

АНИЗОТРОПНАЯ ДИФФУЗИЯ В СРЕДАХ С ПОГЛОЩАЮЩИМИ ЛОВУШКАМИ. ПРИЛОЖЕНИЕ К ТЕОРЕМЕ КЕЛЛЕРА – ДЫХНЕ

*В. Е. Архинчев**

*Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, Россия*

*ФГБНУ Бурятский НИИСХ ФАНО России
670045, Улан-Удэ, Россия*

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.

Исследована анизотропная диффузия в многомерных средах с поглощающими ловушками. Показано, что на достаточно больших временах диффузионные асимптотики вероятности выживания определяются новым эффективным коэффициентом диффузии. Получены точные выражения для эффективного коэффициента диффузии, обобщающие известные двумерные результаты Дыхне–Келлера на трехмерный случай. Другими словами, с использованием диффузионного динамического подхода получено обобщение теоремы Келлера–Дыхне на трехмерный случай.

DOI: 10.7868/S0044451017110128

1. Проблема диффузии частиц в средах с поглощающими ловушками изучалась во многих работах [1–3]. Эта проблема тесно связана с проблемой плотности состояний в неупорядоченных средах [4] и другими проблемами, в частности, особенностями в транспорте частиц [5].

В работе [6] подробно исследовался случай захвата на поглощающие ловушки случайно распределенных в изотропном пространстве диффундирующих частиц. Было показано, что вероятность выживания частиц определяется существованием достаточно больших областей, свободных от ловушек. Другими словами, на больших временах $t \gg t_c$ (где $t_c = 1/Dc_d^{2/d}$ — время диффузии частиц на расстояние, равное среднему расстоянию между ловушками, D — коэффициент диффузии, c_d — концентрация ловушек в многомерном случае, d — размерность пространства) вероятность выживания частиц определяется флуктуациями плотности поглощающих ловушек и носит экспоненциальный характер:

$$W(t; c) \propto W_0 \exp\left(-3\pi^{1/2}(Dtc^{2/d})^{d/(d+2)}/2\right). \quad (1)$$

В настоящей работе исследована анизотропная диффузия с различными коэффициентами диффузии D_i ($i = 1, 2, 3$) по разным направлениям. Показано, что временные асимптотики вероятности выживания частиц в среде с ловушками сохраняют функциональные зависимости (1) с новым эффективным коэффициентом диффузии, поскольку после усреднения по случайному расположению поглощающих ловушек среда становится в среднем изотропной. Получены точные выражения для эффективного коэффициента диффузии D_{eff} , описывающие эти асимптотики. В двумерном случае он равен

$$D_{eff} = \sqrt{D_1 D_2}. \quad (2)$$

В силу соотношения Эйнштейна как частного случая флуктуационно-диссипационной теоремы формула (2) описывает и эффективную проводимость. Ранее аналогичное выражение было получено для эффективной проводимости в двумерном случае в работах Келлера [7] и Дыхне [8, 9]. Отметим, что для доказательства формулы вида (2) Дыхне был развит оригинальный метод, основанный на симметрии двумерных уравнений относительно преобразований поворота.

Получено обобщение результата (2) на случай трехмерной диффузии с двумя различными коэф-

* E-mail: varkhin@mail.ru

фициентами и показано, что в этом случае эффективный коэффициент равен

$$D_{eff} = (D_1^2 D_2)^{1/3} = D_1^{2/3} D_2^{1/3}. \quad (3)$$

Для случая диффузии в анизотропной трехмерной среде с тремя различными коэффициентами диффузии показано, что эффективный коэффициент определяется как среднее геометрическое от локальных коэффициентов диффузии:

$$D_{eff} = (D_1 D_2 D_3)^{1/3}. \quad (4)$$

2. Кратко напомним основные рассуждения по проблеме диффузии в средах с ловушками, приводящие к результату (1) в одномерном случае. Согласно работам [6, 10–12] строится решение стандартного уравнения диффузии

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$W(x, 0) = \frac{1 - c}{L}, \quad W(x_i, t) = 0, \quad W(x_{i+1}, t) = 0. \quad (6)$$

Здесь L — длина цепочки, x_i, x_{i+1} — координаты поглощающих ловушек. Решение имеет вид

$$W(x, t) = \frac{4}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-Dk_n^2 t) \frac{\sin(k_n(x - x_i))}{k_n l_i}. \quad (7)$$

Здесь $k_n = (2n + 1)\pi/l_i$, где $l_i = |x_i - x_{i+1}|$.

