ОБЩАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ
МИНСК 1969

В. С. ВИХРЕНКО, Л. А. РОТТ

НЕКОТОРЫЕ СТОХАСТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, ПРИМЕНИМЫЕ К ОПИСАНИЮ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

В настоящее время возможности полного статистического рассмотрения поведения вещества в критическом состоянии представляются еще далеко не ясными. Между тем все больше экспериментальных результатов указывают на особенности, которые проявляются в критической области как однокомпонентных, так и многокомпонентных систем. Особо привлекает внимание поведение броуновской частицы в критическом состоянии вещества, что, в частности, тесно связано с интерпретацией практического прекращения диффузии в критической точке разбавленного двойного раствора [1—5].

Ранее уже указывалось на возможность привлечения стохастических методов, которые позволяют в известной мере моделировать характерные свойства критического состояния вещества [1, 6]. Этой цели и служат рассматриваемые ниже две стохастические задачи. Но, помимо сказанного выше, они представляют и самостоятельный интерес (стохастические задачи, применительные к описанию состояний, далеких от критических, см., например, в работе [7]).

Задача 1

Исследуем стохастическую схему одномерного движения броуновской частицы.

Частица может совершать три рода шагов: смещение вправо, влево и шаг на месте. Под последним имеется в виду поведение частицы, при котором она в течение данного промежутка времени (шага) остается неподвижной (подразумевается топтание на месте). На порядок следования шагов никаких ограничений не накладывается.

Как и в работах [1, 2, 6], наделяем частицу «памятью»: если частица сделала шаг в некотором направлении, то вероятность следующего шага в том же направлении равна p_2, вероятность частице сделать шаг в обратном направлении равна p_1 и вероятность шага-остановки — q. Из условия нормировки

$$p_1+p_2+q=1. \tag{1.1}$$

Кроме того, предположим, что при остановке на произвольное число шагов частица сохраняет «память», т. е. все время «помнит», откуда она пришла, и вероятность продолжения движения в прежнем направлении снова равна p_2 и т. д.

Определим средний квадрат смещения частицы по истечении n шагов.

Пусть m_1, m_2 и m — соответственно количества сделанных частицей шагов вправо, влево и шагов-остановок. Тогда

$$m_1+m_2+m=n. \tag{2.1}$$

Для решения используем следующую схему. Пусть имеется m_1+m_2 квадратов, расположенных в ряд. Между каждыми двумя квадратами, а также по краям находится по одной окружности. Всего окружностей m_1+m_2+1.

Каждый квадрат соответствует какому-либо шагу вправо или влево (заполнен каким-либо шагом). Каждая из окружностей может быть заполнена любым числом шагов-остановок от 1 до m или оставаться свободной. Но в любом случае по m_1+m_2+1 окружностям размещается ровно m шагов. Следовательно, если между двумя соседними квадратами окружность не занята шагом-остановкой, то два шага, которые размещены в упомянутых квадратах, следуют непосредственно друг за другом, будь то шаги в одном и том же направлении или с изменением направления.

m шагов-остановок можно разместить по (m_1+m_2+1) ячейкам числом способов, равным [8]:

$$B=\frac{(m_1+m_2+1+m-1)!}{(m_1+m_2+1-1)!m!}=\frac{n!}{(m_1+m_2)!m!}=C^n{}_m.$$

Искомый средний квадрат смещения частицы равен

$$\overline{x^2{}_n}=\sum_{m=0}^{n-1} C^n{}_m q^m \overline{x^2}_{m_1+m_2}, \tag{3.1}$$

где $\overline{x^2}_{m_1+m_2}=\overline{x^2}_{n-m}$ — выражение для среднего квадрата смещения частицы в результате $n-m$ шагов, которое находится без учета остановок, но с учетом того, что продолжение движения в прежнем направлении реализуется частицей с вероятностью p_2, в обратном направлении — p_1, причем $p_1+p_2<1$. Аналогичная задача была решена в работе [6] с той лишь разницей, что там принималось $p_1'+p_2'=1$ (в дальнейшем все обозначения со штрихами относятся к работе [6], а без штрихов — к случаю, когда $p_1+p_2<1$). Основываясь на работе [6], для нашего случая запишем

$$\overline{x^2}_{n-m}=\sum_{l=0}^{\frac{n-m}{2}} (n-m-2l)^2 P_{n-m-2l}, \tag{4.1}$$

где P_{n-m-2l} — вероятность того, что частица, совершив $n-m$ шагов, пройдет расстояние, равное $n-m-2l$ шагам.

