ЖЭТФ, 2002, том 121, вып. 2, стр. 471–479

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ НА СЛУЧАЙНО РАСПОЛОЖЕННЫХ ЛОВУШКАХ РАЗНОГО РАДИУСА

Ю. А. Махновский [a*], ***А. М. Бережковский*** [b**], ***И. В. Григорьев*** [a***]

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук 117912, Москва, Россия*

[b] *Center for Information Technology National Institutes of Health Bethesda MD 20892, USA*

Поступила в редакцию 2 августа 2001 г.

Рассмотрена диффузия частицы в среде при наличии поглощающих ловушек разного радиуса. Предложена теория, описывающая кинетику гибели частиц во всем интервале времен. Получены аналитические выражения для вероятности выживания частицы в ситуациях, когда многочастичные эффекты слабы и когда они доминируют. Показано, что полидисперсность ловушек приводит к замедлению гибели частиц и ослаблению присущих задаче многочастичных эффектов.

PACS: 05.40.+j, 82.20.Fd

1. ВВЕДЕНИЕ

В физике, химии и биологии широко распространены процессы, в которых превращение или гибель активных частиц контролируется диффузией. К их числу, например, относятся: поглощение оптических и магнитных возбуждений в твердом теле [1], быстрые химические реакции [2], тушение флуоресценции [3], связывание протеином лигандов [4]. Изучение кинетики диффузионно-контролируемых процессов приводит к задаче о выживании броуновской частицы в среде со случайно расположенными ловушками [5, 6].

Простейшая модель пространственно нескоррелированных сферических ловушек одинакового радиуса, впервые рассмотренная в классической работе Смолуховского [7], изучена наиболее детально. Подход Смолуховского основан на приближении, игнорирующем взаимное влияние ловушек на гибель частицы. В дальнейшем, благодаря многочисленным исследованиям различного уровня общности и строгости (см. недавние монографии [8, 9] и обширную библиографию в них), первоначальная одночастичная теория была существенно развита с целью учесть присущие задаче многочастичные эффекты. Хотя точное решение имеется здесь лишь в одномерном случае [10], вполне удовлетворительное понимание кинетики процесса во всем интервале времен достигнуто в пространстве произвольной размерности. В частности, в наиболее важном трехмерном случае установлено следующее.

1) Частицы всегда гибнут медленнее, чем это предсказывает найденная Смолуховским зависимость их вероятности выживания от времени

$$P_{Sm}(t;b) = \exp\left(-4\pi bcDt - 8b^2c\sqrt{\pi Dt}\right), \qquad (1)$$

где b и c — радиус и концентрация ловушек, а D — коэффициент диффузии частицы. На начальной стадии процесса формула (1) служит хорошим приближением, и учет многочастичных эффектов приводит лишь к поправке, отражающей замедление гибели частиц на этом временном этапе [11].

2) На заключительной стадии процесс протекает существенно медленнее, чем в его начале. Это так называемое флуктуационное замедление имеет место, поскольку на больших временах кинетика определяется выживанием частиц, изначально оказавшихся и проводящих все время во флуктуацион-

*E-mail: yuam@ips.ac.ru

**Постоянное место работы: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова Российской академии наук, 103064, Москва, Россия

***E-mail: grigorjev@ips.ac.ru

ных полостях, не содержащих ловушек. Асимптотика точного решения задачи при $t \to \infty$,

$$-\ln P_\infty(t) \approx \frac{5}{3}\left(2\pi^4\right)^{2/5}\left(c^{2/3}Dt\right)^{3/5}, \qquad (2)$$

найдена в работах [10, 12–14] с помощью метода оптимальной флуктуации, предложенного Лифшицем [15] для вычисления «хвоста» плотности состояний квантовой частицы в поле случайно расположенных рассеивателей.

Гораздо менее изучена важная для многочисленных приложений модель ловушек разного радиуса. Нам известно лишь несколько попыток учесть полидисперсность ловушек в кинетике диффузионно-контролируемых реакций [16–19]. В этих работах многочастичные эффекты игнорировались и основное внимание уделялось нахождению константы скорости в стационарном случае на основании анализа данных компьютерного моделирования.

В данной статье предложено многочастичное описание кинетики гибели броуновских частиц на полидисперсных ловушках, позволяющее не только получить картину протекания процесса примерно того же уровня полноты и точности, который имеется в случае одинаковых ловушек, но и продемонстрировать, что нового в кинетику реакций вносит фактор полидисперсности. При построении теории мы обобщим подход к анализу многочастичных эффектов в кинетике диффузионно-контролируемых реакций, сформулированный в работах [11] и продемонстрировавший свою эффективность при изучении влияния кластеризации ловушек [20] и внешнего поля [21] на скорость гибели частиц. Ключевая идея этого подхода состоит в представлении вероятности выживания частицы в виде среднего (от соответствующим образом построенного функционала броуновского движения) по всем факторам, обусловливающим вероятностный характер процесса. В случае одинаковых ловушек таких факторов два: стохастичность броуновского движения частиц и неупорядоченность расположения ловушек. В рассматриваемой здесь задаче имеется еще один фактор: случайный размер ловушек. Мы покажем, что этот новый фактор так же, как и флуктуации, связанные с расположением ловушек и движением частицы, способствует замедлению процесса гибели частиц. Более того, полидисперсность ловушек проявляет себя уже в начальной стадии процесса, тогда как ранее изученные флуктуации приводят к существенным отклонениям в кинетике лишь на асимптотически больших временах.

