8.38) набуває вигляду

$$\frac{dP(X, Y, t)}{dt} = \sum_{X', Y'} W(X, Y; X', Y') P(X', Y', t) - P(X, Y, t) W(X', Y'; X, Y), \quad (8.48)$$

де $W(X, Y; X', Y')$ – імовірність переходу за одиницю часу зі стану з числом жертв і хижаків відповідно X' і Y' у стан з числом осіб X і Y . Ця імовірність зумовлена низкою процесів: розмноженням, загибеллю, знищенням жертв хижаками. При кожному процесі число особин змінюється на одиницю. Тому відмінними від нуля імовірності $W(X, Y; X', Y')$ є лише для деяких значень аргументу, а саме:

при розмноженні жертв число хижаків не змінюється ($Y' = Y$), а число жертв збільшується на одиницю ($X = X' + 1$) й імовірність переходу пропорційна числу особин

$$W(X, Y; X', Y') = \delta_{Y, Y'} \delta_{X=X'+1} aX'. \quad (8.49)$$

Аналогічно для імовірності загибелі хижаків

$$W(X, Y; X', Y') = \delta_{Y, Y'-1} \delta_{X=X'} bY' \quad (8.50)$$

і імовірності знищення жертв хижаками

$$W(X, Y; X', Y') = \delta_{Y, Y'+1} \delta_{X=X'-1} cXY'. \quad (8.51)$$

Підставляючи співвідношення (8.49)–(8.51) у кінетичне рівняння (8.48) маємо

$$\begin{aligned} \frac{dP(X, Y, t)}{dt} = & a(X-1)P(X-1, Y, t) + b(Y+1)P(X, Y+1, t) + \\ & + c(X+1)(Y-1)P(X+1, Y-1, t) - (aX + bY + cXY)P(X, Y, t). \end{aligned} \quad (8.52)$$

При цьому повинна виконуватись умова $P(X, Y, t) = 0$ при $X < 0$ або $Y < 0$.

Неважко переконатись, що стаціонарним розв'язком рівняння (8.52) є

$$\begin{aligned} P(0, 0) &= 1, \\ P(X, Y) &= 0 \end{aligned} \quad (8.53)$$

при X і Y одночасно не дорівнюють нулю.

Таким чином, при стохастичному підході для моделі Лотка–Вольтерри в системі хижак–жертва стаціонарним розв'язком є стан, у якому немає ні хижаків ні жертв. Це пов'язано з тим, що розв'язки рівняння Лотка–Вольтерри не є асимптотично стійкими. При флуктуаційних відхиленнях система не повертається до попередньої траєкторії. Наприклад, якщо внаслідок деякої флуктуації жертви вимирають, то зникають і хижаки.

Очевидно, розглядувана модель є надзвичайно спрощеною. Навіть урахування можливості просторового розподілу популяцій може істотно впливати на результати.

8.6. Бістабільність у хімічних реакціях. Стохастичний аналіз

Розглянемо роль стохастичності на прикладі бістабільної хімічної реакції, яку в динамічній моделі ми проаналізували в підрозділі 2.2. Нехай реакція описується системою рівняння (2.25).

Імовірність переходу зі збільшенням кількості молекул X на 1 дорівнює

$$W^+(X) = k_{-2}N_F + k_1N_A X(X-1). \quad (8.54)$$

Перший член описує верхню реакцію (2.25), другий – нижню. Згідно з реакцією (2.25) імовірність зміни кількості частинок пропорційна коефіцієнту k_1 , числу частинок компоненти A – N_A . Множник $X(X-1)$ описує можливі парні зіткнення в системі, що складається з X частинок (кожна з X частинок може зіткнутись з $X-1$ іншими частинками). Обернена реакція відбувається при зіткненні трьох

частинок. Імовірність такої реакції пропорційна множнику $X(X-1)(X-2)$. Тому з умови (2.25) для процесів зі зменшенням числа частинок має місце співвідношення

$$W^-(X) = k_{-1}X(X-1)(X-2) + k_2X. \quad (8.55)$$

Після підстановки (8.54), (8.55) у кінетичне рівняння (8.40) дістанемо кінетичне рівняння для $P(X)$. Згідно (8.46) його стаціонарний розв'язок має вигляд

$$P(X) = P(0) \prod_{Y=1}^X \frac{k_{-2}N_F + k_1N_A(Y-1)(Y-2)}{k_{-1}Y(Y-1)(Y-2) + k_2Y}. \quad (8.56)$$

Використавши (8.47), отримаємо умову для екстремуму розподілу

$$k_1N_A(X-1)(X-2) - k_{-1}X(X-1)(X-2) - k_2X + k_{-2}N_F = 0. \quad (8.57)$$

З порівняння формул (2.26) і (8.57) видно, що при великій кількості частинок ($X \gg 1$) найбільш імовірне значення X , визначене з (8.57), збігається зі значеннями стаціонарних точок, визначених з детерміністичного рівняння (2.26), яке описує таку саму реакцію (нагадаємо, що позначення X в цьому підрозділі відповідає позначенню N_x у підрозділі 2.3.1, тобто $X \equiv N_x$). При детерміністичному підході (див. підрозділ 2.3.1) у деякій області параметрів системи існує один розв'язок, в іншій – три, два з яких є стійкими, а один нестійким. При стохастичному описі це відповідає ситуації, в якій існують три екстремуми $P(X)$: два максимуми і один мінімум. Таким чином, при стохастичному підході бістабільність описується наявністю двох максимумів у функції розподілу.

Проаналізуємо співвідношення між значеннями функції розподілу в різних максимумах залежно від розмірів системи. Запровадимо позначення $a = k_1N_A/k_{-1}$, $\eta = k_2/k_{-1}$, $b = k_2N_F/(k_{-1}A)$. Виділимо об'єм V у кінетичних параметрах системи. Число частинок пропорційне об'єму $X = nV$, де n – густина частинок, також $N_A, N_F \approx V$. Усі члени

співвідношення (8.57) мають однакову залежність від об'єму. Тому можна записати $k_1, k_{-1} \approx 1/V^2, k_2 \approx 1$. Звідси маємо $a = \tilde{a}V, \eta = \tilde{\eta}V^2, b = \tilde{b}V^2$, де коефіцієнти $\tilde{a}, \tilde{\eta}$ і \tilde{b} не залежать від об'єму.

Поклавши $X \square 1$, приведемо (8.57) до вигляду

$$\tilde{a} = \frac{n(n^2 + \tilde{\eta})}{n^2 + \tilde{b}}. \quad (8.58)$$

Порівняємо значення ймовірностей в різних точках максимумів функції $P(X)$. Нехай значення точок, при яких спостерігаються максимуми $P(X) \equiv P(nV)$, дорівнюють n_1 і n_2 . Позначимо $P(n_{1(2)}V) = P_{1(2)}$. Тоді співвідношення (8.56) набуває вигляду

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \sum_{Y_1=n_1V}^{Y_2=n_2V} \ln \left[aV \frac{Y^2 + \tilde{b}V^2}{Y(Y^2 + \tilde{\eta}V^2)} \right].$$

Ведемо заміну змінних $Y = \tilde{y}V$ і замінимо в останньому виразі суму інтегралом

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = V \int_{n_1}^{n_2} d\tilde{y} \ln \frac{\tilde{a}(\tilde{y}^2 + \tilde{b})}{\tilde{y}(\tilde{y}^2 + \tilde{\eta})}.$$

Звідси

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left[V \int_{n_1}^{n_2} d\tilde{y} \ln \frac{\tilde{a}(\tilde{y}^2 + \tilde{b})}{\tilde{y}(\tilde{y}^2 + \tilde{\eta})} \right]. \quad (8.59)$$

Із співвідношення (8.59) видно, що при великих значеннях V значення максимумів сильно відрізняються і при $V \rightarrow \infty$ домінує один з них (домінуючий максимум визначається знаком інтеграла в (8.59)). Тому, незважаючи на те, що в системі існують два максимуми у функції розподілу, при великих об'ємах система практично знаходиться в одному з них.

Зробимо зауваження. Хімічні реакції, наведені в підрозділі 2.3.1, описуються рівняннями, які є еквівалентними рівнянням, що описують кінетику фазових переходів першого роду (див. (7.13), (7.15)). У цьому випадку система має два фазових стани: стабільний і метастабільний. Перехід з одного стану в інший відбувається внаслідок флуктацій. (Цей перехід ми дослідимо пізніше). Стаціонарний розв'язок кінетичного рівняння описує розподіл імовірності перебування системи в різних станах. Він реалізується, коли система досліджується протягом часу, що набагато більший за час переходу з одного фазового стану в інший. Одержаний в даному розділі результат про те, що система великих розмірів знаходиться в одному з фазових станів, відповідає факту, що стан макроскопічної системи за тривалий час повинен перейти у стабільну фазу.

Розрахуємо дисперсію. Для цього зобразимо (8.56) у вигляді

$$P(X) = a^X M(X) \left(\sum_{Y=0}^{\infty} a^Y M(Y) \right), \quad (8.60)$$

де

$$M(X) = \prod_{Z=1}^X \frac{(Z-1)(Z-2)+b}{Z(Z-1)(Z-2)+\eta Z}.$$

Для середнього значення X^k маємо

$$\langle X^k \rangle = \sum_{X=0}^{\infty} X^k a^X M(X) \left[\sum_{Q=0}^{\infty} a^Q M(Q) \right]^{-1}.$$

Звідси можна одержати рівність

$$a \frac{\partial \langle X^k \rangle}{\partial a} = \langle X^{k+1} \rangle - \langle X^k \rangle \langle X \rangle. \quad (8.61)$$

При $k=1$ права частина (8.61) є дисперсією (див. (8.19))

$$D(X) = a \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial a}.$$

Величина $\langle X \rangle$, визначена з (8.57), лінійно залежить від a при великих і малих значеннях a . Тому для дисперсії густини частинок запишемо

$$D\{n\} \approx aV, \quad \frac{\sqrt{D\{n\}}}{\langle x \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{V}}. \quad (8.62)$$

При $V \rightarrow \infty$ відносно середньоквадратичне відхилення для великих об'ємів прямує до нуля і ми приходимо до детерміністичного випадку.

8.7. Рівняння Фоккера—Планка

Кінетичне рівняння (8.38) за деяких умов може бути спрощеним і приведене до рівняння в частинних похідних.