Если не использовать равенство $p_1'+p_2'=1$, то выражение (2) из работы [6] будет частным случаем общего выражения

$$P_{n-m-2l}=(p_1+p_2)(p_2)^{n-m-1}\left[A_{1,\,n-m-2l}\frac{p_1}{p_2}+A_{2,\,n-m-2l}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^2+\ldots+\right. \tag{5.1}$$

$$\left.+A_{2l,\,n-m-2l}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{2l}\right]=(p_1+p_2)\,p_2{}^{n-m-1}\sum_{k=1}^{2l} A_{k,\,n-m-2l}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^k,$$

где $A_{k,\,n-m-2l}$ указывает на возможное число исходов, при которых частица имела бы k поворотов.

Разделив и умножив правую часть последнего выражения на $(p_2')^{n-m-1}$ при условии выполнения равенства

$$\frac{p_1'}{p_2'}=\frac{p_1}{p_2}, \tag{6.1}$$

можно записать

$$P_{n-m-2l}=(p_1+p_2)\frac{p_2^{\,n-m-1}}{(p_2')^{n-m-1}}\left[(p_2')^{n-m-1}\sum_{k=1}^{2l}A_{k,\,n-m-2l}\left(\frac{p_1'}{p_2'}\right)^k\right].$$

Следовательно, P_{n-m-2l} и P'_{n-m-2l} связаны соотношением

$$P_{n-m-2l}=(p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_2'}\right)^{n-m-1}P'_{n-m-2l}\,. \tag{7.1}$$

Подстановка (7.1) в (4.1) дает

$$\overline{x^2}_{n-m}=(p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_2'}\right)^{n-m-1}\sum_{l=0}^{\left[\frac{n-m}{2}\right]}(n-m-2l)^2P'_{n-m-2l}$$

или

$$\overline{x^2}_{n-m}=(p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_2'}\right)^{n-m-1}(\overline{x^2}_{n-m})'. \tag{8.1}$$

Здесь при вычислении $(\overline{x^2}_{n-m})'$ должно быть соблюдено условие (6.1).

Подстановка (8.1) в (3.1) позволяет окончательно записать выражение для среднего квадрата смещения частицы:

$$\overline{x^2}_n=(p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_2'}\right)^{n-1}\sum_{m=0}^{n-1}C^n_m\left(\frac{qp_2'}{p_2}\right)^m(\overline{x^2}_{n-m})'. \tag{9.1}$$

Если положить $q=0$; $p_1=p_2=1/2$, то в (9.1) из всей суммы остается только один член для $m=0$.

При этом $p_2'=p_2=1/2$; $\overline{x^2}_{n-m}=n-m$ и сразу же получаем формулу Эйнштейна:

$$\overline{x^2}_n=(p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\quad C_0^n\;(\overline{x^2}_n)'=n. \tag{10.1}$$

Исследуем частный случай: $p_1=p_2$, $q\neq 0$. $(\overline{x^2}_{n-m})'$ сейчас вычисляется при условии $p_1'=p_2'=1/2$ и снова приходим к формуле Эйнштейна $(\overline{x^2}_{n-m})'=n-m$.

Тогда из уравнения (9.1)

$$\overline{x^2}_n=2p_2\sum_{m=0}^{n-1}C^n_m\left(\frac{q}{2p_2}\right)^m(2p_2)^{n-1}(n-m)=$$

$$=2p_2\sum_{m=0}^{n-1}nC_m^{n-1}q^m(2p_2)^{n-1-m}=2p_2n\sum_{m=0}^{n-1}C_m^{n-1}q^m(1-q)^{n-m-1}.$$

Следовательно, в случае равновероятности продолжить движение в прежнем направлении или изменить направление движения средний квадрат смещения частицы

$$\overline{x^2}_n=2p_2n=(1-q)\,n. \tag{11.1}$$

Здесь использовано разложение бинома Ньютона в ряд

$$[q+(1-q)]^{n-1}=\sum_{m=0}^{n-1} C_m{}^{n-1}\, q^m\, (1-q)^{n-m-1}.$$

Коэффициент диффузии будет $D=1-q$.

Приближенное решение можно получить и для общего случая, когда $p_1 \neq p_2$ и $q \neq 0$. Вычисления, произведенные в работе [6], показывают, что с большой степенью точности, особенно при больших значениях $n-m$, для среднего квадрата смещения частицы можно принять линейную зависимость

$$(\overline{x^2}_{n-m})' \cong D'(n-m)+a, \tag{12.1}$$

где $D' \cong \dfrac{p_2'}{p_1'}=\dfrac{p_2}{p_1}$ и $a \cong {}^1/_2$.

