ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2000, том 19, № 4, с. 88–91

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ ГРУППИРОВКИ ЛОВУШЕК НА ФЛУКТУАЦИОННОЕ ЗАМЕДЛЕНИЕ ГИБЕЛИ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ

© 2000 г. Ю. А. Махновский, А. М. Бережковский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 02.08.1999

Обсуждается кинетика гибели броуновских частиц на ловушках, сгруппированных в кластеры. Показано, что группировка ловушек может существенно усилить эффект флуктуационного замедления кинетики процесса, обусловленный выживанием частиц в больших флуктуационных полостях, свободных от ловушек.

Изучение кинетики ряда физических, химических и биологических процессов приводит к задаче о выживании броуновской частицы в среде со случайно расположенными ловушками [1]. Эта задача хорошо известна в теории случайных сред и по своей математической постановке близка к ряду других проблем теории, имеющих фундаментальное значение для описания процессов переноса в неупорядоченных системах [2]. Один из наиболее интересных результатов, полученных в последние годы, связан с осознанием того, что гибель частиц на заключительной стадии процесса происходит значительно медленнее, чем в его начале [3–6]. Это так называемое флуктуационное замедление имеет место, поскольку на больших временах кинетика процесса определяется выживанием частиц, изначально оказавшихся и проводящих все время во флуктуационных полостях, не содержащих ловушек. В простейшей модели *некоррелированных* ловушек, согласно оценкам [5], доля частиц, гибнущих во флуктуационном режиме, столь мала, что возможность его наблюдения в реальном или компьютерном эксперименте представляется проблематичной.

Как будет продемонстрировано ниже, совершенно иная ситуация возникает, если положения ловушек *скоррелированы*. Для этого мы рассмотрим как проявляется флуктуационное замедление в случае, когда ловушки сгруппированы в *кластеры*. Проведенный анализ показывает, что корреляции в расположении ловушек могут привести к значительному увеличению доли частиц, гибнущих во флуктуационном режиме. Более того, мы укажем условия, при которых эта доля становится порядка единицы.

1. Вначале напомним известные результаты для традиционной модели и введем полезные для дальнейшего обозначения. Предполагается, что ловушки распределены в пространстве согласно закону Пуассона и представляют собой одинаковые, идеально поглощающие сферы, объемная доля ϕ которых мала, $\phi \sim cb^3 \ll 1$, где c и b – концентрация и радиус ловушек, соответственно. Согласно Смолуховскому [7], вероятность выживания броуновской частицы P_{nc} среди таких некоррелированных ловушек затухает со временем по экспоненциальному закону

$$P_{nc}(t) = \exp(-ck_Dt) = \exp(-t/T), \qquad (1)$$

где $k_D = 4\pi bD$ – константа скорости Смолуховского, D и $T = (4\pi bcD)^{-1}$ – коэффициент диффузии и характерное время жизни частицы, соответственно. Подход Смолуховского основан на использовании приближения среднего поля, которое игнорирует взаимное влияние ловушек на гибель частицы. На больших временах такой подход непригоден. Асимптотика $t \longrightarrow \infty$ точного решения задачи

$$-\ln P_{nc}(t) \propto (c^{2/3}Dt)^{3/5} \qquad (2)$$

была получена в работах [3–6] методом, аналогичным тому, который был предложен Лифшицем [8] для вычисления хвоста плотности состояний квантовой частицы в поле случайно расположенных рассеивателей. Флуктуационное замедление, описываемое зависимостью (2), имеет место лишь на очень больших временах, $t \gg t^*_{nc}$, где $t^*_{nc} \sim \phi^{-1/2}T$ – условная граница между обычными и асимптотически большими временами, определяемая как момент времени, когда вероятности (1) и (2) равны друг другу. Таким образом, в случае некоррелированных ловушек доля частиц $\varepsilon_{nc} = P_{nc}(t^*_{nc})$, гибнущих по неэкспоненциальному закону (2), ничтожно мала,

$$-\ln\varepsilon_{nc} \sim \phi^{-1/2}, \qquad (3)$$

и гибель подавляющего большинства частиц описывается формулой Смолуховского (1).