В разд. 2 показано, как учесть этот новый фактор, и получено общее выражение для вероятности выживания частицы (при заданном распределении ловушек по размерам) в виде интеграла по траекториям. Сопоставляя это выражение с аналогичным для одинаковых ловушек (разд. 3), мы видим, что при фиксированных концентрации и объемной доле ловушек их полидисперсность, по крайней мере, не ухудшает условий для выживания частиц. Наиболее отчетливо это проявляется в начальной стадии процесса, где оправдано приближение среднего поля. Анализ среднеполевой зависимости (разд. 3) показывает, что процесс гибели здесь протекает наиболее быстро в случае одинаковых ловушек и тем медленнее, чем больше их разброс по размерам. Далее (разд. 5), воспользовавшись кумулянтным разложением вероятности выживания, мы находим связанную с многочастичными эффектами поправку к среднеполевой зависимости, отражающую замедление гибели частиц на начальной стадии процесса. Наконец, в разд. 6 мы обсуждаем кинетику гибели частиц на заключительной стадии процесса и показываем, что, как и в случае одинаковых ловушек, здесь имеет место флуктуационное замедление (2). Хотя полидисперсность ловушек не приводит к изменению самой зависимости, характеризующей кинетику на заключительной стадии процесса, она способствует уменьшению доли частиц, гибнущих в этом режиме. Это наблюдение наиболее ярко демонстрирует то, что полидисперсность ловушек ослабляет многочастичные эффекты.

2. ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ И ПОДХОДА К ЕЕ РЕШЕНИЮ

Рассмотрим точечную частицу, диффундирующую в среде со случайно расположенными неподвижными ловушками, концентрация которых равна c. Как и в традиционной модели, будем считать, что ловушки представляют собой идеально поглощающие сферы (частица гибнет при первом же контакте с ловушкой), однородно распределенные в пространстве. Однако, в отличие от этой модели, ловушки предполагаются различными: радиус ловушки ξ — случайная величина (непрерывная или дискретная), характеризуемая нормированной на единицу плотностью вероятности $f(\xi)$:

$$\int\limits_{b_{min}}^{b_{max}} f(\xi)\, d\xi = 1, \qquad (3)$$

где b_{min} и b_{max} — наименьший и наибольший радиусы ловушек, соответственно, или набором моментов $\overline{\xi^k}$ $(k = 1, 2, \dots)$:

$$\overline{\xi^k} = \int\limits_{b_{min}}^{b_{max}} \xi^k f(\xi)\, d\xi. \qquad (4)$$

Предполагается, что объемная доля ловушек

$$\phi = \frac{4}{3}\pi c\overline{\xi^3}$$

мала, $\phi \ll 1$. Задача состоит в том, чтобы найти временную зависимость вероятности выживания частицы $P(t)$, определяющую кинетику процесса, и выяснить, как ее модифицирует фактор полидисперсности ловушек, полагая, что мы всегда имеем дело с одной и той же концентрацией и объемной долей ловушек («объемом поглощающей фазы»).

Обсудим вначале простейшую ситуацию, когда броуновская частица, стартуя из начала координат, движется по некоторой винеровской траектории W_t в присутствии единственной ловушки радиуса ξ, центр которой расположен в точке $\mathbf{r}$. Характеризуя выживание частицы в этом случае, введем величину $P(t|W_t|\mathbf{r}|\xi)$, равную 1, если частица выживает в течение времени t, или 0, если погибает. Условие выживания формулируется особенно просто, если взглянуть на процесс с «точки зрения» частицы. Тогда частица покоится в точке $\mathbf{r}$, а центр ловушки движется по траектории W_t. При этом сама ловушка посещает область пространства $\omega_\xi(W_t)$, представляющую собой «трубку» радиуса ξ, осевой линией которой является траектория W_t. В теории случайных процессов такая ξ-окрестность траектории известна как «сосиска Винера» (СВ) [22, 23]. Частица выживает тогда (и только тогда), когда область $\omega_\xi(W_t)$ не содержит точки $\mathbf{r}$. Это означает, что

$$P(t|W_t|\mathbf{r}|\xi) = 1 - I(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t)),$$

где $I(\mathbf{r}; \omega)$ — индикаторная функция, равная 1, если $\mathbf{r}$ принадлежит ω, или 0 в противном случае. Заметим, что объем области $\omega_\xi(W_t)$ можно записать в виде

$$v_\xi(W_t) \equiv v[\omega_\xi(W_t)] = \int I(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t))\; d\mathbf{r}. \qquad (5)$$