Уравнение (9.1) с использованием (12.1) принимает вид

$$\overline{x^2}_n=\sum_{m=0}^{n-1} (p_1+p_2)\left(\frac{p_2}{p_2'}\right)^{n-m-1} q^m C^n{}_m [D'(n-m)+a].$$

Далее, учитывая уравнения (1.1), (6.1), а также условие $p_1'+p_2'=1$, находим

$$\frac{p_2}{p_2'}=\frac{p_1}{p_1'}=\frac{1-q-p_2}{1-p_2'}; \qquad p_2-p_2p_2'=p_2'-qp_2'-p_2p_2'.$$

Отсюда следует

$$\frac{p_2}{p_2'}=1-q. \tag{13.1}$$

Преобразуем выражение для среднего квадрата смещения частицы

$$\overline{x^2}_n \cong \sum_{m=0}^{n-1} C^n{}_m (1-q)^{n-m} q^m [D'(n-m)+a]=$$

$$=D'(1-q)n\sum_{m=0}^{n-1} C_m{}^{n-1} q^m (1-q)^{n-m-1}+a\left(\sum_{m=0}^{n} C^n{}_m q^m (1-q)^{n-m}-p^n\right);$$

$$\overline{x^2}_n \cong D'(1-q)n+a(1-q^n).$$

Если здесь положить $D'=\dfrac{p_2}{p_1}$ и пренебречь q^n по сравнению с единицей, то окончательно получим

$$\overline{x^2}_n \cong \frac{p_2}{p_1}(1-q)n+a. \tag{14.1}$$

Таким образом, снова имеем линейную зависимость среднего квадрата смещения частицы от количества шагов. Коэффициент диффузии будет

$$D=\frac{p_2(1-q)}{p_1}, \tag{15.1}$$

и он меньше, чем в случае равновероятного безостановочного движения частицы (некритическое состояние).

Задача 2

Полагаем, что после любого предыдущего шага смещения частицы влево и вправо равновероятны, т. е. частица может сделать из данного положения шаг влево с вероятностью p_1 и шаг вправо с вероятностью $p_2=p_1$. Сделаем еще одно предположение

$$p_1+p_2=p<1. \tag{1.2}$$

Значение $q=1-p$ представляет собой вероятность топтания частицы на месте сколь угодно долго, т. е. остановиться даже на бесконечно большое число последующих шагов.

Определим средний квадрат смещения частицы при условии, что частица сделала N шагов (включая шаги, в течение которых она стояла).

По определению средний квадрат смещения частицы

$$\overline{x^2}_n = 2\sum_{k=0}^{N} k^2 P_{k,N}, \tag{2.2}$$

где $P_{k,N}$ — вероятность обнаружить частицу в точке k на прямой перемещения после N предоставленных ей шагов (здесь суммируется только по $k>0$, и поэтому взят множитель 2).

Частица при своем движении может пройти всего $n<N$ шагов и остановиться, т. е. будет стоять остальные $N-n$ шагов в точке k. Тогда вероятность найти частицу в точке k равна:

$$P_{k,n} = \frac{n!}{\left(\frac{n+k}{2}\right)!\left(\frac{n-k}{2}\right)!} p_1^n q = C^n_{\frac{n+k}{2}} p_1^n q \qquad n<N;$$

$$P_{k,n} = \frac{N!}{\left(\frac{N+k}{2}\right)!\left(\frac{N-k}{2}\right)!} p_1^N = C^N_{\frac{N+k}{2}} p_1^N \qquad n=N. \tag{3.2}$$

Естественно, что для тех значений k и n, для которых $n+k$ — нечетное, $P_{k,n}=0$.

Введем обозначения:

$m_1=\frac{n+k}{2}$ — число шагов вправо;

$m_2=\frac{n-k}{2}$ — число шагов влево.

Для определения полной вероятности нахождения частицы в точке k необходимо просуммировать все $P_{k,n}$ по n:

$$P_{k,N} = \sum_{n=k}^{N-1} C^n_{\frac{n+k}{2}} p_1^n q + C^N_{\frac{N+k}{2}} p_1^N. \tag{4.2}$$

Последнее слагаемое учитывает вероятность того, что частица все N шагов будет в движении. Здесь, естественно, суммирование распространяется на те значения n, при которых $n+k$ — четное. Последнее слагаемое тоже выпадает для тех значений k, при которых $N+k$ — нечетное.