Искомая величина — вероятность выживания $\bar{W}(t)$ частиц в среде с поглощающими ловушками — равна среднему значению

$$\bar{W}(t) = \sum_i \bar{W}_i = \sum_{x_i}^{x_{i+1}} \int W(x, t) dx. \quad (8)$$

Для случайного одномерного пуассоновского распределения ловушек $f(l) = c \exp(-cl)$, где $c = N/l$, а l — расстояние между ловушками, для изотропного случая получим

$$W(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\left(-D \frac{\pi^2(2n+1)^2}{l^2} t - cl\right) dl. \quad (9)$$

Соответственно, методом перевала устанавливается асимптотическое поведение (1). Аналогичным образом получается результат (1) и в многомерном изотропном случае с соответствующим многомерным распределением Пуассона.

3. Рассмотрим двумерный случай. Решение имеет вид, аналогичный (7):

$$W(x, y, t) = W(x, t)W(y, t) = \frac{16}{S} \times \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-D_1 t \frac{\pi^2(2m+1)^2}{L_1^2} - D_2 t \frac{\pi^2(2n+1)^2}{L_2^2}\right) \times \frac{\sin\left(k_m^{(x)}(x - x_i)\right)}{k_m^{(x)} l_i^x} \frac{\sin\left(k_n^{(y)}(y - y_i)\right)}{k_n^{(y)} l_i^y}, \quad (10)$$

$$k_m = \frac{(2m + 1)\pi}{l_i^x}, \quad l_i^x = |x_i - x_{i+1}|,$$

$$k_n = \frac{(2n + 1)\pi}{l_i^y}, \quad l_i^y = |y_i - y_{i+1}|.$$

Будем описывать случайное распределение поглощающих ловушек двумерным распределением Пуассона

$$P_d = \exp(-c_2 S), \quad (11)$$

где $S = L_1 L_2$ — площадь; L_1, L_2 — характерные размеры области, по которой случайно распределены поглощающие ловушки, c_2 — двумерная плотность поглощающих ловушек. Другими словами, исследуется модель с распределением поглощающих ловушек по прямоугольной площади. Строго говоря, такой подход соответствует двумерной модели Дыхне — трехмерной среде с двумерной зависимостью, однако можно предположить, что качественно те же результаты сохраняются и в случае распределения точечных примесей вдоль границ. В этом случае функция плотности диффундирующих частиц будет также убывать на масштабах порядка среднего расстояния между примесями, что много меньше макроскопических размеров, поэтому качественные особенности экспоненциального убывания вероятности выживания диффундирующих частиц должны сохраниться. Отметим, что в силу случайного расположения ловушек размеры прямоугольника также являются случайными величинами.

Соответственно, в двумерном анизотропном случае асимптотический вид решения определяется следующим выражением:

$$\bar{W}(t) \approx \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \iint \exp\left(-D_1 t \frac{\pi^2(2m+1)^2}{L_1^2} - D_2 t \frac{\pi^2(2n+1)^2}{L_2^2} - c_2 L_1 L_2\right) dL_1 dL_2. \quad (12)$$

Таким образом, оставив основной вклад в сумму $n = m = 1$ и вычислив интеграл методом перевала, получим искомое выражение для вероятности выживания частиц в двумерном случае:

$$W(t; c) \propto W_0 \exp\left(-C_2 \sqrt{D_{eff} t c_2}\right), \quad (13)$$

где C_2 — численный коэффициент. Таким образом, временная асимптотика вероятности выживания частиц сохраняет свою функциональную зависимость, но при этом появляется новый эффективный коэффициент диффузии $D_{eff} = \sqrt{D_1 D_2}$. Как отмечалось выше, впервые аналогичное выражение было получено для эффективной проводимости двухфазных и поликристаллических двумерных сред в работах Дыхне и Келлера [7, 8].