2. Модель сгруппированных ловушек, предложенная в работе [9], представляет интерес для объяснения кинетики реакций в полимерных системах и радиационно облученных материалах. Ее особенность в том, что каждая ловушка приписана к одному (и только к одному) сферическому кластеру радиуса R. Сами кластеры расположены в пространстве некоррелированно и устроены одинаковым образом, каждый из них состоит из n ловушек, равномерно распределенных по его объему. Концентрация кластеров c_{cl} связана с концентрацией ловушек соотношением $c = nc_{cl}$. В частных случаях, когда $n = 1$ или $R/b \longrightarrow \infty$, данная модель сводится к модели некоррелированных ловушек, и кинетика описывается известными формулами (1) и (2). В общем случае вероятность выживания частицы $P(t)$ зависит от безразмерных параметров R/b и n.

На больших временах поведение $P(t)$ известно [9–11]:

$$-\ln P(t) \propto (c_{cl}^{2/3} Dt)^{3/5}. \qquad (4)$$

Как и аналогичная зависимость (2), зависимость (4) отражает аномальное выживание частиц в полостях флуктуационного происхождения, свободных от кластеров, а следовательно, и от ловушек. При этом кинетика контролируется концентрацией кластеров, а не ловушек, и потому процесс протекает гораздо медленнее, чем это предсказывает формула (2), в соответствии с общим утверждением о том, что группировка ловушек всегда приводит к замедлению реакции, $P(t) > P_{nc}(t)$ [9, 10].

Нас интересует доля частиц ε, гибель которых описывается формулой (4). Для оценки ε требуется найти поведение $P(t)$ в начальной стадии процесса. Это удается сделать благодаря подходу, предложенному в недавней работе [12]. Этот подход основан на двух приближениях. Считается, что поглощение частиц ловушками, относящимися к различным кластерам, происходит независимо, т.е. используется приближение среднего поля, подобное тому, которое применил Смолуховский в случае некоррелированных ловушек. Это сводит задачу к вычислению вероятности гибели частицы при наличии всего одного кластера, усредненной по конфигурациям ловушек внутри кластера. Для нахождения последней кластер заменяется сферической областью радиуса R, каждая точка которой поглощает частицу с одной и той же скоростью τ^{-1} (приближение эффективной среды). При оценке τ используется известный результат [7], согласно которому в неограниченной среде, содержащей некоррелированные ловушки, характерное время жизни частицы равно $T = (ck_D)^{-1}$. Применяя его к случаю некоррелированных ловушек в кластере, концентрация которых равна $c_{in} = 3n/4\pi R^3$, величине τ присваиваем значение $\tau = R^3/3nbD$. Эта интуитивно правдоподобная оценка подтверждается результатами статистического моделирования [13].

Описанный выше подход позволяет аналитически проанализировать кинетику начальной стадии процесса при произвольных R/b и n [12]. Здесь мы ограничимся рассмотрением неперекрывающихся кластеров, предполагая их объемную долю Φ малой,

$$\Phi \sim c_{cl}R^3 \sim \frac{\phi}{n}\left(\frac{R}{b}\right)^3 \ll 1, \qquad (5)$$

когда кластеризация ловушек и флуктуационные эффекты выражены наиболее ярко.

В этом случае, как и в случае некоррелированных ловушек, зависящая от времени константа скорости $k(t)$ достигает своего предельного значения $k(\infty)$ за время (порядка $\tau_D = R^2/D$), малое по сравнению с характерным временем изменения концентрации частиц, и вероятность выживания экспоненциально затухает со временем:

$$P(t) = \exp(-ck_\alpha t). \qquad (6)$$

Константа скорости $k_\alpha \equiv k(\infty)$ может быть представлена в виде

$$k_\alpha = k_D\frac{3}{\alpha}\left(1 - \frac{\tanh\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha}}\right), \qquad (7)$$

