ISSN 2079-1704. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2016. Т. 7. № 2. С. 175-185

PACS: 05.40.Fb; 02.50.-r; 76.20.-q doi: 10.15407/hftp07.02.175

В.П. Шкилев, В.В. Лобанов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СУБДИФФУЗИОННОГО УРАВНЕНИЯ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ SPT ЭКСПЕРИМЕНТА

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

В рамках обобщенной модели многократного захвата выведены выражения для среднеквадратичного смещения частиц, усредненного по времени и по ансамблю. Полученные выражения могут использоваться для определения параметров субдиффузионного уравнения на основании данных SPT (single particle tracking) эксперимента.

Ключевые слова: *стационарная субдиффузия, нестационарная субдиффузия, модель многократного захвата, модель случайных барьеров, среднеквадратичное смещени*

ВВЕДЕНИЕ

Субдиффузия – случайные блуждания, характеризующиеся тем, что скорость роста среднеквадратичного смещения частиц с течением времени не остается постоянной, как у обычной диффузии, а монотонно уменьшается. Подобного рода замедляющаяся диффузия встречается в физике, химии, биологии, экологии и других областях [1–3]. Принято выделять два основных класса субдиффузионных процессов: стационарные и нестационарные [4, 5]. При стационарной субдиффузии подвижность частиц не изменяется. Замедление диффузии в этом случае является следствием отрицательных корреляций скорости, которые могут быть обусловлены либо наличием пространственных ограничений, либо взаимодействиями с окружающей средой. Нестационарная субдиффузия – результат снижения со временем подвижности частиц, которое объясняется наличием разного рода ловушек. В реальных неупорядоченных средах обычно имеются как пространственные ограничения, так и ловушки, поэтому субдиффузия, как правило, имеет смешанное происхождение.

Существуют разные физические механизмы, приводящие к замедлению диффузии. В данной работе рассматривается субдиффузия, обусловленная статическим беспорядком. В этом случае стационарная и нестационарная субдиффузия описываются одним и тем же уравнением

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^t \Theta(t-\tau)\rho(x,\tau)d\tau , \qquad (1)$$

где $\rho(x,t)$ – одноточечная функция распределения, т.е. плотность вероятности найти частицу в точке x в момент времени t; $\Theta(t)$ – функция памяти; a^2 – числовой параметр. Как следствие, в чистом диффузионном процессе различие между двумя видами субдиффузии на уровне одноточечной функции распределения не проявляется. Различие проявляется, если диффузия сопровождается другими физико-химическими процессами. Например, если имеется химическая реакция с изменяющейся в пространстве и времени константой скорости $k(x,t)$, то уравнение субдиффузии-реакции для стационарной субдиффузии имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial}{\partial x} \int_0^t \Theta(t-\tau) \exp\left(-\int_\tau^t k(x,y)dy\right) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x,\tau)d\tau - k(x,t)\rho(x,t), \qquad (2)$$

а в случае нестационарной субдиффузии:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^t \Theta(t-\tau) \exp\left(-\int_\tau^t k(x,y)dy \right) \rho(x,\tau)d\tau - k(x,t)\rho(x,t). \qquad (3)$$

В некоторых задачах эти два уравнения при одних и тех же функции памяти и константе скорости могут давать принципиально разные результаты [6]. В случае смешанной субдиффузии функция памяти представляется в виде свертки функций памяти, соответствующих разным составляющим:

$$\Theta(t) = \int_0^t \Psi(t-\tau)\Phi(\tau)d\tau, \qquad (4)$$

где $\Psi(t)$ – функция памяти, относящаяся к стационарной составляющей; $\Phi(t)$ – функция памяти, описывающая нестационарную составляющую. Уравнение субдиффузии-реакции при этом имеет вид

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -k(x,t)\rho(x,t) + \\ + a^2 \frac{\partial}{\partial x} \int_0^t \left[\Psi^*(x,t,\tau) \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\tau \Phi^*(x,\tau,\zeta)\rho(x,\zeta)d\zeta \right] d\tau, \qquad (5)$$

где

$$\Psi^*(x,t,\tau) = \Psi(t-\tau)\exp\left(-\int_\tau^t k(x,y)dy \right), \qquad (6)$$

$$\Phi^*(x,t,\tau) = \Phi(t-\tau)\exp\left(-\int_\tau^t k(x,y)dy \right). \qquad (7)$$