Когда ловушек много, причем положение и радиус каждой из них фиксированы (для k-й ловушки они равны $\mathbf{r}_k$ и ξ_k, соответственно), выживание частицы характеризуется величиной

$$\prod_k P(t|W_t|\mathbf{r}_k|\xi_k) = \prod_k [1 - I(\mathbf{r}_k; \omega_{\xi_k}(W_t))]. \qquad (6)$$

До сих пор случайность в нашем рассмотрении никак не фигурировала. Однако на самом деле мы имеем дело со стохастически движущейся частицей, беспорядком в расположении ловушек и случайностью их размеров. Это означает, что искомая вероятность выживания $P(t)$ представляет собой среднее от выражения (6) по различным реализациям траекторий W_t, положений ловушек $\{\mathbf{r}_k\}$ и их радиусов $\{\xi_k\}$.

Вначале выполним усреднение по размерам ловушек, которое будем обозначать чертой сверху. Затем усредним по конфигурациям ловушек. Учитывая пуассоновское распределение их центров, это можно сделать стандартным образом (вводится вспомогательный объем Ω, содержащий $N = c\Omega$ центров ловушек, который в итоге устремляется к бесконечности):

$$\begin{aligned} P(t|W_t) &= \\ &= \lim_{\Omega\to\infty} \frac{1}{\Omega^N} \int\limits_\Omega \cdots \int\limits_\Omega \overline{\prod_{k=1}^{N} [1 - I(\mathbf{r}_k; \omega_\xi(W_t))]}\; d\mathbf{r}_k = \\ &= \lim_{\Omega\to\infty} \left[1 - \frac{1}{\Omega}\int\limits_\Omega \overline{I(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t))\; d\mathbf{r}}\right]^N = \\ &= \exp\left[-c\int \overline{I(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t))}\, d\mathbf{r}\right] = \\ &= \exp\left[-c\,\overline{v_\xi}(W_t)\right]. \end{aligned} \qquad (7)$$

При получении последней из формул в выражении (7) мы воспользовались выражением (5)[1]. Эта формула показывает, что вероятность выживания частицы, движущейся по фиксированной траектории в среде с различными ловушками, есть просто произведение вероятностей избежать ее гибели на ловушках каждого из типов. Действительно, вероятность того, что частица не погибнет на ловушках, характеризуемых радиусом ξ и концентрацией $cf(\xi)\, d\xi$, равна доле конфигураций таких ловушек, при которых их центры удалены от W_t более, чем на ξ. В силу независимости положений отдельных ловушек эта доля равна

$$\exp\left[-cv_\xi(W_t) f(\xi)\, d\xi\right].$$

[1] Согласно определению вероятности выживания, $P(0) = 1$. Вообще говоря, формула (7) не удовлетворяет этому условию, поскольку при ее выводе учитывались и те частицы, точка старта которых попадает в область, занятую ловушкой. Легко показать, однако, что правильная нормировка получается, если в объем СВ не включать собственный объем частицы (интегрируя в (7) по области $r \geq \xi$), т. е. отсчитывать его от значения при $t = 0$, что мы и делаем в дальнейшем.

Наконец, усредняя $P(t|W_t)$ по траекториям частицы W_t, что обозначается угловыми скобками, приходим к следующему выражению для вероятности выживания частицы:

$$P(t) = \langle \exp\left[-c\,\overline{v_\xi}(W_t)\right]\rangle\,. \qquad (8)$$

Эта формула является центральной в предлагаемом подходе. При ее получении мы фактически перешли от общепринятой картины точечной частицы и сферических ловушек к эквивалентной картине сферической частицы и точечных ловушек. В этих терминах учет полидисперсности ловушек означает учет случайности размера частицы ξ. При таком подходе ключевую роль играет частичное среднее объема СВ, $\overline{v_\xi}(W_t)$, и задача по существу сводится к анализу статистических свойств этой случайной величины, характеризующей броуновское движение частицы случайного радиуса в свободном от ловушек пространстве.

3. ОБЩЕЕ НЕРАВЕНСТВО

В случае монодисперсных ловушек, радиус которых равен b, плотность вероятности

$$f(\xi) = \delta(\xi - b)$$

и, как и должно быть, выражение (8) сводится к формуле для вероятности выживания:

$$P(t;b) = \langle \exp\left[-cv_b(W_t)\right]\rangle\,, \qquad (9)$$

полученной раннее [11] при анализе кинетики гибели частиц на одинаковых ловушках.

Сопоставим вероятности выживания на поли- (8) и монодисперсных (9) ловушках, полагая, что концентрации и объемные доли ловушек в обоих случаях одни и те же, т. е. для любых $f(\xi)$ выполняется условие

$$\overline{\xi^3} = b^3. \qquad (10)$$

Можно показать, что $v_\xi(W_t)$ для произвольной траектории W_t является вогнутой функцией ξ^3. Согласно известному неравенству Иенсена [24], среднее от вогнутой функции случайной величины не превосходит функцию от среднего значения этой величины. В данном случае это означает, что для любой траектории

$$v_b(W_t) \geq \overline{v_\xi}(W_t)$$

и, следовательно, на разных ловушках частицы всегда (на любых временах) гибнут, по крайней мере, не быстрее, чем на одинаковых, т. е.

$$P(t) \geq P(t;b). \qquad (11)$$

Как показано ниже, соотношение (11) принимает вид строгого неравенства на начальной стадии процесса и переходит в равенство на его заключительной стадии.

4. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Принципиальная трудность анализа кинетики, основанного на представлении вероятности выживания в виде выражения (8), связана с отсутствием способов аналитической оценки интеграла по винеровским траекториям. Как и в случае одинаковых ловушек [11], простейшим и наиболее эффективным путем преодоления этой трудности оказывается использование приближения среднего поля, игнорирующего флуктуации объема СВ. Оправданность среднеполевого приближения на начальной стадии процесса обусловлена тем, что вплоть до асимптотически больших времен основной вклад в вероятность выживания вносят типичные траектории, определяющие среднее (по траекториям) значение объема СВ. Легко показать, используя зависимость среднего объема СВ $\langle v_b(W_t)\rangle$ от времени [25],

$$\langle v_b(W_t)\rangle = 4\pi bDt + 8b^2\sqrt{\pi Dt}, \qquad (12)$$

что в этом приближении выражение (9) сводится к формуле Смолуховского (1).

В случае полидисперсных ловушек ключевой величиной является функционал $\overline{v_\xi}(W_t)$, который представляет собой линейную комбинацию объемов СВ, отвечающих различным радиусам частиц, движущихся вдоль одной и той же траектории W_t. Пренебрежение флуктуациями объема каждой из СВ эквивалентно приближению среднего поля, игнорирующему флуктуации случайной величины $\overline{v_\xi}(W_t)$. В этом приближении среднее от экспоненты в выражении (8) можно заменить экспонентой от среднего и кинетика процесса определяется только полным средним значением объема СВ, $\langle\overline{v_\xi}(W_t)\rangle$:

$$P_{mf}(t) = \exp\left[-c\,\langle\overline{v_\xi}(W_t)\rangle\right]. \qquad (13)$$

Подстановка (12) в (13) позволяет записать среднеполевое решение в виде

$$P_{mf}(t) = \exp\left(-4\pi\overline{\xi}cDt - 8\overline{\xi^2}c\sqrt{\pi Dt}\right). \qquad (14)$$

Полученная формула является обобщением формулы Смолуховского (1) на случай полидисперсных ловушек. Из нее следует, что в среднеполевом приближении вероятность выживания частицы среди ловушек разного сорта есть просто произведение вероятностей не погибнуть на ловушках каждого из сортов (описываемых соответствующими зависимостями Смолуховского), что не удивительно, поскольку это приближение игнорирует взаимное влияние ловушек как одного, так и разных сортов (многочастичные эффекты).

Покажем, что в начальной стадии процесса, где оправдано приближение среднего поля, общее соотношение (11) принимает вид строгого неравенства. Сравнивая вероятности выживания (1) и (14) при условии (10), мы видим, что в силу известного неравенства между моментами положительно определенной случайной величины [24],

$$\sqrt[3]{\overline{\xi^3}} \geq \sqrt{\overline{\xi^2}} \geq \overline{\xi} \tag{15}$$

(знак равенства отвечает тому случаю, когда величина ξ принимает с ненулевой вероятностью лишь единственное значение, т. е. когда размер ловушек одинаков), средние объемы СВ связаны соотношением

$$\langle v_b(W_t)\rangle > \langle \overline{v_\xi}(W_t)\rangle \,, \tag{16}$$

и, следовательно, для вероятностей выживания имеем

$$P_{mf}(t) > P_{Sm}(t;b). \tag{17}$$

Отметим, что чем сильнее флуктуации в распределении ловушек по размерам, тем сильнее неравенства (15)–(17). Таким образом, на начальном этапе (на котором гибнет большинство частиц) процесс протекает наиболее быстро в случае одинаковых ловушек и замедляется по мере роста флуктуаций их размера.

Формула (14) позволяет приближенно рассчитать среднее время жизни броуновской частицы, определяемое соотношением

$$\langle t\rangle = \int_0^\infty t\left[-\frac{dP(t)}{dt}\right]dt = \int_0^\infty P(t)\,dt. \tag{18}$$

Основной вклад в интеграл (18) вносят не слишком большие времена, где оправдано приближение среднего поля. Поэтому подстановка (14) в (18) приводит к достаточно аккуратной оценке:

$$\langle t\rangle_{mf} = \langle t\rangle_0\left[1-\sqrt{3\Phi}\exp\left(\frac{3\Phi}{\pi}\right)\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{3\Phi}{\pi}}\right] \approx \approx \langle t\rangle_0\left(1-\sqrt{3\Phi}\right), \tag{19}$$