Запровадимо в першому члені кінетичного рівняння (8.38) позначення $X' = X - Y$, у другому $X' = X + Y$. Тоді

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_{\gamma} W(X, X - Y)P(X - Y, t) - \sum_{\gamma} W(X + Y, X)P(X, t). \quad (8.63)$$

Припустимо, що імовірність $P(X, t)$ є повільною функцією аргументу X , а імовірності переходів $W(X, X')$ швидко спадають зі збільшенням різниці X, X' . Тоді внесок у суму правої частини (8.63) дають доданки з малими значеннями Y і можна розкласти вираз під знаком першої суми в ряд за степенями Y .

$$W(X, X - Y)P(X + Y, t) = W(X + Y, X)P(X, t) - Y \frac{\partial}{\partial X} (W(X + Y, X)P(X, t)) + \frac{1}{2} Y^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} (W(X + Y, X)P(X, t)) + \dots \quad (8.64)$$

Підставимо (8.64) у (8.63) і будемо вважати, що аргумент змінюється неперервно. Звідси матимемо:

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial X} (f(X)P(X, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} (Q(X)P(X, t)), \quad (8.65)$$

де

$$f(X) = \int dY Y W(X, X + Y), \quad (8.66)$$

$$Q(X) = \int dY Y^2 W(X, X + Y). \quad (8.67)$$

При неперервній зміні аргументу кінетичне рівняння формулюється для густини імовірності.

Рівняння (8.65) називається рівнянням Фокера–Планка. За наявності багатьох випадкових змінних рівняння набуває вигляду:

$$\frac{\partial P(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\partial}{\partial X_i} (f_i(\mathbf{X}) P(\mathbf{X}, t)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} (Q_{ij}(\mathbf{X}) P(\mathbf{X}, t)), \quad (8.68)$$

де $Q_{i,j}$ – систематична матриця.

8.8. Рівняння Ланжевена. Стохастичні диференціальні рівняння

Марківський характер еволюції системи може бути отриманий з динамічних рівнянь (1.1), у праву частину яких введено функцію, що швидко флюктує зі зміною часу. Такі рівняння були введені Ланжевенем для описування броунівського руху і називаються рівняннями Ланжевена. Вони є частковим випадком стохастичних диференціальних рівнянь. Для випадку однієї змінної рівняння Ланжевена може бути записане у вигляді

$$\frac{dX}{dt} = f(X) + \xi(t), \quad (8.69)$$

де X – досліджувана величина; $f(x)$ – деяка нелінійна функція; $\xi(t)$ – швидко флюктуюча випадкова змінна. Велика швидкість флюктуацій означає, що час кореляцій випадкових процесів набагато менший за характерний час макроскопічних процесів, тобто величини, яка характерну випадковий процес, у кожний момент часу набуває незалежних значень. Вважатимемо, що функція $\xi(t)$ задовольняє таким умовам:

1) Середнє значення $\xi(t)$, отримане при усередненні за всіма можливими значеннями, в довільний момент часу дорівнює нулю

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (8.70)$$

2) Внаслідок незалежності $\xi(t)$ в різні моменти часу t і t' корелятор $\xi(t) \xi(t')$ має δ -подібний характер

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = Q \delta(t - t'), \quad (8.71)$$

де $\delta(t)$ — δ -функція Дірака.

Зовнішні сили, які задовольняють умовам (8.70) і (8.71), називають білим шумом або гауссовим δ -корельованим процесом.

Покажемо, що імовірність реалізації певного стану системи, що знаходиться під дією детермінованих сил і δ -корельованих випадкових сил визначається рівнянням Фоккера—Планка.

Якби функція $\xi(t)$ була визначеною, рівняння (8.69) описувало б траєкторію. Оскільки $\xi(t)$ — випадкова функція, то можна передбачити лише імовірність появи різних траєкторій і знайти імовірність стану X і момент t . Очевидно імовірність значення X у момент t визначається співвідношенням

$$P(X, t) = \langle \delta(X - X(t)) \rangle, \quad (8.72)$$

де усереднення проводиться за різними траєкторіями, які визначаються можливими значеннями $\xi(t)$.

Визначимо приріст $P(X, t)$ за час Δt

$$\Delta P(X, t) = P(X, t + \Delta t) - P(X, t). \quad (8.73)$$

Покладемо

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \Delta X(t). \quad (8.74)$$

Підставимо (8.74) в (8.73) і, враховуючи (8.72), розкладемо в ряд по степенях $\Delta X(t)$ до другого порядку включно

$$\begin{aligned} \Delta P(X, t) &= \langle \delta(X - X(t + \Delta t)) \rangle - \langle \delta(X - X(t)) \rangle = \\ &= \left\langle -\frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) \Delta X(t) \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2}{\partial X^2} \delta(X - X(t)) (\Delta X(t))^2 \right\rangle. \end{aligned} \quad (8.75)$$

Значення $\Delta X(t)$ визначимо, інтегруючи рівняння руху (8.69):

$$\begin{aligned}\Delta X &= \int_t^{t+\Delta t} \frac{dX(t')}{dt'} dt' = \int_t^{t+\Delta t} f(X(t')) dt' + \int_t^{t+\Delta t} \xi(t') dt' = \\ &= f(X(t))\Delta t + \Delta \xi(t),\end{aligned}\tag{8.76}$$

де

$$\Delta \xi(t) = \int_t^{t+\Delta t} \xi(t') dt'.$$

Після підстановки (8.76) у (8.75) для першого члена (8.75) дістанемо

$$\begin{aligned}\left\langle -\frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) \Delta X(t) \right\rangle &= \left\langle -\frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) f(X(t)) \right\rangle \Delta t - \\ &- \left\langle \frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) \Delta \xi(t) \right\rangle.\end{aligned}\tag{8.77}$$

У першому члені правої частини (8.77) зробимо такі перетворення:

$$\begin{aligned}\left\langle -\frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) f(X(t)) \right\rangle \Delta t &= -\Delta t \frac{\partial}{\partial X} \left\langle \delta[X - X(t)] f(X(t)) \right\rangle = \\ &= -\Delta t \frac{\partial}{\partial X} \left[\left\langle \delta(X - X(t)) \right\rangle f(X) \right] = -\Delta t \frac{\partial}{\partial X} [P(x, t) f(X)].\end{aligned}\tag{8.78}$$

Заміну $f(X(t))$ на $f(X)$ при перетвореннях (8.78) можна пояснити таким чином. Фізичний зміст має не сама δ -функція, а інтеграли, що містять добуток δ -функції і деяких неперервних функцій. Розглянемо інтеграл

$$I = \int dX \phi(X) \frac{d}{dX} \delta(X - X(t)) f(X(t)),\tag{8.79}$$

де $\phi(X)$ — неперервна функція.

Інтегруючи (8.79) по частинам, запишемо

$$I = -\int dX \frac{d}{dX} \phi(X) \delta(X - X(t)) f(X(t)),\tag{8.80}$$

Подібний вираз дістанемо, якщо в (8.79) покладемо $f(X(t)) = f(X)$ і внесемо $f(X)$ під знак похідної

$$I = \int dX \phi(X) \frac{d}{dX} \delta(X - X(t)) f(X(t)),\tag{8.81}$$

Ця формула обґрунтовує заміну $f(X(t))$ на $f(X)$ у (8.78).

Оскільки $f(X)$ визначається значенням $\xi(t')$ в усі моменти часу t' , менших за t , а $\Delta\xi(t)$ — значенням випадкової величини в інтервалі часу t і $t + \Delta t$ величини $\xi(t)$ і $\Delta\xi(t)$ можна вважати незалежними. Тому останній член у (8.77) дорівнює нулю

$$\begin{aligned} & -\left\langle \frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) \Delta\xi(t) \right\rangle = \\ & = -\left\langle \frac{\partial}{\partial X} \delta(X - X(t)) \right\rangle \langle \Delta\xi(t) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (8.82)$$

Другий доданок у (8.75) приводиться до вигляду

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \left\langle \delta(X - X(t)) (\Delta X(t))^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \left\langle \delta(X - X(t)) \right\rangle \langle (\Delta X(t))^2 \rangle. \quad (8.83)$$

Підставимо сюди значення $\Delta X(t)$ із співвідношенням (8.76), відкинемо доданки квадратичні по Δt^2 і врахуємо, що $\langle \Delta\xi(t) \rangle = 0$. Тоді використавши (8.71), дістанемо

$$\langle (\Delta X(t))^2 \rangle = \langle [\Delta\xi(t)]^2 \rangle = \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = Q \Delta t. \quad (8.84)$$

Тому

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \left\langle \delta(X - X(t)) (\Delta X(t))^2 \right\rangle = \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 P(X, t)}{\partial X^2}. \quad (8.85)$$

Таким чином, з (8.75), враховуючи (8.78) і (8.85), впливає

$$\Delta P(X, t) = \Delta t \left(\left(\frac{\partial}{\partial X} (-f(X) P(X, t)) \right) + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 P(X, t)}{\partial X^2} \right). \quad (8.86)$$

Поділивши співвідношення (8.86) на Δt і поклавши $\Delta t \rightarrow 0$, матимемо рівняння Фоккера–Планка (8.65)

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X} (f(X) P(X, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} (Q P(X, t)). \quad (8.87)$$

Таким чином, функція розподілу величини X , що визначається з рівняння, в яке введено випадкову силу (8.69), може бути знайдена з рівняння Фоккера–Планка.

Випишемо без доведення багатокomпонентне рівняння Ланжевена і відповідне йому рівняння Фоккера–Планка.

Нехай сукупність змінних $X_i (i=1, 2, \dots, N)$ задовольняє системі рівнянь

$$\dot{X}_i = f_i(\mathbf{X}, \lambda) + \sum_j K_{ij}(\mathbf{X}) \xi_j(t), \quad (8.88)$$

де $\xi_i(t)$ функція, яка швидко змінюється з часом і задовольняє умовам

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \quad (8.89)$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = Q_{ij} \delta(t - t'). \quad (8.90)$$

Тоді густина імовірності $P(\mathbf{X}, t)$, яка визначає розподіл величини \mathbf{X} , задовольняє такому рівнянню Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial P(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = - \sum_j \frac{\partial}{\partial X_j} (F_j P) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} (\Phi_{ij} P), \quad (8.91)$$

де

$$F_j = f_j(\mathbf{X}, \lambda) + \frac{1}{2} \sum_{n,l,m} Q_{nl} K_{lm} \frac{\partial K_{jn}}{\partial X_m}, \quad (8.92)$$

$$\Phi_{ij} = \sum_{n,l} Q_{nl} K_{in} K_{jl}. \quad (8.93)$$

В окремому випадку, коли

$$K_{ij} = \delta_{ij}, \quad (8.94)$$

співвідношення (8.91) набуває вигляду

$$\frac{\partial P(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = - \sum_j \frac{\partial}{\partial X_j} (f_j P) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial^2 P(\mathbf{X}, t)}{\partial X_i \partial X_j}. \quad (8.95)$$

Рівняння (8.95) може бути переписане у вигляді

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial X_i} = 0, \quad (8.96)$$

$$j_i = f_i P - \frac{1}{2} \sum_j Q_{ij} \frac{\partial P}{\partial X_j}. \quad (8.97)$$

Рівняння (8.96) є рівнянням неперервності, при цьому величина j визначає потік імовірності.