Подстановка в (2.2) значения (4.2) дает

$$\overline{x^2}_N = 2\sum_{k=0}^{N} k^2 \sum_{n=k}^{N-1} C^n_{\frac{n+k}{2}}\, p_1{}^n q + 2\sum_{k=0}^{N} k^2 C^N_{\frac{N+k}{2}}\, p_1{}^N. \tag{5.2}$$

Изменим в (5.2) порядок суммирования

$$\overline{x^2}_N = 2q\sum_{n=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}}\, p_1{}^n + 2p_1{}^N \sum_{k=0}^{N} k^2 C^N_{\frac{N+k}{2}}. \tag{6.2}$$

Учитывая, что член $k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}}$ симметричен относительно k, можем записать

$$2\sum_{k=0}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}} = \sum_{k=-n}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}}.$$

Рассмотрим выражение

$$\sum_{k=-n}^{n} \left(\frac{n+k}{2}\right)^2 C^n_{\frac{n+k}{2}} = \sum_{m_1=0}^{n} m_1^2 C^n_{m_1}.$$

Приведем разложение в ряд для бинома

$$(x+yu)^n = \sum_{m_1=0} C^n_{m_1} x^{n-m_1} y^{m_1} u^{m_1}.$$

Продифференцируем затем обе части по u:

$$\frac{d}{du}(x+yu)^n = \sum_{m_1=1}^{n} m_1 C^n_{m_1} x^{n-m_1} y^{m_1} u^{m_1-1}.$$

А затем умножим последнее выражение на u и еще раз продифференцируем

$$\frac{d}{du}\left[u\frac{d}{du}(x+yu)^n\right] = \sum_{m_1=1}^{n} m_1^2 C^n_{m_1} x^{n-m_1} y^{m_1} u^{m_1-1} =$$
$$= uny(x+uy)^{n-1} + u^2 ny^2(n-1)\,(x+uy)^{n-2}.$$

При $x=y=u=1$ имеем:

$$\sum_{m_1=0}^{n} m_1^2 C^n_{m_1} = n2^{n-1} + n(n-1)2^{n-2} = \frac{n+n^2}{4}\, 2^n. \tag{7.2}$$

С другой стороны,

$$\sum_{k=-n}^{n}\left(\frac{n+k}{2}\right) C^n_{\frac{n+k}{2}} = {}^1\!/_4\left\{n^2\sum_{k=-n}^{n} C^n_{\frac{n+k}{2}} + 2n\sum_{k=-n}^{n} kC^n_{\frac{n+k}{2}} + \sum_{k=-n}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}}\right\} =$$
$$= {}^1\!/_4\left[n^2 2^n + \sum_{k=-n}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}}\right].$$

Сопоставляя (6.2), (7.2) и (8.2), находим

$$2\sum_{k=0}^{n} k^2 C^n_{\frac{n+k}{2}} = n2^n. \tag{9.2}$$

Выражение для среднего квадрата смещения принимает вид

$$\overline{x}_N = q \sum_{n=0}^{N-1} n 2^n p_1^n + N 2^N p_1^N = q \sum_{n=0}^{N-1} n p^n + N q^N . \qquad (10.2)$$

Тогда при $q=0$ и $p=2p_1=1$ имеем формулу Эйнштейна $x^2{}_N = N$.

Для вычисления суммы в (10.2) рассмотрим геометрическую прогрессию

$$\frac{p^N - 1}{p - 1} = \sum_{n=0}^{N-1} q^n.$$

Продифференцируем обе части этого равенства и затем умножим на p

$$p \frac{d}{dp} \left(\frac{p^N - 1}{p - 1} \right) = \sum_{n=1}^{N-1} n p^n = \frac{p(1-p^N) - N p^N (1-p)}{(1-p)^2}. \qquad (11.2)$$

С учетом (11.2) и $q=1-p$ выражение (10.2) преобразуется к окончательному виду

$$\overline{x^2}_N = \frac{p(1-p^N)}{q}. \qquad (12.2)$$

При $N \to \infty$ имеем:

$$\overline{x^2}_\infty = \frac{p}{q}. \qquad (13.2)$$

Таким образом, в данной стохастической схеме средний квадрат смещения частицы уже конечен при сколь угодно большом количестве сделанных шагов.

Литература

[1] **И. Р. Кричевский, Л. А. Ротт.** ДАН СССР, **136**, 1368 (1961). [2] **И. Р. Кричевский, Л. А. Ротт, Ю. В. Цеханская.** ДАН СССР, **163**, 674 (1965). [3] **М. А. Леонтович.** ЖЭТФ, **49**, 1624, (1965). [4] **М. Ш. Гитерман, М. Е. Герценштейн.** ЖЭТФ, **50**, 1084, (1966). [5] **Я. А. Бальцевич, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен.** ЖЭТФ, **51**, 983, (1966). [6] **Л. А. Ротт, А. А. Единович.** Сб. научн. тр. Бел. техн. ин-та, сер. общетехн., вып. 3, 47, Минск, 1966. [7] **С. Чандрасекар.** Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. [8] **Дж. Майер, М. Гепперт-Майер.** Статистическая механика, М., 1952.