где $\operatorname{erfc}(z)$ — дополнительный интеграл вероятностей [26], а главный член разложения $\langle t\rangle_0$ и эффективная объемная доля ловушек Φ определяются формулами

$$\langle t\rangle_0 = \frac{b^2}{D}\frac{1}{3\phi}\frac{\sqrt[3]{\overline{\xi^3}}}{\overline{\xi}}, \quad \Phi = \frac{\overline{\xi^2}^{\,2}}{\overline{\xi^3}\,\overline{\xi}}\,\phi. \tag{20}$$

В соответствии с выводом предыдущего раздела, $\langle t\rangle_0$ и, следовательно, средняя продолжительность жизни частиц растут по мере роста разброса ловушек по размерам. Отметим также, что в силу неравенства Шварца [24],

$$\overline{\xi^2}^{\,2}\Big/\left(\overline{\xi^3}\,\overline{\xi}\right) < 1,$$

эффективная объемная доля ловушек Φ меньше реальной, $\Phi < \phi$.

5. УТОЧНЕНИЕ СРЕДНЕПОЛЕВОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Частицы всегда гибнут медленнее, чем это предсказывает среднеполевая зависимость (14). Действительно, согласно известному неравенству

$$\langle e^{-x}\rangle \geq e^{-\langle x\rangle},$$

имеем

$$P(t) \geq P_{mf}(t) \tag{21}$$

для всех t, причем равенство имеет место лишь при $t = 0$. Для того чтобы получить поправку к (14), отражающую это замедление (на временах, где само приближение среднего поля оправдано), удобно, исходя из общего выражения (8), представить логарифм вероятности выживания в виде разложения по кумулянтам случайной величины $\overline{v_\xi}(W_t)$:

$$\ln P(t) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-c)^n}{n!}K_n(t), \tag{22}$$

где n-кумулянт $K_n(t)$ есть рациональная функция моментов объема $\overline{v_\xi}(W_t)$ порядков, меньших или равных n [24]. Первый кумулянт — полное среднее значение объема СВ,

$$K_1(t) = \langle \overline{v_\xi}(W_t)\rangle \,,$$

легко находится из формулы (12). Второй кумулянт — дисперсия величины $\overline{v_\xi}(W_t)$,

$$K_2(t) = \sigma^2(t),$$

вычисляется на временах $t \gg b_{max}^2/D$ методом, предложенным в работе [25] (основные этапы расчета приведены в Приложении):

$$\sigma^2(t) \approx 16\pi^2 Dt\overline{\xi^2}^2 \ln\left(\frac{Dt}{b_{eff}^2}\right), \qquad (23)$$

где

$$b_{max} \geq b_{eff} \geq b_{min}.$$

Сопоставляя эту формулу с известной формулой для дисперсии объема, посещенного броуновской частицей радиуса b за время $t \gg b^2/D$ [25],

$$\sigma^2(t) \approx 16\pi^2 b^4 Dt \ln\left(Dt/b^2\right),$$

отметим, что, когда радиус частицы случаен, дисперсия объема СВ, как и его среднее значение (см. неравенство (16)), меньше, чем когда радиус частицы фиксирован (оценка относительной флуктуации $K_2(t)/K_1^2(t)$ показывает, что случайность размера частицы может привести как к увеличению, так и к уменьшению этой величины).

Аппроксимация ряда (22) его первым членом отвечает приближению среднего поля (см. (13)). В рассматриваемом случае, когда объемная доля ловушек мала, $\phi \ll 1$, этот член значительно превосходит сумму всех остальных на временах, где гибнет подавляющее большинство частиц, и среднеполевая зависимость (14) служит здесь хорошим приближением. Сохранение в разложении (22) наряду с первым и второго члена приводит к уточнению зависимости (14), позволяя в первом приближении учесть флуктуации объема СВ (многочастичные эффекты) и отразить замедление кинетики, отвечающее неравенству (21). В этом приближении

$$P(t) \approx P_{mf}^c(t) = \exp\left[-c\left\langle\overline{v_\xi}(W_t)\right\rangle + \frac{1}{2}c^2\sigma^2(t)\right] \approx$$
$$\approx P_{mf}(t)\left(1 + \frac{3}{2}\Phi\frac{t}{\langle t\rangle_0}\ln\frac{Dt}{b_{eff}^2}\right). \qquad (24)$$

Приближение среднего поля правильно описывает два первых члена в разложении $\langle t\rangle$ по малому параметру ϕ (см. (19)). Формула (24) позволяет найти следующий член разложения, отражающий (в первом приближении) вклад многочастичных эффектов. Подставляя (24) в (18) и оценивая соответствующий интеграл с точностью до линейных по ϕ членов, получим

$$\langle t\rangle_{mf}^c \approx \langle t\rangle_0\left(1 - \sqrt{3\Phi} + \frac{3}{2}\Phi\ln\frac{1}{\phi}\right). \qquad (25)$$

Эта формула является обобщением результата Маттерна и Фельдерхофа [27], полученного при рассмотрении одинаковых ловушек, на случай полидисперсных ловушек. Отметим, что, во-первых, $\langle t\rangle_{mf}^c > \langle t\rangle_{mf}$, как и должно быть в соответствии с неравенством (21), а во-вторых, на начальной стадии процесса полидисперсность ловушек приводит к ослаблению многочастичных эффектов, поскольку эффективная объемная доля ловушек Φ уменьшается по мере роста флуктуаций их размера.