Для того чтобы иметь возможность моделировать процессы в конкретной неупорядоченной среде, необходимо знать, какой вклад в суммарную субдиффузию вносят стационарная и нестационарная составляющие, т.е. знать функции памяти $\Psi(t)$ и $\Phi(t)$. В данной работе предлагается для нахождения этих функций использовать данные SPT эксперимента. С этой целью в рамках обобщенной модели многократного захвата выводятся выражения для среднеквадратичного смещения частиц, усредненного по времени и по ансамблю. Аппроксимируя с помощью этих выражений экспериментальные данные, можно определить искомые функции памяти.

SPT эксперимент состоит в прослеживании траектории отдельной частицы. В изучаемую пробу вводят меченую частицу и следят за ней с помощью видеомикроскопа. Траекторию частицы $\boldsymbol{r}(t)$ записывают на протяжении времени, достаточного для того, чтобы иметь полную статистику пространственных перемещений. Полученная таким образом информация позволяет, в принципе, найти все корреляционные функции. В частности, может быть найдена такая легко физически интерпретируемая и достаточно устойчивая к экспериментальному шуму величина как среднеквадратичное смещение.

Среднеквадратичное смещение частиц, усредненное по времени и по ансамблю, определяется как

$$\overline{\langle \mathbf{r}^2 \rangle}(T,\Delta) = \frac{1}{T-\Delta} \int_0^{T-\Delta} \langle \mathbf{r}^2 \rangle (\Delta,\tau)d\tau, \qquad (8)$$

где

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle (\Delta,\tau) = \iint_{\Omega\Omega} P(\mathbf{r}_2, \tau+\Delta; \mathbf{r}_1, \tau)(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \; - \qquad (9)$$

среднеквадратичное смещение, усредненное по ансамблю с задержкой по времени τ (задержка по времени – время между началом эксперимента и моментом, с которого начинается вычисление среднеквадратичного смещения), $P(\mathbf{r}_2, \tau+\Delta; \mathbf{r}_1, \tau)$ – пропагатор, т.е. вероятность найти частицу в точке $\mathbf{r}_2$ в момент времени $\tau+\Delta$ при условии, что в момент времени τ она находилась в точке $\mathbf{r}_1$, Ω – доступная для частицы область пространства. SPT эксперимент позволяет определить среднеквадратичные смещения (8) и (9) зкспериментально. Основная сложность при их теоретическом определении заключается в вычислении пропагатора.

НЕОГРАНИЧЕННОЕ ПРОСТРАНСТВО

В данной работе выражения для среднеквадратичного смещения выводятся в рамках ранее предложенной в работах Ширмахера с соавторами модели, представляющей комбинацию модели случайных барьеров с моделью многократного захвата [7–9]. Эта модель описывает субдиффузию смешанного происхождения, поскольку из-за присутствия ловушек она учитывает снижение со временем подвижности частиц, а благодаря наличию барьеров разной высоты – корреляции между направлениями скачков.

В рассматриваемой модели субдиффузионный процесс на микроскопическом уровне описывается уравнениями [7–9]

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = -\sum_m W_{nm} P_n(t) + \sum_m W_{mn} P_m(t) - \kappa_n P_n(t) + \nu_n Q_n(t), \tag{10}$$

$$\frac{\partial Q_n(t)}{\partial t} = \kappa_n P_n(t) - \nu_n Q_n(t), \tag{11}$$

где P_n – вероятность того, что частица находится в транспортном состоянии n; Q_n – вероятность того, что частица находится в ловушке n; W_{nm} – скорость перехода частицы из транспортного состояния n в транспортное состояние m; κ_n и ν_n – скорости перехода частицы из n-го транспортного состояния в n-ю ловушку и обратно. В результате усреднения и перехода к континуальному пределу получаются следующие уравнения:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = a^2 \int_0^t \Psi(t-\tau) \nabla^2 \rho(\mathbf{r},\tau) d\tau - \sum_{i=1}^{N} \omega_i \rho(\mathbf{r},t) + \sum_{i=1}^{N} \nu_i \theta_i(\mathbf{r},t), \tag{12}$$

$$\frac{\partial \theta_i(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nu_i \theta_i(\mathbf{r},t) + \omega_i \rho(\mathbf{r},t), i = 1,2,\ldots,N. \tag{13}$$