8.9. Стаціонарні розв'язки рівняння Фоккера—Планка

Для випадку однієї змінної в стаціонарному випадку $\left(\frac{\partial P}{\partial t} = 0\right)$ з (8.96),

(8.97) впливає, що $j = j_0 = \text{const}$ або

$$\frac{1}{2}Q \frac{\partial P}{\partial X} = fP - j_0. \quad (8.98)$$

За відсутності потоку на границі $j_0|_s = 0$. Розділяючи змінні в рівнянні (8.98) та інтегруючи рівняння, дістанемо

$$P(X) = P_0 \exp\left(-\frac{2V(X)}{Q}\right), \quad (8.99)$$

де

$$V(X) = -\int_a^b dX f(X). \quad (8.100)$$

Величина P_0 визначається з умови програмування

$$\int_a^b dX P(X) = 1, \quad (8.101)$$

де a і b визначають границі системи. Значення X_0 у (8.100) може бути вибране довільно. При зміні значення X_0 змінюється P_0 , проте $P(X)$ залишається незмінним.

У багатовимірній системі розв'язок рівняння Фоккера—Планка типу (8.99) для стаціонарного випадку можна отримати для градієнтної системи, в якій

$$f_i = -\frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial X_i}, \quad (8.102)$$

і крім того,

$$Q_{ij} = Q\delta_{ij}. \quad (8.103)$$

Тоді

$$P(\mathbf{X}) = P_0 \exp\left(-\frac{2V(\mathbf{X})}{Q}\right). \quad (8.104)$$

Розглянемо окремі приклади розв'язку рівняння Фоккера—Планка для стаціонарного випадку.

Нехай частинка рухається під дією сил тертя і випадкових сил. Рівняння Ланжевена в цьому разі має вигляд

$$m\dot{v} = -\gamma v + \Phi(t), \quad (8.105)$$

Де v – швидкість частинок; m – маса; $-\gamma v$ – сила тертя ($\gamma > 0$); $\Phi(t)$ – випадкова сила для гауссового процесу, яка задовольняє умові (8.71).

Вводячи нові змінні $v = X$, $\frac{\gamma}{m} = \lambda$, $\frac{\Phi}{m} = \xi$ маємо рівняння

$$\dot{X} = -\lambda X + \xi(t). \quad (8.106)$$

Згідно з (8.95) Рівняння Фоккера – Планка, відповідне стохастичному рівнянню (8.106), має вигляд

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X}(-\lambda X P) + \frac{1}{2}Q \frac{\partial^2 P}{\partial X^2}. \quad (8.107)$$

Стаціонарний розв'язок рівняння визначається формулою (8.99), в якій

$$V(X) = \frac{\lambda X^2}{2} \quad (8.108)$$

Залежність $V(X)$ і $P(X)$ для розглядуваного випадку зображені на рис. 8.1. Найменше значення потенціалу $V(X)$ і найбільше значення імовірності спостерігаються при $X = 0$. Ця точка є стаціонарним розв'язком рівняння (8.106) за відсутності випадкових сил. Внаслідок наявності випадкових сил система не знаходиться в точці $X = 0$, а може з певною імовірністю бути в області, де $X \neq 0$. Ширина цієї області визначається величиною Q , яка пов'язана з корелятором випадкових сил. У разі $Q \rightarrow 0$

імовірність $P(X)$ має вузький максимум при $X = 0$, що відповідає стаціонарному розв'язку динамічної задачі.

Розглянемо рівняння, яке містить нелінійний член

$$\dot{X} = -\lambda_1 - \lambda_2 X^3 + \xi(t). \quad (8.109)$$

У цьому разі $P(X)$ визначається формулою (8.99), в якій

$$V(X) = \frac{\lambda_1 X^2}{2} + \frac{\lambda_2 X^4}{4}. \quad (8.110)$$

залежність $V(X)$ і $P(X)$ для цього випадку, зображені на рис. 8.1 (при $\lambda_1 > 0$) і рис. 8.2 (при $\lambda_1 < 0$).

За відсутності випадкових сил у розглядуваній задачі точка $\lambda_1 = 0$ (при $\lambda_2 > 0$) є точка біфуркації, в якій в системі, що має одну стійку стаціонарну точку при $\lambda_1 > 0$, з'являються три особливі точки (одна нестійка і дві стійкі) при $\lambda_1 < 0$.

Проаналізуємо прояв біфуркаційних явищ при стохастичному підході. При стохастичному підході стан системи визначається розподілом імовірності динамічної змінної. Якісну характеристику стану системи визначають екстремуми функції розподілу — їх число, положення і характер (мінімум чи максимум). При біфуркаційному переході змінюється число екстремумів, максимумами можуть перейти в мінімуми, і навпаки. Таким чином, при стохастичному підході параметром порядку є структура функції розподілу. В даній задачі імовірність $P(X)$ має один максимум при $X = 0$ при $\lambda_1 > 0$ (рис. 8.1), при $\lambda_1 < 0$ імовірність має три екстремуми: при $X = 0$ і

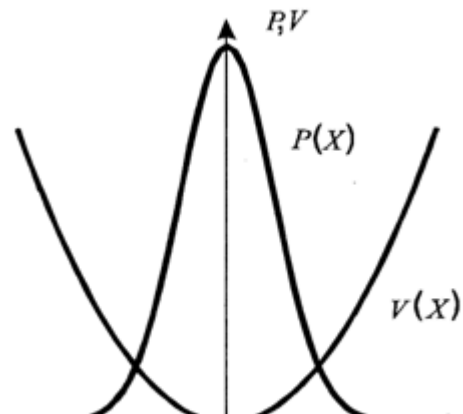


Рис. 8.1. Густина імовірності $P(X)$ і $V(X)$ для однопараметричної системи (8.108)

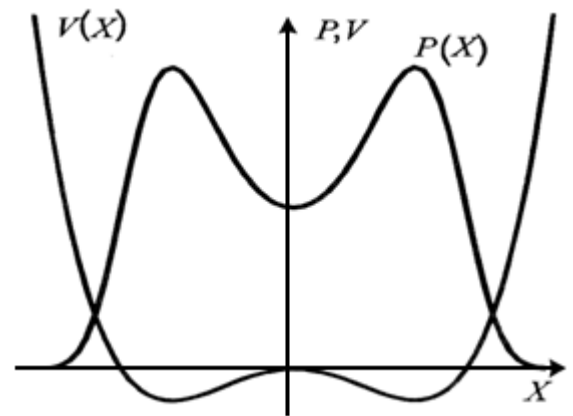


Рис. 8.2. Густина імовірності $P(X)$ і $V(X)$ для двопараметричної системи (8.110) при $\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 > 0$

максимум в стійких особливих точках $X_{\pm} = \pm \left(-\frac{\lambda_1}{3\lambda_2} \right)^{1/2}$ (рис. 8.2). Отже, ми

бачимо на даному прикладі, що й точці біфуркації змінюється число екстремумів і їхній характер. Імовірність знайти частину в обох максимумах однакова. Розглядуваний стаціонарний стан встановлюється за час, небагато більший за час переходу системи з одного мінімуму в інший. За цей час системи встигає неодноразово знаходитися в кожному з мінімумів. Якщо час переходу між мінімумами великий, система довгий час може знаходитися поблизу одного з екстремумів. Задачу про перехід системи з одного мінімуму в інший розглянемо окремо в наступному підрозділі.

Розглянемо рівняння руху частинки такого вигляду:

$$\dot{X} = -\lambda_1 X - \lambda_2 X^2 - \lambda_3 X^3 + \xi(t). \quad (8.111)$$

тоді

$$V(X) = \frac{\lambda_1 X^2}{2} + \frac{\lambda_2 X^3}{3} + \frac{\lambda_3 X^4}{4}. \quad (8.112)$$

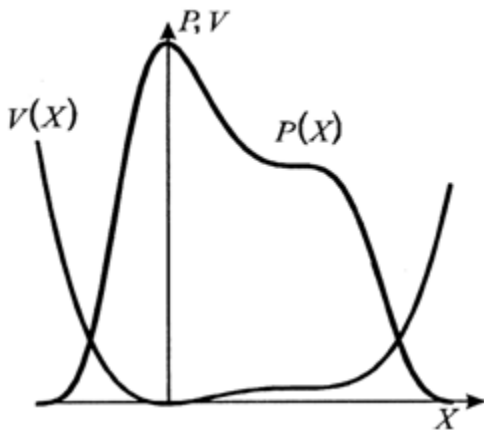


Рис. 8.3. Густина імовірності $P(X)$ і $V(X)$ для системи з трьома параметрами (8.112)

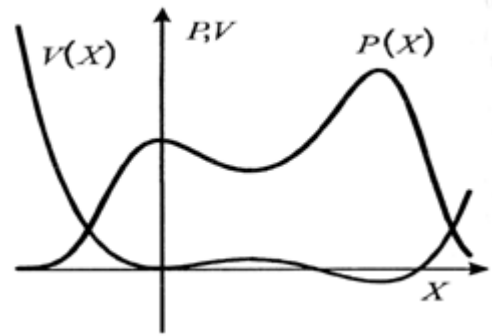


Рис. 8.4. Густина імовірності $P(X)$ і $V(X)$ для системи з трьома параметрами (8.112). Зміна розподілу максимумів порівняно з рис. 8.3

Залежності $V(X)$ і $P(X)$ для різних значень λ_1 при $\lambda_2 > 0$ і $\lambda_3 > 0$ зображено на рисунках 8.1, 8.2, 8.3, 8.4. Імовірність $P(X)$ має максимуми поблизу мінімумів $V(X)$. У загальному випадку мінімуми не еквівалентні і система з більшою імовірністю знаходиться в одному з них. У разі зміни

параметра λ_1 при його певному значенні відбувається зміна мінімуму, в якому з більшою імовірністю знаходиться система. Так, у випадку, представленому на рис. 8.3, система з більшою імовірністю знаходиться в околі мінімуму $X = 0$, у випадку рис. 8.4 — в околі мінімуму $X \neq 0$. У випадку термодинамічної рівноваги така ситуація характерна для фазових переходів першого роду.