6. АСИМПТОТИКА БОЛЬШИХ ВРЕМЕН

Учет конечного числа членов в разложении (22) приводит к уточнению среднеполевой зависимости на не очень больших временах, когда последующие члены ряда малы по сравнению с первым. Поскольку $K_j(t)$ растут со временем, на больших временах эта процедура оказывается бесполезной.

На таких временах, как и в случае одинаковых ловушек [10, 12–14], протекание процесса определяется маловероятными флуктуациями объема СВ, проявляющимися в кинетике благодаря флуктуациям в расположении ловушек. Покажем, что асимптотическое поведение $P(t)$ в рассматриваемой модели точно такое же, как и в модели одинаковых ловушек. Это следует из следующего очевидного неравенства:

$$P(t; b_{min}) \geq P(t) \geq P(t; b_{max}). \qquad (26)$$

Согласно (2), вероятности $P(t; b_{min})$ и $P(t; b_{max})$, описывающие выживание частиц среди одинаковых ловушек радиуса b_{min} и b_{max}, при $t \to \infty$ одинаковы (с логарифмической точностью). Отсюда следует, что и асимптотика $\ln P(t)$ при $t \to \infty$ описывается зависимостью (2). Заметим, что этот результат можно получить и непосредственно из общего выражения (8), если учесть (аналогично тому, как это было сделано для одинаковых ловушек [11]), что на больших временах основной вклад в $P(t)$ вносят многократно самопересекающиеся траектории, порождающие СВ, объем которых значительно меньше среднего.

Итак, при $t \to \infty$ общее неравенство (11) переходит в равенство. Подчеркнем, однако, что хотя полидисперсность ловушек не приводит к изменению самой зависимости (2), она способствует уменьшению доли частиц, гибнущих во флуктуационном режиме.

Для того чтобы показать это, введем характерное время t^*, такое что $P_{mf}(t^*) = P_\infty(t^*)$:

$$t^* \approx \frac{5^{5/2}\pi^3}{54\sqrt{\phi}} \sqrt{\frac{\overline{\xi^3}}{\overline{\xi}^{\,3}}}\, \langle t\rangle_0. \qquad (27)$$

При $t \ll t^*$ вероятность выживания описывается среднеполевой зависимостью $P_{mf}(t)$ (14), а при $t \gg t^*$ — флуктуационной асимптотикой $P_\infty(t)$ (2). Оценивая долю частиц $\epsilon = P(t^*)$, гибнущих в асимптотическом режиме (2), получим

$$\epsilon = (\epsilon_m)^{\sqrt{\overline{\xi^3}/\overline{\xi}^{\,3}}}, \qquad (28)$$

где

$$\epsilon_m = \exp\left[-\frac{5^{5/2}\pi^3}{54\sqrt{\phi}}\right] \ll 1$$

— доля частиц, гибель которых описывается неэкспоненциальной кинетикой (2) в случае одинаковых ловушек. Мы видим, что с ростом флуктуаций размера ловушек величина ϵ становится существенно меньше ϵ_m. Это обстоятельство в совокупности с тем, которое было отмечено при анализе начальной стадии процесса (см. замечание в конце предыдущего раздела), приводит к следующему заключению: полидисперсность ловушек всегда способствует ослаблению многочастичных эффектов.

Авторы благодарны В. Ю. Зицерману за полезное обсуждение полученных результатов. Ю. А. М. также признателен Л. В. Богачеву за обсуждение вопросов, затронутых в данной статье. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 00-03-32989 и 99-01-00298) и DFG (проект 436 RUS 113/534).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Согласно определению дисперсии,

$$\sigma^2(t) = \iint\limits_{b_{\min}}^{b_{max}} \left[\langle v_\xi(W_t) v_{\xi'}(W_t)\rangle - \right.$$
$$\left. - \langle v_\xi(W_t)\rangle \langle v_{\xi'}(W_t)\rangle\right] f(\xi) f(\xi')\, d\xi d\xi', \qquad (\text{П.1})$$

для ее вычисления нужно найти $\langle v_\xi(W_t)\rangle$ и $\langle v_\xi(W_t) v_{\xi'}(W_t)\rangle$. Среднее значение объема СВ в случае частицы фиксированного радиуса, $\langle v_\xi(W_t)\rangle$ (см. формулу (12) основного текста) получается непосредственно из определения (5) при учете того, что

$$\langle I\left(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t)\right)\rangle = q(r, \xi; t),$$

где $q(r,\xi;t)$ — вероятность гибели частицы за время t на ловушке радиуса ξ, первоначально удаленной от нее на расстояние $r > \xi$:

$$q(r,\xi;t) = \frac{\xi}{r}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{r-\xi}{2\sqrt{Dt}}\right). \qquad (\text{П.2})$$