где $\alpha = 3nb/R$ – отношение двух характерных временны́х масштабов задачи: времени диффузионного прохождения частицы сквозь кластер, τ_D, и времени жизни частицы в кластере, τ. Величина α характеризует способность кластера поглотить попавшую в него частицу. Если $\alpha \ll 1$, то прохождение кластера малоопасно для частицы. В случае таких *прозрачных* кластеров $k_\alpha \approx k_D$ и $P(t) \approx P_{nc}(t)$, т.е. кластеризация ловушек проявляет себя в кинетике лишь на заключительной стадии процесса. Если же значение α велико, $\alpha \gg 1$, то частица, вошедшая в кластер, почти наверняка в нем погибнет. Будем называть такие кластеры *поглощающими*. В случае поглощающих кластеров корреляции между ловушками модифицируют кинетику с самого начала процесса.

3. Среднеполевое описание кинетики оправдано в начальной стадии процесса, когда значения $P(t)$, рассчитанные по формуле (6), значительно превышают те, которые следуют из выражения (4), оценивающего вероятность выживания снизу на конечных временах. Аналогично тому, как это сделано в случае некоррелированных ловушек, определим момент времени $t^* \sim t^*_{nc}(k_D/k_\alpha)^{5/2}n^{-1}$, когда вероятность выживания (4) и (6) равны между собой. При $t \ll t^*$ вероятность выживания затухает по экспоненциальному закону (6), а при $t \gg t^*$ – по более медленному закону (4), отражающему эффект флуктуационного замедления. Отметим, что для неперекрывающихся кластеров $t^* \gg \tau_D$. Оценивая долю частиц $\varepsilon = P(t^*)$, гибель которых описывается неэкспоненциальной кинетикой (4), получим

$$\ln\varepsilon \sim \frac{b}{R}\sqrt{\alpha}\left(1 - \frac{\tanh\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha}}\right)^{-3/2}\ln\varepsilon_{nc}. \qquad (8)$$

Воспользовавшись этим выражением, обсудим влияние группировки ловушек на флуктуационное замедление гибели частиц. Это удобно сделать, проследив, как изменяется величина ε с ростом n при фиксированном значении R/b. Неперекрывающиеся кластеры большого размера,

$$R/b > \phi^{-1/2}, \qquad (9)$$

могут быть только поглощающими. Действительно, в силу условия (5) число ловушек в таких кластерах должно быть достаточно велико, $n > \phi(R/b)^3$, так что при этом всегда $\alpha \gg 1$. Поскольку поглощающие кластеры сами играют роль совершенных ловушек (расположенных некоррелированно), оценка ε, которая получается из (8), прямо следует из аналогичной оценки (3) в результате замены объемной доли ловушек ϕ на объемную долю кластеров Φ

$$\ln\varepsilon \sim (-\Phi^{-1/2}) \sim (nb^3/R^3)^{1/2}\ln\varepsilon_{nc}. \qquad (10)$$

Если объемная доля ловушек в кластере велика, $n(b/R)^3 > 1$, то $\phi > \Phi$ и, следовательно, кластеризация ловушек сопровождается уменьшением доли частиц, гибель которых описывается зависимостью (4), $\varepsilon < \varepsilon_{nc}$. Более интересен случай, когда $n(b/R)^3 < 1$, который имеет место, например, если группировка ловушек обусловлена их прикреплением к звеньям полимерных цепей [14]. Отметим, что кластеры являются поглощающими, хотя бóльшая часть их объема свободна от ловушек. В этом случае объемная доля кластеров Φ оказывается больше, чем исходная объемная доля ловушек ϕ, и кластеризация ловушек приводит к увеличению доли частиц, гибнущих во флуктуационном режиме, $\varepsilon > \varepsilon_{nc}$, что и наблюдалось в [14]. Наибольший эффект достигается, когда параметры кластеров находятся вблизи кривой $\Phi = 1$ в плоскости $(R/b, n)$. В случае таких почти перекрывающихся поглощающих кластеров величина ε становится порядка единицы.