Полученный метод позволяет получить обобщенные теоремы Дыхне–Келлера на трехмерный случай. В трехмерном случае решение также строится из одномерных решений:

$$\begin{aligned} W(x, y, t) = W(x, t)W(y, t)W(z, t) = \frac{64}{V} \times \\ \times \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-D_1 t \frac{\pi^2(2j+1)^2}{L_1^2} - \right. \\ \left. - D_2 t \frac{\pi^2(2m+1)^2}{L_2^2} - D_3 t \frac{\pi^2(2n+1)^2}{L_3^2}\right) \times \\ \times \frac{\sin\left(k_j^{(x)}(x-x_i)\right)}{k_j^{(x)} l_i^x} \frac{\sin\left(k_m^{(y)}(y-y_i)\right)}{k_m^{(y)} l_i^y} \times \\ \times \frac{\sin\left(k_n^{(z)}(z-z_i)\right)}{k_n^{(z)} l_i^z}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$k_j = \frac{(2j+1)\pi}{l_i^x}, \quad l_i^x = |x_i - x_{i+1}|,$$

$$k_m = \frac{(2m+1)\pi}{l_i^y}, \quad l_i^y = |y_i - y_{i+1}|,$$

$$k_n = \frac{(2n+1)\pi}{l_i^z}, \quad l_i^z = |z_i - z_{i+1}|.$$

Будем описывать случайное распределение поглощающих ловушек трехмерным распределением Пуассона

$$P_d = \exp(-c_3 V), \quad (15)$$

где $V = L_1 L_2 L_3$ — объем, L_1, L_2, L_3 — характерные размеры трехмерной области, внутри которой случайно распределены поглощающие ловушки, c_3 — трехмерная плотность поглощающих ловушек. Как уже отмечалось выше, на наш взгляд, качественно те же результаты сохраняются и в случае распределения точечных примесей вдоль граничных плоскостей, поскольку функция плотности диффундирующих частиц в трехмерном случае также будет убывать на масштабах порядка среднего расстояния

между примесями, что много меньше макроскопических размеров. Следовательно, качественные особенности экспоненциального убывания вероятности выживания диффундирующих частиц должны сохраниться, что и является основным для получения результата. Отметим, что в силу случайного расположения ловушек размеры куба также являются случайными величинами. Соответственно в трехмерном анизотропном случае асимптотический вид решения определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \bar{W}(t) \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{D_1 t \pi^2}{L_1^2} - \frac{D_2 t \pi^2}{L_2^2} - \right. \\ \left. - \frac{D_3 t \pi^2}{L_3^2} - c_3 L_1 L_2 L_3\right) dL_1 dL_2 dL_3. \quad (16) \end{aligned}$$

После вычисления методом перевала получим

$$\bar{W}(t; c) \propto W_0 \exp\left(-C_3 \left(D_{eff} t c_3^{2/3}\right)^{3/5}\right). \quad (17)$$

Здесь C_3 — численный коэффициент. Необходимо подчеркнуть, что введенный эффективный коэффициент диффузии равен среднему геометрическому от коэффициентов диффузии:

$$D_{eff} = (D_1 D_2 D_3)^{1/3}. \quad (18)$$

Возникновение эффективного коэффициента в анизотропной проблеме случайных блужданий обусловлено тем, что после усреднения по всем возможным траекториям диффундирующих частиц «восстанавливается» изотропность пространства.

Обсудим полученные результаты. Как следует из выражения (18), эффективный коэффициент диффузии определяется симметричным образом всеми коэффициентами диффузии, описывающими анизотропные случайные блуждания. Это обусловлено тем, что в результате диффузии пространство заполняется равномерно, поэтому все направления равноправны.

В случае равенства двух коэффициентов диффузии $D_1 = D_2$ выражение перейдет в формулу (3): $D_{eff} = D_1^{2/3} D_2^{1/3}$. Ранее этот результат был также получен с помощью других соображений [13] с использованием изоморфизма между задачами в магнитном поле и задачами без магнитного поля [14–16].

Обращение в нуль одного из коэффициентов понижает размерность задачи и приводит к случайным блужданиям уже на плоскости. Поэтому эффективный трехмерный коэффициент диффузии также обращается в нуль, как и должно быть.

Качественную оценку выражения для эффективного коэффициента диффузии можно получить с помощью следующих рассуждений. Зафиксируем среднюю концентрацию примесей условием

$$c_3 L_1 L_2 L_3 = A, \quad (19)$$

где $A = \text{const}$.