Здесь $\rho(\mathbf{r},t)$ – вероятность того, что частица находится в момент времени t в точке $\mathbf{r}$ в транспортном состоянии; $\theta_i(\mathbf{r},t)$ – вероятность нахождения частицы в момент времени t в точке $\mathbf{r}$ в ловушке i-го типа; ω_i и ν_i – вероятности перехода из транспортного состояния в ловушки i-го типа и обратно соответственно; N – число типов ловушек; ∇^2 – дифференциальный оператор Лапласа; $\Psi(t)$ – функция памяти, которая в пространстве изображений Лапласа имеет вид

$$\Psi(s) = \Lambda(s\Sigma(s)), \tag{14}$$

где $\Lambda(s)$ – функция памяти, обусловленная барьерами;

$$\Sigma(s) = 1 + \sum_{i=1}^{N} \frac{\omega_i}{s+\nu_i}. \tag{15}$$

В пространстве изображений Лапласа – Фурье уравнения (12, 13) записываются в виде

$$s\rho(\mathbf{k},s) - \rho^0 = -a^2\mathbf{k}^2\Psi(s)\rho(\mathbf{k},s) - \sum_{i=1}^{N} \omega_i \rho(\mathbf{k},s) + \sum_{i=1}^{N} \nu_i \theta_i(\mathbf{k},s), \tag{16}$$

$$s\theta_i(\mathbf{k},s) - \theta_i^0 = -\nu_i \theta_i(\mathbf{k},t) + \omega_i \rho(\mathbf{k},t), i = 1,2,\ldots,N, \tag{17}$$

где ρ^0 и θ_i^0 – вероятности нахождения частицы в начальный момент времени в транспортном состоянии и в ловушке i-го типа соответственно. Предполагается, что в начальный момент времени частица находится в точке $\mathbf{r} = 0$. Отсюда следует, что суммарная вероятность $P = \rho + \sum_{i=1}^{N} \theta_i$ (пропагатор) удовлетворяет уравнению

$$sP(\mathbf{k},s) - 1 = -a^2\mathbf{k}^2 \frac{\Psi(s)}{\Sigma(s)} P(\mathbf{k},s) + a^2\mathbf{k}^2 \frac{\Psi(s)}{\Sigma(s)} \sum_{i=1}^{N} \frac{\theta_i^0}{s+\nu_i}. \tag{18}$$

Соответствующее выражение для среднеквадратичного смещения имеет вид (оно следует из соотношения $\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = -\left.\frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{k}^2}\right|_{\mathbf{k}=0}$)

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle(s) = 2da^2 \frac{\Psi(s)}{s^2\Sigma(s)} \left(1 - \sum_{i=1}^{N} \frac{s\theta_i^0}{s+\nu_i} \right). \tag{19}$$

Это выражение зависит от вероятностей θ_i^0. Чтобы получить зависимость от времени задержки, которая фигурирует в выражении (9), необходимо найти зависимость этих вероятностей от времени задержки.

В начальный момент времени вероятности θ_i^0 равны нулю, поскольку частица с вероятностью 1 находится в транспортном состоянии. Со временем частица может переходить из транспортного состояния в ловушки, следовательно, вероятности θ_i^0

будут возрастать. Вероятность перехода в ловушки не зависит от пространственного положения частицы, поэтому при нахождении зависимости вероятностей θ_i^0 от времени задержки можно исходные уравнения (12, 13) проинтегрировать по пространству:

$$\frac{\partial\rho(\tau)}{\partial\tau} = -\sum_{i=1}^{N}\omega_i\rho(\tau) + \sum_{i=1}^{N}\nu_i\theta_i(\tau), \qquad (20)$$

$$\frac{\partial\theta_i(\tau)}{\partial\tau} = -\nu_i\theta_i(\tau) + \omega_i\rho(\tau), i = 1,2,...,N. \qquad (21)$$

Решая эти уравнения, получаем в пространстве изображений Лапласа

$$\theta_i^0(u) = \frac{\omega_i}{u+\nu_i}\frac{1}{u\Sigma(u)}, \quad i = 1,2,...,N. \qquad (22)$$

Здесь переменная Лапласа, соответствующая времени задержки τ, обозначена через *u*. Совершая преобразование Лапласа над выражением (19) по переменной τ и подставляя в него выражение (22), находим