Если размер кластеров R/b умеренно велик,

$$\phi^{-1/2} > R/b \gg 1, \qquad (11)$$

то при сравнительно малых n, $n < R/b$, кластеры прозрачны, и, как следует из (8),

$$\ln\varepsilon/\ln\varepsilon_{nc} \sim n^{-1}. \qquad (12)$$

Мы видим, что доля частиц ε, гибнущих на заключительной стадии процесса, больше, чем в случае некоррелированных ловушек, и растет с увеличением n. Это объясняется тем, что в случае прозрачных кластеров корреляции в распределении ловушек проявляются в кинетике лишь на больших временах, поскольку частицы "ощущают" их только благодаря повышению вероятности образования больших полостей, свободных от ловушек. В результате с ростом n изменение поведения вероятности выживания наступает раньше, а величина ε становится больше. Если же n велико, $n > R/b$, то мы имеем дело с поглощающими кластерами и, как видно из (10), ε монотонно падает с ростом n, поскольку его увеличение сопровождается уменьшением объемной доли кластеров Φ.

Таким образом, в случае умеренно больших кластеров, когда R/b удовлетворяет условию (11), зависимость $\varepsilon(n)$ имеет немонотонный характер (в отличие от того, что мы видели в случае больших кластеров): с ростом n величина ε вначале растет, а затем падает. Легко показать, что максимум $\varepsilon(n)$ расположен в области перехода от прозрачных кластеров к поглощающим, $n \sim R/b$ ($\alpha \sim 1$). Величина этого максимума ε_m определяется соотношением $\ln\varepsilon_m/\ln\varepsilon_{nc} \sim b/R$. С увеличением размера кластеров величина ε_m растет и при R/b, близких к $\phi^{-1/2}$ (что отвечает в данной ситуации порогу перекрывания кластеров), становится порядка единицы.

В результате, обсудив кинетику гибели броуновских частиц на ловушках, сгруппированных в кластеры, мы показали, что благодаря корреляциям в расположении ловушек доля частиц, гибнущих во флуктуационном режиме, может быть значительно увеличена. Эффект выражен наиболее ярко вдоль границы, разделяющей перекрывающиеся и неперекрывающиеся поглощающие кластеры, когда эта доля становится порядка единицы.

Авторы признательны В.Ю. Зицерману за полезное обсуждение и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 97-03-33683а). Работа первого из авторов (Ю.А.М.) была также поддержана грантом РФФИ № 99-01-00298а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
2. *Михайлов А.С., Упоров И.В.* // УФН. 1984. Т. 144. № 1. С. 79.
3. *Балагуров Б.Я., Вакс В.Г.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 5. С. 1939.
4. *Donsker M.D., Varadhan S.R.S.* // Comm. Pure Appl. Math. 1975. V. 28. № 4. P. 525.
5. *Ovchinnikov A.A., Zeldovich Ya.B.* // Chem. Phys. 1978. V. 28. № 1/2. P. 215.

6. *Grassberger P., Procaccia I.D.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6281.
7. *von Smoluchowski M.* // Phys. Z. 1916. B. 17. P. 557, 585. Перевод: Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. М.: ОНТИ, 1936. С. 332.
8. *Лифшиц И.М.* // УФН. 1964. Т. 83. № 3. С. 617.
9. *Berezhkovskii A.M., Makhnovskii Yu.A., Bogachev L.V., Molchanov S.A.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 6. P. 4564.
10. *Маховский Ю.А., Богачев Л.В., Бережковский А.М.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 5. С. 114.
11. *Богачев Л.В., Махновский Ю.А.* // Докл. АН. 1995. Т. 340. № 3. С. 300.
12. *Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Yang D.-Y., Sheu S.-Y., Lin S.H.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 2. P. 711.
13. *Makhnovskii Yu.A., Yang D.-Y., Berezhkovskii A.M., Sheu S.-Y., Lin S.H.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 4. P. 4340.
14. *Oshanin G., Moreau M., Burlatsky S.* // Adv. Coll. Interface Sci. 1994. V. 49. P. 1.