8.10. Імовірність флуктуаційного переходу системи між стійкими станами

У стаціонарному стані імовірність перебування системи в певному стані визначається формулою (8.99). У точках, що відповідають стійким розв'язкам детерміністичного рівняння, функція розподілу $P(X)$ має максимуми. Вже підкреслювалось, що такий розв'язок встановлюється за довгий час, який набагато перевищує час переходу системи з одного стійкого стану в інший. При детерміністичному описуванні система знаходиться в стаціонарному стані нескінченно довго. За наявності шуму відбуваються переходи між стійкими станами. Важливою характеристикою системи є час переходу між різними станами. Для ілюстрації процесів флуктуаційних переходів між стійкими станами розглянемо систему, що характеризується однією динамічною змінною і має два стійких стани. Залежність $V(X)$ (8.100) для такої системи зображена на рис. 8.5. Нехай X є координатою частинки, а Q у (8.87) — коефіцієнтом дифузії.

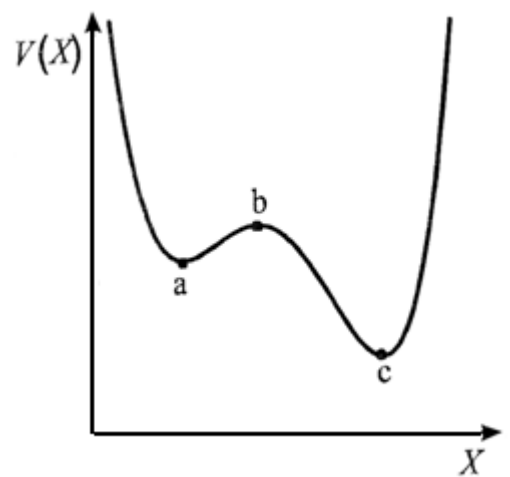


Рис. 8.5. Система з двома стабільними станами

Припустимо, що при $t = 0$ частинка знаходилася в околі мінімуму a і мала координату X . Імовірність того, що частинка в момент t буде знаходитися в точці X' , визначається умовною імовірністю $P(X', t | X, 0)$.

Імовірність частинці бути в потенційній ямі з мінімумом у точці a визначається формулою

$$P_a(X, t) = \int_{-\infty}^b dX' P(X', t | X, 0). \quad (8.113)$$

Величина $P_a(X, t)$ задовольняє рівнянню

$$\frac{\partial P_a(X, t)}{\partial t} = f \frac{\partial P_a(X, t)}{\partial X} + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 P_a(X, t)}{\partial X^2} \quad (8.114)$$

з початковими умовами

$$P_a(X, 0) = 1 \quad \text{при } 0 < X < b, \quad (8.115)$$

$$P_a(X, 0) = 0 \quad \text{при } X > b. \quad (8.116)$$

Рівняння (8.114) відрізняється від рівняння Фоккера—Планка (8.65) знаком перед функцією f внаслідок іншого визначення $P_a(X, t)$ за формулою (8.113) порівняно з $P(X, t)$

Граничні умови визначаються з таких міркувань. Потік частинок при $X \rightarrow -\infty$ дорівнює нулю. Тому

$$\left. \frac{\partial P_a(X, t)}{\partial X} \right|_{X \rightarrow -\infty} = 0. \quad (8.117)$$

Потрапивши в точку b , частинка покидає потенційну яму a і переходить в потенційну яму з мінімумом в точці c . Тоді

$$P_a(b, t) = 0. \quad (8.118)$$

Імовірність переходу частинки за одиницю часу з потенційної ями a в потенційну яму c становить:

$$W_{ac}(X, t) = -\frac{dP_a(X, t)}{dt}. \quad (8.119)$$

Усереднений час переходу частинки в яму c при початковому положенні в точці X визначається формулою

$$T(X) = -\int_0^{\infty} dt t \frac{dP_a(X, t)}{dt}, \quad (8.120)$$

або

$$T(X) = -\int_0^{\infty} dt P_a(X, t). \quad (8.121)$$

Проінтегруємо ліву і праву частини рівняння (8.114) по t у межах від 0 до ∞ . Оскільки

$$\int_0^{\infty} dt \frac{\partial P_a(X, t)}{\partial t} = P_a(X, \infty) - P_a(X, 0) = -1, \quad (8.122)$$

матимемо таке рівняння для $T(X)$:

$$f \frac{dT(X)}{dX} + \frac{1}{2} Q \frac{d^2 T}{dX^2} = -1. \quad (8.123)$$

Граничні умови для $T(X)$ випливають із співвідношень (8.117), (8.118) і (8.121)

$$\left. \frac{dT}{dX} \right|_{t \rightarrow \infty} = 0, \quad T(b) = 0. \quad (8.124)$$

Проінтегрувавши рівняння (8.123) по X , враховуючи граничні умови (8.124), знайдемо

$$T(X) = 2 \int_X^{\infty} dY \varphi(Y) \int_{-\infty}^Y \frac{dZ}{Q \varphi(Z)}, \quad (8.125)$$

де

$$\begin{aligned} \varphi(Y) &= \exp(V(Y)/Q), \\ V(Y) &= -2 \int_{-\infty}^Y dX' f(X'). \end{aligned} \quad (8.126)$$

Якщо при $t = 0$ частинка знаходилася в точці a , то час переходу з однієї потенційної ями в іншу становить:

$$T(a) = \frac{2}{Q} \int_a^b dY \exp(V(Y)/Q) \int_{-\infty}^Y dZ \exp(-V(Z)/Q). \quad (8.127)$$

При малих значеннях Q головний внесок в інтеграл (8.127) визначає область поблизу екстремумів $V(X)$: при інтегруванні по Y — області. І околі $Y \approx b$, при інтегруванні по Z — область в околі $Z \approx a$. Зобразимо залежність $V(X)$ поблизу екстремумів у вигляді ряду за степенями відхилення від екстремуму: в околі точки b у вигляді

$$V(X) = V(b) - \frac{1}{2} |V''(b)| (X - b)^2, \quad (8.128)$$

в околі точки a у вигляді

$$V(X) = V(a) - \frac{1}{2} V''(a) (X - a)^2. \quad (8.129)$$

У (8.128) враховано, що $V''(b) < 0$.

Оскільки основний внесок в інтеграл (8.127) по Y визначає область $Y \approx b$, інтеграл по Z , повільно залежить від Y . Тому можна в ньому покласти $X \rightarrow -\infty$. З аналогічних міркувань за малих значень Q при обчисленні інтеграла по Y можна покласти $a \rightarrow -\infty$. Тоді з (8.127), приховуючи (8.128) і (8.129), матимемо:

$$T(a) \approx 2\pi (|V''(b)| V''(a))^{-1/2} \exp\left(\frac{(V(b) - V(a))}{Q}\right). \quad (8.130)$$

Час переходу експоненційно залежить від висоти бар'єра $V(b) - V(a)$, який долає частинка. При зменшенні інтенсивності шуму $Q \rightarrow 0$ час стає експоненційно великим, і ми приходимо до такого ж результату, що одержується при детерміністичному підході, в котрому система знаходиться в стійкому стані нескінченно довго. Для процесів, де походження шуму пов'язане з тепловими процесами, $Q \approx kT$, де T — температура. В цьому разі формула (8.130) є законом Ареніуса.

8.11. Індуковані шумом нерівноважні фазові переходи

Як впливає з попереднього підрозділу, при стохастичному підході при фазовому переході в системі мають місце якісь змінні залежності густини імовірності від параметра порядку, змінюється кількість і характер екстремумів. При детерміністичному підході відбувається зміна кількості і характеру особливих точок. Стохастичний підхід дає більш певне описування системи, ніж детерміністичний. Крім того, існують нерівноважні фазові переходи, при яких виникають екстремуми функції розподілу, для яких не існують відповідні особливі точки при детерміністичному описуванні. Це має місце, коли параметри порядку істотно залежать від флуктуації. Такі нерівноважені переходи, викликані випадковими зовнішніми силами, називаються переходами індукованими шумом. Для прикладу розглянемо систему, яка описується таким нелінійним рівнянням з однією змінною:

$$\frac{dX}{dt} = \lambda X - X^2. \quad (8.131)$$

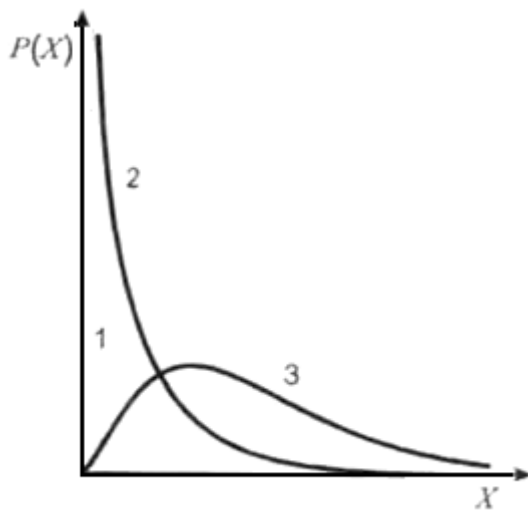


Рис. 8.6 Функція розподілу (8.135) при різних значеннях параметра λ

Рівняння (8.131) було запропоноване Ферхюльстом для опису росту біологічної популяції. Параметр λ є різницею обернених часів народжуваності і смерті. Другий член в (8.131) описує обмеження росту популяції і може бути зумовлений обмеженням ресурсів продуктами споживання або

іншими причинами. Рівняння (8.131) має одну особливу точку $X^0 = 0$ при $\lambda < 0$ і дві особливі точки при $\lambda > 0$: $X^{(0)} = 0$ (нестійку і $X^{(1)} = \lambda$) (стійку). Залежність положення особливих точок на λ зображена на рис. 8.6. Допустимо, що параметр λ може бути представлений у вигляді

$$\lambda = \lambda_0 + \xi(t), \quad (8.132)$$

де λ_0 — середнє значення λ ; $\xi(t)$ — випадкова величина, якає гауссовим дельта-корельованим процесом, що описується корелятором (8.71).