Преобразуем выражение (19) к виду

$$c_3 \frac{L_1 L_2 L_3}{(D_1 D_2 D_3)^{1/2} t^{3/2}} (D_1 D_2 D_3)^{1/2} t^{3/2} = A. \quad (20)$$

Тогда за счет диффузии частицы равномерно распределяются по объему $L_1 L_2 L_3$ и в случае полного равномерного заполнения этот объем $L_1 L_2 L_3$ будет приблизительно равен среднему диффузионному смещению по каждому из направлений:

$$L_1 L_2 L_3 \propto \sqrt{D_1 t} \sqrt{D_2 t} \sqrt{D_3 t}. \quad (21)$$

Таким образом, выражение (19) можно преобразовать к виду

$$c_3 (D_1 D_2 D_3)^{1/2} t^{3/2} \propto A. \quad (22)$$

Следовательно, из выражения (22) получим, что диффузионное смещение на расстояние порядка расстояния между примесями будет определяться новым эффективным коэффициентом диффузии, выражение для которого было выше получено из решения модельной задачи:

$$R^2 \propto c_3^{-2/3} \propto D_{eff} t, \quad (23)$$

где эффективный коэффициент диффузии определяется полученным выше выражением $D_{eff} = (D_1 D_2 D_3)^{1/3}$.

Дополнительно коротко обсудим возможность применения полученных результатов. Одно из первых приложений – это разнообразные задачи физической и химической кинетики, к ним относятся химические реакции, контролируемые диффузией [17], а также задачи рекомбинации и аннигиляции диффундирующих частиц, как неподвижных, так и мобильных [18–21]. В последнее время аналогичные задачи появились и в физике конденсированного состояния — исследование фотопроводимости, для которых существенна проблема захвата на ловушки, так например, пленки полидиациллена представляют собой квазиодномерные полупроводники, при этом дефекты действуют как глубокие центры захвата для фотопроводимости. Предварительные измерения кинетики фотопроводимости на пленках PDA 10H, которые имеют относительно большую

концентрацию ловушки, могут быть описаны выше исследованными экспоненциальными законами в широком диапазоне. К этому же классу задач относятся переходные токи в полупроводниках, кинетика которых обусловлена захватом на ловушки [22–24].

Автор благодарен Г. И. Сурдутовичу, впервые введшему его в проблему проводимости неоднородных систем; существенное влияние оказали чрезвычайно интересные и продуктивные дискуссии с А. М. Дыхне.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
2. А. А. Овчинников, А. А. Белый, *Теоретическая и экспериментальная химия*, Т. 2 (1966), с. 405.
3. Г. В. Рязанов, *Теоретическая и математическая физика*, Т. 10, (1972), с. 271.
4. И. М. Лифшиц, *УФН* **83**, 617 (1964).
5. Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс, *ЖЭТФ* **65**, 1600 (1973).
6. Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс, *ЖЭТФ* **65**, 1939 (1973).
7. J. V. Keller, *J. Math. Phys.* **5**, 548 (1964).
8. А. М. Дыхне, *ЖЭТФ* **59**, 110 (1970).
9. А. М. Дыхне, *ЖЭТФ* **59**, 641 (1970).
10. M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, *Comm. Pure Appl. Math.* **28**, 525 (1975).
11. M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, *Comm. Pure Appl. Math.* **32**, 721 (1979).
12. P. Grassberger and I. Procaccia, *J. Chem. Phys.* **77**, 6281 (1982).
13. В. Е. Архинчеев, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 293 (1989).
14. Б. Я. Балагуров, *ЖЭТФ* **82**, 1333 (1982).
15. Б. Я. Балагуров, *ЖЭТФ* **85**, 568 (1983).
16. V. E. Arkhincheev, *Phys. Stat. Sol. B* **161**, 815 (1999).
17. M. V. Smoluchowski, *Phys. Z.* **17**, 557 (1916).
18. А. А. Овчиников and Ya. B. Zeldovich, *Chem. Phys.* **28**, 214 (1978).
19. D. Toussaint and F. Wilczek, *J. Chem. Phys.* **78**, 2642 (1983).

20. M. Bramson and J. L. Lebowitz, Phys. Rev. Lett. **61**, 2397 (1988); **62**, 694 (1989).
21. M. Bramson and J. L. Lebowitz, J. Stat. Phys. **62**, 297 (1991).
22. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных системах*, Изд-во МГУ, Москва (1984).
23. H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B **12**, 2445 (1975).
24. A. K. Johnser, *Universal Relaxation law?* Chelsea Dielectric Press, London (1996).