Для того чтобы найти $\langle v_\xi(W_t) v_{\xi'}(W_t)\rangle$, запишем, воспользовавшись определением (5),

$$\langle v_\xi(W_t) v_{\xi'}(W_t)\rangle =$$
$$= \int\limits_{r\ge\xi}\int\limits_{r'\ge\xi'} \langle I\left(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t)\right) I\left(\mathbf{r}'; \omega_{\xi'}(W_t)\right)\rangle\, d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \qquad (\text{П.3})$$

Величина $\langle I\left(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t)\right) I\left(\mathbf{r}'; \omega_{\xi'}(W_t)\right)\rangle$ есть доля траекторий, стартующих из начала координат и посетивших за время t хотя бы один раз как ξ-окрестность точки $\mathbf{r}$, так и ξ'-окрестность точки $\mathbf{r}'$. Легко видеть, что она равна

$$\langle I\left(\mathbf{r}; \omega_\xi(W_t)\right) I\left(\mathbf{r}'; \omega_{\xi'}(W_t)\right)\rangle =$$
$$= q(r,\xi;t) + q(r',\xi';t) - q(\mathbf{r},\xi;\mathbf{r}',\xi';t), \qquad (\text{П.4})$$

где первые два слагаемых — вероятности гибели за время t частицы, стартующей из начала координат, на единственной ловушке, расположенной в точке $\mathbf{r}$ (радиуса ξ) или в точке $\mathbf{r}'$ (радиуса ξ'), а третье — вероятность гибели частицы при наличии двух указанных выше ловушек.

Вероятность гибели частицы на единственной ловушке известна (см. (П.2)). Рассчитать эту величину в ситуации с двумя ловушками при их произвольном расположения не удается. Нам требуется, однако, не сама эта вероятность, а интеграл от нее по различным конфигурациям ловушек. На временах

$$t \gg (\xi+\xi')^2/D$$

основной вклад в этот интеграл вносят конфигурации, в которых ловушки достаточно сильно удалены друг от друга,

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \gg \xi + \xi'.$$

В таких конфигурациях вероятность гибели частицы можно найти приближенно, выразив ее через известные вероятности гибели в ситуации с одной ловушкой.

Для этого представим вероятность $q(\mathbf{r},\xi;\mathbf{r}',\xi';t)$ в виде суммы условных вероятностей:

$$q(\mathbf{r},\xi;\mathbf{r}',\xi';t) = q(\mathbf{r},\xi;t|\mathbf{r}',\xi') + q(\mathbf{r}',\xi';t|\mathbf{r},\xi), \qquad (\text{П.5})$$

где $q(\mathbf{r},\xi;t|\mathbf{r}',\xi')$ — вероятность гибели частицы за время t на ловушке радиуса ξ, расположенной в точке $\mathbf{r}$, при условии, что имеется еще одна ловушка радиуса ξ', расположенная в точке $\mathbf{r}'$, а $q(\mathbf{r}',\xi';t|\mathbf{r},\xi)$ определяется аналогично. Эти условные вероятности удовлетворяют (приближенно) следующей системе интегральных уравнений:

$$\begin{gathered} q(\mathbf{r},\xi;t)-q(\mathbf{r},\xi;t|\mathbf{r}',\xi')\approx \\ \approx \int_0^t \frac{\partial q(\mathbf{r}',\xi';t'|\mathbf{r},\xi)}{\partial t'} q(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|,\xi;t-t')\,dt', \\ q(\mathbf{r}',\xi';t)-q(\mathbf{r}',\xi';t|\mathbf{r},\xi)\approx \\ \approx \int_0^t \frac{\partial q(\mathbf{r},\xi;t'|\mathbf{r}',\xi')}{\partial t'} q(|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|,\xi';t-t')\,dt'. \end{gathered} \tag{П.6}$$

Приближение здесь состоит в том, что точку старта частицы, приходящей в момент времени t' в ξ (ξ')-окрестность точки $\mathbf{r}$ ($\mathbf{r}'$), мы помещаем в саму точку $\mathbf{r}$ ($\mathbf{r}'$).

Воспользовавшись преобразованием Лапласа

$$\mathcal{L}\{f(t)\}=\int_0^\infty f(t)\exp(-st)\,dt,$$

легко найти решение системы уравнений (П.6) и лаплас-образы величин $q(\mathbf{r},\xi;\mathbf{r}',\xi';t)$ (П.5) и $\langle I(\mathbf{r};\omega_\xi(W_t))\,I(\mathbf{r}';\omega_{\xi'}(W_t))\rangle$ (П.4). Считая, что полученные формулы справедливы не только для далеко отстоящих ловушек, но и для всех конфигураций, удовлетворяющих условию

$$|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|>\xi+\xi'$$

(это приводит к ошибке, не превышающей точность данного расчета), и учитывая, что

$$\mathcal{L}\{q(r,\xi;t)\}=s^{-1}(\xi/r)\exp\left[-\sqrt{s(r-\xi)^2/D}\,\right],$$