Згідно з формулами (8.91)—(8.93) імовірність реалізації величини X , що описується рівнянням (8.131), визначається рівнянням Фоккера—Планка:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X} \left(\left(-X^2 - \lambda_0 X + \frac{1}{2} Q X \right) P \right) + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2}{\partial X^2} (X^2 P). \quad (8.133)$$

Знайдемо стаціонарні розв'язки рівняння (8.133). Інтегруючи рівняння по X , маємо

$$\frac{1}{2} Q X^2 \frac{dP}{dX} + \left(X^2 + \left(\lambda_0 + \frac{Q}{2} \right) X \right) P = 0. \quad (8.134)$$

Розділяючи змінні та інтегруючи ще раз, запишемо

$$P = P_0 X^{\left(\frac{2\lambda_0 - 1}{Q} \right)} \exp \left(-\frac{2X}{Q} \right). \quad (8.135)$$

Величина P_0 визначається з умови нормування. При $\lambda_0 < 0$ інтеграл є розбіжним. Тоді єдиним розв'язком, який задовольняє рівнянню (8.133) і умові нормування, є такий:

$$P(X) = \delta(X), \quad \lambda_0 < 0. \quad (8.136)$$

Оскільки $X \delta(X) = 0$, неважко переконатися, що (8.136) задовольняє рівнянню (8.134).

Залежність $P(X)$ для різних значень λ_0 зображена на рис. 8.6. Крива 1 (збігається з віссю абсцис) відповідає розподілу імовірності при $\lambda_0 < 0$ описує δ -подібний пік при $X = 0$. При $0 < \lambda_0 < \frac{Q}{2}$ імовірність розподілу відмінна від нуля при $X \neq 0$, проте максимум залишається розміщеним при $X = 0$. Середнє значення X становить:

$$\langle X \rangle = \int dX X P(X) = \lambda_0. \quad (8.137)$$

Отже, при $\lambda_0 = 0$ відбувається перший фазовий перехід, при якому їм змінюється якісний вигляд функції розподілу імовірності (перехід від кривої 1 до кривої 2 (рис. 8.6)). Цей фазовий перехід відповідає біфуркації, яка існує в детерміністичній моделі. Проте при наявності флуктуацій відбувається ще один фазовий перехід. У разі подальшого зростання λ_0 при $\lambda_0 > \frac{Q}{2}$ характер розподілу імовірності різко змінюється: максимум функції розподілу $P(X)$ стає розміщеним при $X \neq 0$ (рис. 8.6, крива 3). При цьому середнє значення X продовжує визначатися за формулою (8.137) і дорівнює значенню, що одержується при детерміністичному підході. І таким чином, на відміну від детерміністичного підходу, який передбачає в розглядуваній системі один нерівноважний фазовий перехід, за наявності шуму в системі існують два переходи. При цьому перехід може бути зумовлений не зміною зовнішніх параметрів λ_0 , а збільшенням величини Q , яка характеризує інтенсивність флуктуацій (шум). Тому такі переходи називаються переходами, індукованими шумом (див. приклади в [114]).

Існує цікаве явище, пов'язане з шумом, яке називається стохастичний резонанс. Термін «стохастичний резонанс» був запроваджений для дослідження періодичності появи льодових періодів на Землі [115], [116]. Ефективно демонструється на прикладі руху передемпфованого (з великим тертям) осцилятора, що знаходиться під дією шуму і періодичного сигналу. Фактично, досліджуються розв'язки рівняння (8.109) за наявності додаткової періодичної сили. Якщо система знаходилась у початковий момент в одній з потенційних ям (наприклад, поблизу точки a (рис. 8.5)), то перехід в яму c відбувається за рахунок флуктуацій (шуму) і час переходу $T(a)$ визначається формулою (8.140). Наявність періодичної сили призведе до періодичного переходу системи з однієї ями до іншої. Імовірність знаходження частинки в певній ямі буде періодично залежати від часу. Якщо амплітуда періодичної сили є малою, то періодична сила без урахування

шуму майже не впливає на імовірність переходу. Одночасна дія шуму (періодичної сили зумовлює збільшення імовірності переходу. Зі збільшенням шуму амплітуда коливань імовірності знаходження частинки в певній ямі спочатку зростає, а потім починає спадати. Оптимальний рівень шуму, при якому ця амплітуда має максимум, спостерігається при збігу частоти періодичного сигналу з частотою переходу між станами ($\omega \approx 1/T(a)$) (див Додаток). Це підсилення коливань під дією шуму називається стохастичним резонансом (див. огляди [117], [118]).

8.12. Рівняння Фоккера—Планка в просторово-неоднорідних системах

У більшості випадків необхідно описувати поведінку системи не тільки в часі, а й у просторі. У детерміністичному підході динамічні змінні визначаються з розв'язку диференціальних рівнянь в частинних похідних, які є основними законами в розглядуваній області. Це можуть бути рівняння Нав'є—Стокса, неперервності, теплопровідності, Максвелла та інші. Звичайно, це є макроскопічні рівняння, які отримуються після усереднення по рухові множини частинок. Для більшої точності потрібно враховувати флуктуації і перейти до стохастичного описування системи. При цьому до основних рівнянь додаються флуктуаційні члени. Таким чином, потрібно говорити не про значення певної величини в точці \mathbf{r} у момент часу t , а про імовірність її певного значення в даній точці і в даний момент часу. Введемо величину $P(X(\mathbf{r}, t))$, яка визначає таку імовірність. Проте при неперервній зміні просторової змінної \mathbf{r} задати $P(X(\mathbf{r}, t))$ неможливо, Щоб отримати рівняння для $P(X(\mathbf{r}, t))$ поділимо весь простір на малі комірки і будемо розглядати значення динамічних змінних у кожній комірці як незалежні змінні. Отже, ми матимемо систему рівнянь з багатьма змінними X_m , де \mathbf{m} — радіус-вектор комірки. Для визначення цих змінних можна використати

основні рівняння в частинних похідних, в яких похідні апроксимуються різницевиими рівняннями. Так, інтеграл по об'єму від деякої функції замінюється сумою

$$\int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \rightarrow v_0 \sum_{\mathbf{m}} \psi_{\mathbf{m}}, \quad (8.138)$$

де v_0 об'єм окремої комірки. Дію оператора Лапласа на деяку функцію можна замінити сумою

$$\Delta \psi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{m}'} \Delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \psi_{\mathbf{m}}, \quad (8.139)$$

$\Delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ задовольняє умові

$$\sum_{\mathbf{m}'} \Delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = 0. \quad (8.140)$$

Функціональна похідна визначається формулою

$$\left. \frac{\delta}{\delta X(\mathbf{r})} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{m}} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial}{\partial X_{\mathbf{m}}}. \quad (8.141)$$

Використавши (8.138) і (8.141), маємо

$$\frac{\delta}{\delta X(\mathbf{r})} \int f(X(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \frac{\partial f(X)}{\partial X}. \quad (8.142)$$

Якщо розкласти функцію $\psi(\mathbf{m})$ у ряд Фур'є, можна отримати такий вираз для коефіцієнтів $\Delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$

$$\Delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{m}')), \quad (8.143)$$

де N — число комірок у кристалі. Сума по \mathbf{k} в (8.143) виконується по комірці Вігнера—Зейця. Для кубічної ґратки кожна проекція \mathbf{k} змінюється в межах від $-\pi/a$ до π/a , де a — період просторової комірки.

Після розбиття системи на комірки диференційне рівняння в частинних похідних приводиться до системи рівнянь для динамічних змінних у комірках $X_{\mathbf{m}}$ першого порядку по часу (до системи рівнянь типу 1.1). За наявності зовнішнього шуму в цій системі потрібно ввести доданок, що описує шум. При виконанні певних умов (δ — корельовані корелятори)

можна отримати рівняння Фоккера—Планка можна зробити граничний перехід, при якому об'єм комірки прямує до нуля. Таким чином, матимемо деяке рівняння в функціональних похідних. Опускаючи наведені вище дії, приведемо остаточний результат.

Динамічному рівнянню, що має вигляд

$$\frac{\partial X(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta X(\mathbf{r}, t) + f(X) + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (8.144)$$

де $f(X)$ — нелінійна функція X ; $\xi(\mathbf{r}, t)$ — випадкова сила з корелятором, що становить

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (8.145)$$

відповідає таке рівняння Фоккера—Планка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(X(\mathbf{r}), t)}{\partial t} = & - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta X(\mathbf{r})} \left((D \Delta X(\mathbf{r}) + fX(\mathbf{r})) \right) P(X(\mathbf{r}), t) + \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\frac{\delta^2}{(\delta X(\mathbf{r}))^2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(X(\mathbf{r}), t) \right] \end{aligned} \quad (8.146)$$

Для прикладу розглянемо залежне від часу рівняння Гінзбурга—Ландау, яке описує фазові переходи другого роду:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \Delta X - \alpha X - \beta X^3 + \xi(\mathbf{r}, t). \quad (8.147)$$

Нехай кореляційна функція для випадкових сил має вигляд

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (8.148)$$

Рівняння Фоккера—Планка для цього випадку набуває вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(X(\mathbf{r}), t)}{\partial t} = & \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta}{\delta X(\mathbf{r})} (D \Delta X(\mathbf{r}) - \alpha X(\mathbf{r}) - \beta X(\mathbf{r})^3) + \right. \\ & \left. + \frac{Q}{2} \frac{\delta^2}{(\delta X(\mathbf{r}))^2} \right) P(X(\mathbf{r}), t). \end{aligned} \quad (8.149)$$

Стаціонарний розв'язок цього рівняння можна записати у вигляді

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{2}{Q} \int d\mathbf{r} \left(\frac{\alpha^2}{2} X(\mathbf{r})^2 + \frac{\beta}{4} X(\mathbf{r})^4 + \frac{D}{4} (\nabla X(\mathbf{r}))^2 \right) \right). \quad (8.150)$$

Користуватись розв'язком у вигляді (8.150) незручно. Звичайно функцію $X(\mathbf{r})$ розвивають у ряд за повною системою ортогональних функцій (наприклад, по плоским хвилям) і коефіцієнти цього розвинення розглядають як нові змінні.

8.13. Фазові перетворення в системі нестабільних частинок

У розділі 6 в детерміністичному підході ми дослідили нестабільності, які виникають у системі частинок, що притягуються одна до однієї, генеруються зовнішнім джерелом і мають скінченний час життя. Виявилось, що при певних концентраціях така система є нестабільною стосовно утворення періодичного розподілу густини частинок у просторі. У цьому розділі ми дослідимо цю систему, враховуючи в певній моделі флуктуації.

Для дослідження фазового стану вищезазначених систем часто їх розглядають як рівноважні з густиною, що дорівнює стаціонарній густині, створеній зовнішнім опромінюванням. У системі з малою густиною існує лише одна фаза. Зі збільшенням густини в системі частинок, що

притягуються, можливе виникнення конденсованої фази. У певній області густин частинок їх повне число є недостатнім для утворення нової фази в усьому об'ємі. Тоді систему поділяють на області з різними фазами. Задача про властивості такої системи подібна до задачі про спінодальний розпад. Проаналізуємо це питання. Типова фазова діаграма представлена на рис. 8.7. При

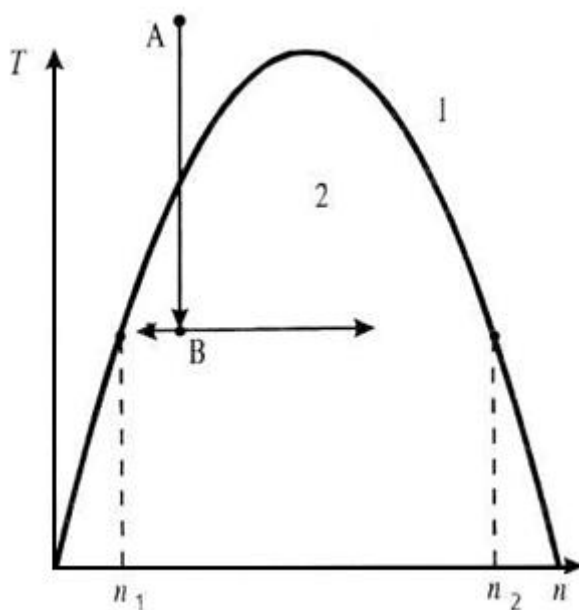


Рис. 8.7. Фазова діаграма двофазової системи

параметрах системи, відповідних області 1, існує одна фаза, в області 2 – дві фази. Якщо систему, яка була в певному стані з однорідним розподілом, швидко перевести в область, в якій можливе існування двох фаз (наприклад, швидким охолодженням перевести з точки А в точку В), у ній почне розвиватися процес розшарування на фази. Цей процес називається спінодальним розпадом. Динаміка системи при спінодальному розпаді вперше розглянута в роботах [119], [120] (див. також огляд [121] та монографії [122], [123]) і детально вивчена в роботах [124]—[127]. Згідно з теорією Ліфшиця—Сльозова [128] радіус області нової фази зростає з часом за законом $t^{1/3}$. Отже, при $t \rightarrow \infty$ система складається з макроскопічних областей двох фаз, що мають концентрації n_1 та n_2 (рис. 8.7).

У розглядуваній задачі про виникнення фаз у системі нестабільних частинок, що постійно генеруються, в кристалі також створюється однорідний розподіл частинок, який відповідає, наприклад, точці В. Надалі, як і при спінодальному розпаді, відбуваються процеси розшарування системи на фази. Процеси спрямовані так, щоб створити стани з концентраціями n_1 і n_2 . Проте внаслідок скінченності часу життя частинок розшарування є менш істотним, а може не відбутися взагалі. Можна чекати такі особливості у фазоутворенні в системі нестабільних частинок:

- 1) стаціонарний стан, що виникає в системі нестабільних частинок, є нерівноважним і його параметри суттєво залежать від часу життя частинок і можуть суттєво відрізнятися від параметрів рівноважного стану з тією самою концентрацією частинок;

- 2) розміри областей нової фази повинні бути обмеженими. Справді, створена зовнішнім опромінюванням концентрація частинок n є меншою, ніж концентрація частинок у конденсованій фазі n_2 (див. рис. 8.7). Отже, стаціонарна концентрація частинок усередині конденсованої фази може підтримуватися за наявності потоку частинок з навколишнього простору. У

стаціонарному випадку число частинок, що падає на краплину конденсованої фази, повинне дорівнювати числу частинок, що загинули всередині краплини внаслідок скінченного часу життя. Перша величина є пропорційною поверхні краплини, друга — її об'єму. Як наслідок, радіус краплини повинен бути обмеженим і за величиною мати порядок довжини дифузії частинок $l = (D\tau)^{1/2}$, де D — коефіцієнт дифузії частинок, а τ — час їхнього життя;

3) повинна існувати кореляція в просторовому розміщенні областей (краплин) конденсованої фази. Внаслідок того, що краплини черпають частинки з навколишнього простору, вони не можуть бути розміщеними близько одна до одної, оскільки ресурси навколишнього середовища є обмеженими. Вони також не можуть бути розміщеними далеко одна від одної, оскільки тоді область між краплинами буде перенасиченою частинками і в ній зароджуватимуться нові краплини. У розділі 6 було показано, що за певних умов у системі взаємодіючих нестабільних частинок утворюється надгратка густини. Отже, у цьому розділі ми проаналізуємо можливість утворення періодичних структур за наявності флуктуацій в системі.

8.13.1. Рівняння Фоккера—Планка для системи взаємодіючих нестабільних частинок

Таким чином, досліджується система частинок, які взаємодіють між собою, неперервно створюються зовнішнім джерелом і живуть скінченний час. Стан системи в загальному випадку описується функцією розподілу $P(n(\mathbf{r}))$, що залежить від густини частинок $n(\mathbf{r})$, яка є параметром порядку. Для визначення $P(n(\mathbf{r}))$ потрібно розв'язати кінетичне рівняння, докладна форма якого залежить від типу взаємодії між частинками. З метою вивчення проблеми в загальному вигляді та на прикладі добре вивченої в інших випадках моделі ми будемо використовувати залежність вільної енергії

$F(n(\mathbf{r}))$ від флуктуаційних полів $n(\mathbf{r})$ у формі, що дає теорія Гінзбурга—Ландау. Візьмемо рівняння Фоккера—Планка для функції розподілу. Спочатку запишемо стохастичне диференціальне рівняння для концентрації стабільних частинок

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{j} + \xi_d(\mathbf{r}, t), \quad (8.151)$$

де \mathbf{j} – концентраційний струм; $\mathbf{j} = -M \vec{\nabla} \mu(\mathbf{r})$; M – рухливість, пропорційна коефіцієнту дифузії; $\mu(\mathbf{r})$ – хімічний потенціал

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})}; \quad (8.152)$$

$\xi_d(\mathbf{r}, t)$ – випадкова сила, яка для стабільних частинок наводиться у вигляді [113], становить

$$\xi_d(\mathbf{r}, t) = \Delta \eta_d(\mathbf{r}, t), \quad (8.153)$$

$$\langle \eta_d(\mathbf{r}, t) \eta_d(\mathbf{r}', t) \rangle = kT \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (8.154)$$

Рівняння Фоккера—Планка, еквівалентне стохастичному рівнянню (8.151), запишемо так:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_d = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta j_d}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (8.155)$$

де j_d потік імовірності, зумовлений дифузійними процесами,

$$j_d(\mathbf{r}) = M \Delta \left(\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} P + kT \frac{\delta P}{\delta n(\mathbf{r})} \right), \quad (8.156)$$

F – вільна енергія, яку ми у подальшому будемо вибирати згідно з теорією Гінзбурга—Ландау,

$$F(n) = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} G(\vec{\nabla} n)^2 + f(n) \right]. \quad (8.157)$$

Рівняння (8.155) є основним для дослідження спінодального розпаду. Перейдемо до дослідження функції розподілу в системі нестабільних частинок. У випадку нестабільних частинок, що неперервно генеруються,

замість рівняння (8.155) стохастичне рівняння для концентрації частинок набуває вигляду [129]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K - \operatorname{div} \mathbf{j} - \frac{n(\mathbf{r})}{\tau} + \xi_d(\mathbf{r}, t) + \xi_\tau(\mathbf{r}, t). \quad (8.158)$$

У детерміністичному підході рівняння типу (8.158) досліджувалось у розділі 6 (формула (6.2)). Відмінність полягає в тому, що концентраційний струм \mathbf{j} у розділі 6 знаходився в мікроскопічному підході, у рівнянні (8.158) він знаходиться феноменологічно через вільну енергію, крім того, рівняння (8.158) враховує флуктуації.

У рівнянні (8.158) порівняно з рівнянням для стабільних частинок (8.151) з'являються додаткові члени, пов'язані з накачуванням K , скінченням часом життя τ та зумовленим ними флуктуаційним доданком $\xi_\tau(\mathbf{r}, t)$. Відповідно додатковий член повинен з'явитися в рівнянні Фоккера—Планка для функції розподілу

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_d + \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_\tau \quad (8.159)$$

Останній член зумовлений народженням та знищенням частинок. Саме ця величина пов'язана зі скінченням часом життя частинок. Для її визначення знайдемо імовірність перебування N частинок у комірці, що має об'єм V_0 . Нехай розміри обраної комірки менші за довжину дифузії частинок, проте число частинок в комірці набагато більше за одиницю. У цьому разі розподіл частинок визначається накачуванням та часом життя. Зміна функції розподілу частинок $P(N)$ внаслідок народження та знищення частинок визначається такою системою рівнянь:

$$\left(\frac{\partial P(N)}{\partial t} \right)_\tau = j_{N-1} - j_N \quad (8.160)$$

де

$$j_N = K v_0 P(N) - \frac{N+1}{\tau} P(N+1) \quad (8.161)$$

Перший член рівняння (8.161) описує процеси народження частинок внаслідок накачування, другий член описує зникнення частинок внаслідок скінченності часу життя. При $N \gg 1$ вираз (8.160) може бути переписаний у вигляді

$$\left(\frac{\partial P(N)}{\partial t} \right)_\tau = \frac{\partial \left((K\nu_0 - N/\tau) P(N) \right)}{\partial N} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \left((K\nu_0 + N/\tau) P(N) \right)}{\partial N^2} \quad (8.162)$$

Для всієї системи з багатьма комірками функція розподілу залежить від числа частинок у кожній комірці: $P \equiv P(\dots, N_m, \dots)$. Згідно з (8.162) зміни загальної функції розподілу з часом внаслідок процесів народження та знищення частинок описується рівнянням

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_\tau = - \sum_m \left(\frac{\partial \left((K\nu_0 - N_m/\tau) P \right)}{\partial N_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \left((K\nu_0 + N_m/\tau) P \right)}{\partial N_m^2} \right). \quad (8.163)$$

Після введення функціональної похідної згідно з (8.141), співвідношень (8.138), (8.142) та враховуючи зв'язок між концентрацією та числом частинок у комірці ($N_m = n_m \nu_0$), рівняння (8.163) переписуємо у вигляді

$$\left(\frac{\delta P}{\delta t} \right)_\tau = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta j_\tau}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (8.164)$$

де потік імовірності, зумовлений народженням та знищенням частинок, становить

$$j_\tau = - \frac{n(\mathbf{r}) - n_0}{\tau} P - \frac{1}{2} \frac{\delta \left[\left(K + \frac{n(\mathbf{r})}{\tau} \right) P \right]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (8.165)$$

де $n_0 = K\tau$ — середня концентрація частинок, у подальшому будемо вважати, що швидкість генерації частинок K не залежить від координат, тобто зразок є настільки тонким, що інтенсивність накачування не змінюється в його межах. Беручи до уваги рівняння (8.159), (8.155) та (8.164),

отримаємо рівняння Фоккера—Планка, що описує функцію розподілу системи взаємодіючих нестабільних частинок, [129]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta(j_d + j_\tau)}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (8.166)$$

де j_d і j_τ визначаються співвідношеннями (8.161) та (8.165) відповідно.