получим после несложных преобразований, что

$$\begin{gathered} \mathcal{L}\{\langle v_\xi(W_t)v_{\xi'}(W_t)\rangle\}\approx \\ \approx 4\pi\xi\xi'\,[\mathcal{L}\{\langle v_\xi(W_t)\rangle\}J(\xi;s)+ \\ +\mathcal{L}\{\langle v_{\xi'}(W_t)\rangle\}J(\xi';s)], \end{gathered} \tag{П.7}$$

где

$$\begin{gathered} \mathcal{L}\{\langle v_z(W_t)\rangle\}=(4\pi Dz/s^2)\left(1+\sqrt{sz^2/D}\,\right), \\ J(z;s)= \\ \int_{\xi+\xi'}^\infty \frac{\exp\left[-\sqrt{s/D}\,(2R-\xi-\xi')\right]}{1-(\xi\xi'/R^2)\exp\left[-\sqrt{s/D}\,(2R-\xi-\xi')\right]}\times \\ \times\left\{\frac{R}{z}\exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}\,(R-z)\right]-1\right\}dR. \end{gathered} \tag{П.8}$$

Разлагая (П.7) по малым s, находим главные члены асимптотики больших времен $\langle v_\xi(W_t)v_{\xi'}(W_t)\rangle$, отбрасывая линейные и более высокого порядка по времени члены. Их подстановка в (П.1) приводит к формуле (23) основного текста статьи. Оценка точности данного расчета показывает, что ошибка, возникающая при использовании указанных выше приближений, не превышает величины порядка $b_{max}^4 Dt$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).
2. А. А. Овчинников, С. Ф. Тимашев, А. А. Белый, *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*, Химия, Москва (1986).
3. A. Szabo, J. Phys. Chem. **93**, 6929 (1989).
4. J. A. McCammon and S. C. Harvey, *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1987).
5. А. С. Михайлов, И. В. Упоров, УФН **144**, 79 (1984).
6. F. den Hollander and G. H. Weiss, in *Contemporary Problems in Statistical Physics*, ed. by G. H. Weiss, SIAM, Philadelphia (1994), p. 147.
7. M. von Smoluchowski, Physik. Zeit. **17**, 557, 585 (1916) [Перевод: А. Эйнштейн, М. Смолуховский, *Броуновское движение*, ОНТИ, Москва (1936), с. 332].
8. E. Kotomin and V. Kuzovkov, *Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions*, Elsevier, Amsterdam (1996).
9. A. S. Sznitman, *Brownian Motion, Obstacles and Random Media*, Springer, Berlin (1998).
10. Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс, ЖЭТФ **65**, 1939 (1973).

11. А. М. Бережковский, Ю. А. Махновский, Р. А. Сурис, Хим. физика **8**, 833 (1989); A. M. Berezhkovskii, Yu. A. Makhnovskii, and R. A. Suris, Chem. Phys. **137**, 41 (1989); J. Stat. Phys. **65**, 1025 (1991).

12. M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, Comm. Pure Appl. Math. **28**, 525 (1975).

13. A. A. Ovchinnikov and Ya. B. Zeldovich, Chem. Phys. **28**, 215 (1978).

14. P. Grassberger and I. D. Procaccia, J. Chem. Phys. **77**, 6281 (1982).

15. И. М. Лифшиц, УФН **83**, 617 (1964).

16. P. M. Richards, J. Chem. Phys. **85**, 3520 (1986).

17. C. A. Miller and S. Torquato, Phys. Rev. B **40**, 7101 (1989).

18. L. Zheng and Y. C. Chiew, J. Chem. Phys. **93**, 2658 (1990).

19. J. A. Given, J. Blawzdzievicz, and G. Stell, J. Chem. Phys. **93**, 8156 (1990).

20. Yu. A. Makhnovskii, D.-Y. Yang, A. M. Berezhkovskii, S.-Y. Sheu, and S. H. Lin, Phys. Rev. E **58**, 4340 (1998); A. M. Berezhkovskii, Yu. A. Makhnovskii, L. V. Bogachev, and S. A. Molchanov, Phys. Rev. E **47**, 4564 (1993).

21. Yu. A. Makhnovskii, M. E. Maslova, and A. M. Berezhkovskii, J. Chem. Phys. **108**, 6431 (1998).

22. M. A. Leontovitsch and A. N. Kolmogorov, Phys. Z. Sowjet. **4**, 1 (1933) [Перевод: М. А. Леонтович, *Теоретическая физика*, Наука, Москва (1985), с. 134; А. Н. Колмогоров *Теория вероятностей и математическая статистика*, Наука, Москва (1986), с. 124].

23. M. Kac, Rocky Mountain J. Math. **4**, 511 (1974).

24. В. Феллер, *Введение в теорию вероятностей и ее приложения*, т. 2, Мир, Москва (1984).

25. A. M. Berezhkovskii, Yu. A. Makhnovskii, and R. A. Suris, J. Stat. Phys. **57**, 333 (1989).

26. М. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).

27. K. Mattern and B. U. Felderhof, Physica A **135**, 505 (1986).