8.13.2. Функція розподілу густини частинок

Замість $n(\mathbf{r})$ у рівнянні (8.166) введемо величину $u(\mathbf{r})$, що описує параметр порядку,

$$u(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0. \quad (8.167)$$

Введемо корелятор

$$S(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) = \langle u(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}') \rangle \quad (8.168)$$

та його фур'є-компоненту

$$S(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} S(\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}]. \quad (8.169)$$

Поділимо систему на окремі комірки і будемо задавати параметр порядку як дискретну величину n_m , що визначає концентрацію в центрі комірки. Функція розподілу залежить від значень параметра в кожній комірці: $P = P(n(\mathbf{r})) \equiv \mathbf{P}(..., n_m, ...)$. Враховуючи формули (8.138), (8.141), рівняння Фоккера—Планка (8.166) може бути переписане у вигляді

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \sum_m \frac{\partial j_m}{\partial u_m} \quad (8.170)$$

де

$$\begin{aligned} j_m = & -MG\Delta_{mm'}\Delta_{m'm}u_{m'}P + M\Delta_{mm'}\frac{\partial f}{\partial u_{m'}} + (K - n_m/\tau)P + \\ & + \frac{1}{\nu_0}MkT\Delta_{mm'}\frac{\partial P}{\partial u_{m'}} - \frac{1}{2\nu_0}\frac{\partial(K + n_m/\tau)P}{\partial u_m}. \end{aligned} \quad (8.171)$$

Рівняння (8.170) є складним і не може бути розв'язане в загальному випадку. Замість функції розподілу P будемо шукати багатоточкові функції розподілу. l — точкова функція, визначається співвідношенням

$$P_l(u_{m_1}, u_{m_2}, \dots, u_{m_l}) = \int P(\dots, u_m, \dots) \prod_{m \neq m_1, \dots, m_l} du_m. \quad (8.172)$$

Інтегруючи рівняння (8.170) по всіх змінних u_m , за винятком змінних $u_{m_1}, u_{m_2}, \dots, u_{m_l}$ різних значеннях l , дістанемо нескінченну систему зв'язаних рівнянь для функцій розподілу різного порядку. Існує проблема, як розірвати ланцюжок рівнянь і зробити систему обмеженою. Використаємо у подальшому апроксимацію двоточної функції розподілу, яка була запропонована в роботі [124] при дослідженні спінодальної динаміки,

$$\rho_2(u(\mathbf{r}), u(\mathbf{r}')) = \rho_1(u(\mathbf{r})) \rho_1(u(\mathbf{r}')) \left(1 + \frac{S(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\langle u^2 \rangle^2} u(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}') \right). \quad (8.173)$$

Другий доданок у формулі (8.173) описує відхилення двоточної функції розподілу від простого добутку двох одноточкових функцій. Така поведінка є якісно правильною: відхилення зростає при зростанні відхилення параметра порядку від середнього значення, а також при зростанні кореляції між значеннями параметра порядку у двох точках.

8.13.3. Одноточкова функція розподілу. Кореляційна функція

Для визначення одноточної функції розподілу проінтегруємо рівняння (8.170) по всіх змінних за винятком змінної u_m . Використавши формули (8.168) та (8.173), дістанемо

$$\frac{\partial P_1(u_m)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial u_m} \left(\psi(u_m) P_1(u_m) - \frac{\partial Q(u_m) P_1(u_m)}{\partial u_m} \right), \quad (8.174)$$

де

$$\Psi(u_m) = - \left(\frac{MW}{\langle u^2 \rangle} + M \Delta_{mm} A + \frac{1}{\tau} \right) u_m + M \Delta_{mm} \left(\frac{\partial f}{\partial u_m} - \left\langle \frac{\partial f}{\partial u_m} \right\rangle \right), \quad (8.175)$$

$$Q(u_m) = \frac{1}{V_0} \left(-MkT\Delta_{mm} + K + \frac{1}{2\tau} u_m \right), \quad (8.176)$$

$$A = \frac{\langle u \frac{\partial f}{\partial u} \rangle}{\langle u^2 \rangle}, \quad (8.177)$$

$$W = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int (k^2 G + A) S(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (8.178)$$

Далі досліджуватимемо випадок постійного накачування. Отже, усі величини у вищенаведених формулах не залежать від часу. Перший член у круглих дужках формули (8.174) описує положення максимуму одноточкової функції розподілу, другий визначає її ширину, яка зумовлена тепловими флуктуаціями й флуктуаціями, пов'язаними із стохастичним характером збудження та зникнення частинок. Залежність $Q(u_m)$ від u_m у великій області зміни параметра u_m є несуттєвим. Справді, при малих значеннях параметра $1/\tau$, близьких до порогу утворення фаз, в околі максимуму функції розподілу величина u_m є малою і тоді членом, що містить u_m , можна нехтувати в (8.176). При великих значеннях $1/\tau$ головний внесок у ширину функції розподілу роблять теплові флуктуації і тоді членом u_m можна також нехтувати в $Q(u_m)$. Отже, надалі ми будемо покладати

$$Q(u_m) = Q(0) \equiv Q = \frac{1}{V_0} (-MkT\Delta_{mm} + K). \quad (8.179)$$

Значення Q залежить від температури і накачування.

Після множення рівняння (8.174) на u_m^2 та інтегрування його по u_m від $-\infty$ до $+\infty$ отримаємо таке корисне співвідношення

$$\frac{WM}{\langle u^2 \rangle} + \frac{1}{\tau} + \frac{1}{V_0} \frac{GMkT\Delta_{mm}}{\langle u^2 \rangle} = 0. \quad (8.180)$$

Використавши це співвідношення, розв'язок рівняння (8.174) для одноточкової функції розподілу в стаціонарному випадку можна представити у вигляді

$$P_1(u) = P_0 \exp(-\hat{O}(u)), \quad (8.181)$$

де

$$\hat{O}(u) = \frac{f(x) - \left\langle \frac{\partial f(u)}{\partial u} \right\rangle + \frac{u^2}{2\nu_0 \langle u^2 \rangle} \left(-A\nu_0 \langle u^2 \rangle + \kappa T + \frac{K}{\Delta M} \right)}{Q} \Delta M, \quad (8.182)$$

$\Delta = -\Delta_{\text{mm}}$ Згідно з (8.143) $\Delta = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int k^2 d\mathbf{k}$, інтегрування здійснюється по

комірці Вігнера—Зейця

Домножимо рівняння (8.170) на $u_{\mathbf{m}}$ та $u_{\mathbf{m}'}$, і проінтегруємо по $u_{\mathbf{m}''}$ від $-\infty$ до $+\infty$ для всіх значень \mathbf{m}'' .

Таким чином, отримаємо рівняння для фур'є-компоненти кореляційної функції (8.169)

$$\frac{dS(\mathbf{k})}{dt} = -2M \left(l^2 (Gk + A) + \frac{1}{\tau} \right) S(\mathbf{k}) + 2 \left(\frac{n_0}{\tau} + M \kappa T k^2 \right) \quad (8.183)$$

У стаціонарному випадку з цього рівняння одержуємо

$$S(\mathbf{k}) = \frac{M \kappa T k^2 + K}{M k^2 (G k^2 + A) + 1/\tau}. \quad (8.184)$$

Припустимо, що вільна енергія має форму згідно з теорією Ландау-Гінзбурга

$$f(u) = \frac{\alpha}{2} (\delta n + u)^2 + \frac{b}{4} (\delta n + u)^4, \quad (8.185)$$

де $\delta m = n_0 - n_c$, n_c – концентрація в критичній точці; a і b коефіцієнти, що залежать від температури. Концентрація в рівноважному стані визначається з умови $\partial f / \partial u = 0$. Звідси маємо значення рівноважних концентрацій двох

фаз $u_{1,2} = -\delta n \pm \left(\frac{-a}{b} \right)^{1/2}$, розшарування на фази відбувається при $a < 0$.

Введемо безрозмірні змінні

$$\tilde{u} = \frac{u}{\left(\frac{-a}{b}\right)^{1/2}}, \tilde{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{\xi}, \tilde{T} = \frac{\kappa b}{a^2 l^d} T, \tilde{\tau} = \frac{l^{d-2} M a^2}{(b(-a))^{1/2}} \tau, \quad (8.186)$$

де $\xi = \left(\frac{G}{-a}\right)^{1/2}$ – кореляційна довжина.

Зауважимо, що концентрації частинок у рівноважному стані n_1 і n_2 на рис. 8.13 у безрозмірних одиницях становлять $\tilde{n}_{1,2} = \tilde{n}_c \pm 1$.

Розміри комірки $l v_0 = l^3$ виберемо такими, що дорівнюють кореляційній довжині ($l \approx \xi$) [124], [126], [127].

У безрозмірних одиницях значення кореляційної функції та одноточкової функції розподілу визначаються такими рівняннями:

$$S(\tilde{\mathbf{r}}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\left(\frac{\tilde{n}_0}{\tilde{\tau}} + \tilde{T} \tilde{k}^2\right) \exp(i\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\mathbf{r}})}{\left(\tilde{k} + A\tilde{k}^2 + \frac{1}{\tilde{\tau}}\right)} d\tilde{\mathbf{k}}, \quad (8.187)$$

$$P_1 = P_0 \exp \left(- \frac{f(\tilde{u}) - \tilde{u} \left\langle \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} \right\rangle - \frac{\tilde{u}^2}{2} \left(A - \frac{\tilde{T} + \tilde{n}_0 / \tilde{\tau} \tilde{D}}{\langle \tilde{u}^2 \rangle} \right)}{\tilde{T} + \tilde{n}_0 / \tilde{\tau} \tilde{D}} \right), \quad (8.188)$$

де $\tilde{D} = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3}$ у тривимірній системі,

$$\langle \tilde{u}^2 \rangle = S(0) = \int d\tilde{u} \tilde{u}^2 P_1(\tilde{u}), \quad (8.189)$$

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} \right\rangle = \int d\tilde{u} \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} P_1(\tilde{u}). \quad (8.190)$$

Алгоритм визначення параметрів функції розподілу (8.188) є такий Співвідношення (8.187) і (8.189) дають можливість визначити $\langle u^2 \rangle$ через A . Після цього одноточкова функція розподілу містить два параметри: A і

$\left\langle \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} \right\rangle$. Тоді рівняння (8.177) та (8.190) після підстановки функції розподілу $P_1(\tilde{u})$ у явному вигляді з формули (8.188) являють собою два трансцендентних рівняння з двома невідомими A і $\left\langle \frac{\partial f}{\partial \tilde{u}} \right\rangle$. Аналіз чисельного розв'язку такої системи буде наведений далі.

8.13.4. Розрахунки процесів розшарування на фазі в системі нестабільних частинок

На рис. 8.8 наведені результати розрахунків функції розподілу, виконаних згідно з методом, викладеним у попередньому підрозділі. Різні криві на рисунку зображають залежність одноточкової функції розподілу

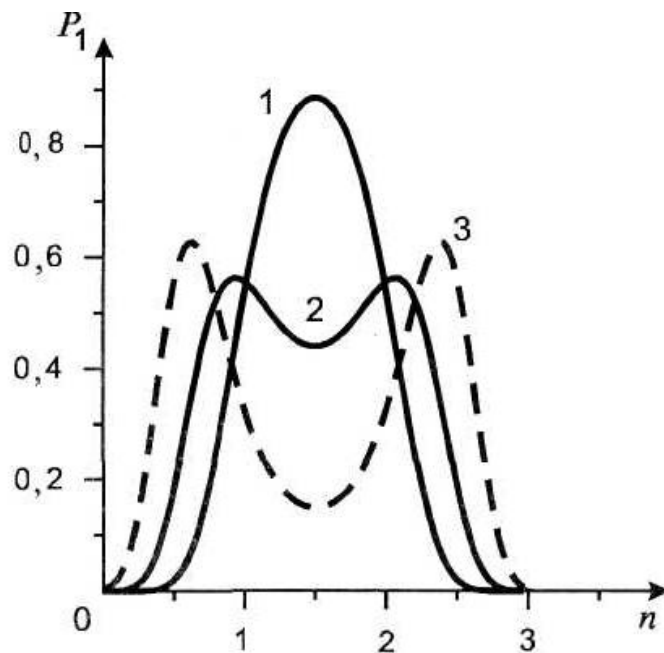


Рис. 8.8. Залежність функції розподілу густини при $\tilde{T} = 0,1$, $\tilde{c}_c = \tilde{c}_0 = 1,5$ для різних значень життя $\tilde{\tau}$: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 1000

від концентрації для різних значень часу життя $\tilde{\tau}$ частинок, проте для одного і того ж значення середньої концентрації $\tilde{n}_0 = \tilde{n}_c$ (останнє значить, що криві на рис. 8.8 наведені для різних накачувань, оскільки накачування пов'язане з часом життя співвідношенням $K = \tilde{n}_0 / \tilde{\tau}$). При малих значеннях $\tilde{\tau}$ функція розподілу має один максимум і розшарування на фазі в системі не

відбувається (рис. 8.8, крива 1). У разі зростання \tilde{t} при певних значеннях $\tilde{t} > \tilde{t}_c$ виникають два максимуми у функції розподілу (рис. 8.8, криві 2, 3). Поява двох максимумів свідчить про розшарування системи на дві фази. Максимум при меншій концентрації частинок відповідає газовому стану частинок, максимум при більшій концентрації описує конденсовану фазу. Згідно з оцінками, виконаними в роботі [129], розшарування на фази виникає, коли довжина дифузії частинок у кілька разів перевищує кореляційну довжину і відстань між частинками. Зі збільшенням \tilde{t} відстань між максимумами зростає і положення максимумів прямує до значення $\tilde{y}_{\max} \rightarrow \pm 1$ (або $\tilde{n} \rightarrow \tilde{n}_c \pm 1$) при $t \rightarrow \infty$, тобто при великих значеннях часу життя концентрація частинок в обох фазах прямує до її рівноважного значення (рис. 8.7, точки n_1 і n_2). Нагадаємо, що всі криві на рис. 8.8 відповідають однаковій середній концентрації частинок (змінюються лише \tilde{t} і K). Той факт, що при однаковому значенні n_0 криві на рис. 8.8 істотно відрізняються, свідчить, що кінетичні параметри, які визначають нерівноважний стан системи, суттєво впливають на фазові перетворення.

На рис. 8.9 наведено динаміку зміни функції розподілу при фіксованому значенні \tilde{t} при зростанні накачування (концентрації частинок). Для малих накачувань існує лише один максимум у функції розподілу (рис. 8.9, крива 1). Функція розподілу в цьому разі описує газовий стан частинок. У подальшому з'являється другий максимум, його величина зростає зі збільшенням накачування і при певному накачуванні перший максимум зникає, а залишається лише другий, що описує конденсовану фазу (рис. 8.9, крива 5).

З рис. 8.9 також видно, що спостерігається звуження кривої функції розподілу при переході з області, в якій існують дві фази, до однофазної області (перехід від кривої 2 до кривої 1, або від кривої 4 до кривої 5). Це

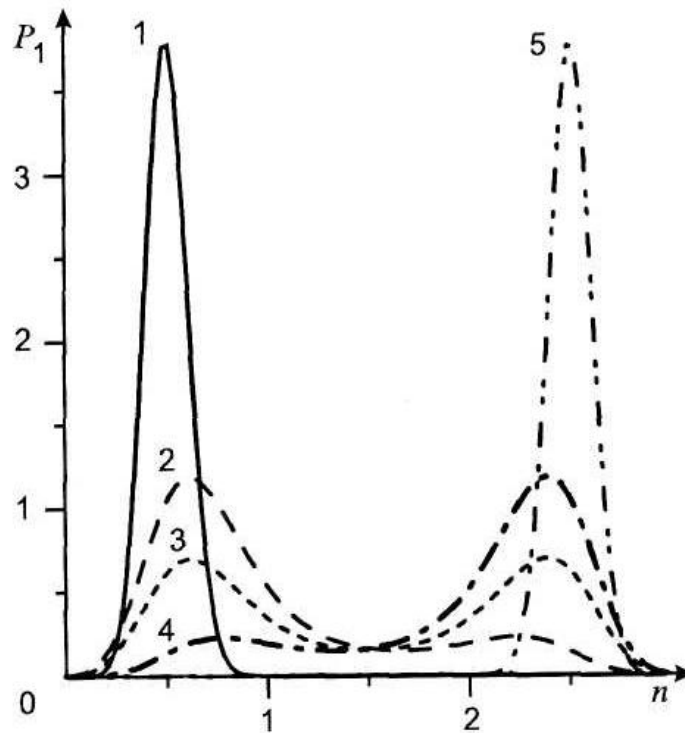


Рис.8.9. Динаміка зміни функції розподілу густини при $\tilde{T} = 0,1$, $\tilde{\tau} = 1000$ при зростанні середньої концентрації (накачування), \tilde{C}_0 : 1– 0,5; 2 – 0,1; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5

явище пов'язане зі зменшенням неоднорідності системи при переході від однофазної до двофазної області. Воно може приводити до звуження екситонних смуг випромінювання внаслідок усунення внеску неоднорідності в ширину смуг.

У двофазній області фур'є-перетворення кореляційної функції $S(\mathbf{k})$ має гострий максимум при деякому значенні $k = k_{\max}$ (рис. 8.10). Наявність максимуму приводить до осциляційної залежності кореляційної функції $S(\mathbf{r})$ як функції координат. При значному часі життя величина періоду осциляцій прямує до нескінченності. Як відомо, фур'є-перетворення $S(\mathbf{k})$ описує інтенсивність розсіювання світла системою. За наявності максимуму в $S(\mathbf{k})$ у розсіяних хвилях поряд з центральним кругом, що зумовлений

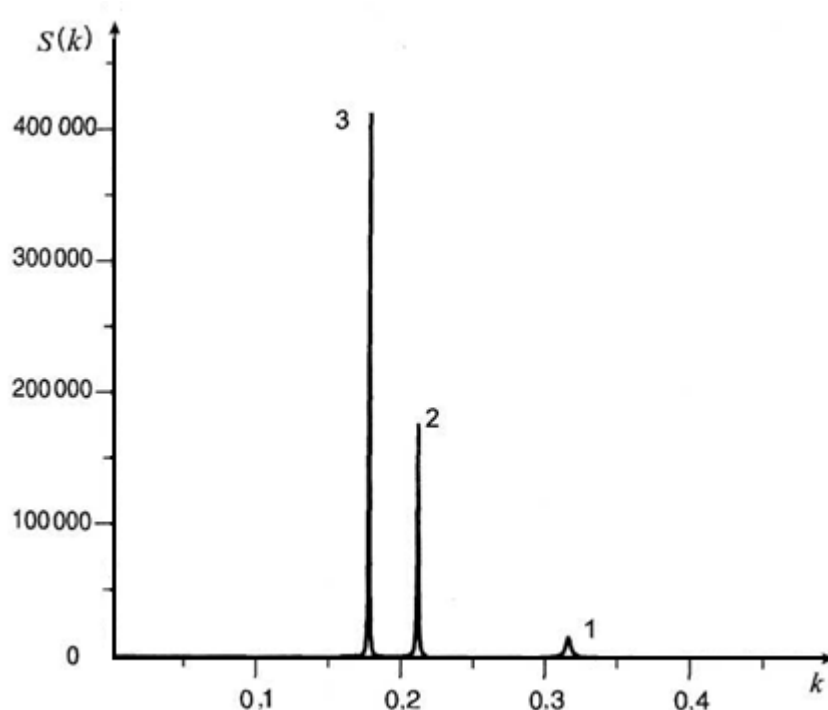


Рис. 8.10. Фур'є-перетворення кореляційної функції для різних значень τ : 1 – 100, 2 – 500, 3 – 1000

центральним пучком, з'являється кільце, яке пов'язане із формуванням регулярної структури з періодом $\lambda_{\max} = 2\pi / k_{\max}$. На перших етапах спінодального розпаду стабільних частинок також виникає періодична структура і радіус кільця зменшується з часом [130]. У протиположному до спінодального розпаду в розглядуваній системі нестабільних частинок період залежить від коефіцієнта дифузії, а радіус кільця є стабільним.

Зауважимо також, що фур'є-перетворення $S(\mathbf{k})$ залежить від модуля вектора k . Це пов'язано з ізотропією розглядуваної системи, в якій усі напрямки є еквівалентними. Стабільна надгратка може виникнути в обмеженій системі, коли граничні умови виділяють певний напрямок, або потенціал взаємодії не є сферично-симетричною функцією.