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle(u,s) = 2da^2\frac{\Psi(s)}{s^2\Sigma(s)}\left[\frac{1}{u} - \frac{1}{u\Sigma(u)}\sum_{i=1}^{N}\frac{s\omega_i}{(s+\nu_i)(u+\nu_i)}\right]. \qquad (23)$$

В результате преобразований будем иметь

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle(u,s) = 2da^2\frac{\Psi(s)}{s(u-s)}\left[\frac{1}{s\Sigma(s)} - \frac{1}{u\Sigma(u)}\right]. \qquad (24)$$

Совершая обратные преобразования Лапласа по *s* и по *u*, получаем выражение для среднеквадратичного смещения частиц, усредненного по ансамблю

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle(\tau,t) = \int_0^t f_1(t-t')f_2(\tau+t')dt', \qquad (25)$$

где $f_1(t)$ – оригинал функции $2da^2\frac{\Psi(s)}{s}$, $f_2(\tau)$ – оригинал функции $\frac{1}{u\Sigma(u)}$. После усреднения по τ выражение для среднеквадратичного смещения частиц, усредненного по времени и по ансамблю (здесь изменено обозначение переменной $t \to \Delta$) имеет вид

$$\overline{\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle}(T,\Delta) = \frac{1}{T-\Delta}\int_0^{T-\Delta}\left[\int_0^{\Delta} f_1(\Delta-t')f_2(\tau+t')dt'\right]d\tau. \qquad (26)$$

Если выполняется условие $\Delta << T$, то последнее выражение может быть упрощено в результате замен $T-\Delta \to T$ и $\tau+t' \to \tau$:

$$\overline{\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle}(T,\Delta) = \frac{1}{T}\int_0^T f_2(\tau)d\tau\int_0^{\Delta} f_1(t')dt'. \qquad (27)$$

ОГРАНИЧЕННАЯ ОБЛАСТЬ

В предыдущем разделе предполагалось, что рассматриваемая неупорядоченная среда заполняет все пространство. На практике же часто необходимо учитывать наличие границ. В данном разделе выражения для среднеквадратичного смещения выводятся для некоторых типов ограниченных областей с отражающими границами.

Вначале рассмотрим одномерный случай. Предположим, что частица совершает случайные блуждания на интервале *(–L<x<L)*. В начальный момент времени она помещается в транспортое состояние и в момент τ находится в точке x_0. Поскольку зависимость вероятностей θ_i^0 от времени не зависит от наличия границ, т.е. остается такой же как и в рассмотренном выше случае, уравнение для суммарной вероятности в пространстве изображений Лапласа (*s* соответствует *t*, а *u* соответствует *τ*) будет иметь следующий вид:

$$sP(x,s,u) - \frac{\delta(x-x_0)}{u} = a^2\frac{\Psi(s)}{\Sigma(s)}\frac{\partial^2 P(x,s,u)}{\partial x^2} - $$
$$-a^2\frac{\Psi(s)}{u(s-u)}\left(\frac{1}{\Sigma(s)} - \frac{1}{\Sigma(u)}\right)\frac{\partial^2\delta(x-x_0)}{\partial x^2}. \qquad (28)$$

На границах интервала решение должно удовлетворять условиям Неймана. Будем искать решение в виде

$$P(x,s,u) = G(x,s,u) + $$
$$+\frac{\Sigma(s)}{u(s-u)}\left(\frac{1}{\Sigma(s)} - \frac{1}{\Sigma(u)}\right)\delta(x-x_0). \qquad (29)$$

Подставляя это выражение в (28), видим, что функция $G(x,s,u)$ должна удовлетворять уравнению

$$sG(x,s,u)-\varphi\delta(x-x_0)=D\frac{\partial^2 G(x,s,u)}{\partial x^2}, \tag{30}$$

где $\varphi=\dfrac{s\Sigma(s)-u\Sigma(u)}{u(s-u)\Sigma(u)}$, $D=a^2\dfrac{\Psi(s)}{\Sigma(s)}$. Кроме того, она должна удовлетворять тем же граничным условиям, что и функция $P(x,s,u)$. Решение этой задачи имеет вид

$$G(x,s,u)=\begin{cases}C_1\exp(\lambda x)+C_2\exp(-\lambda x), x>x_0,\\ B_1\exp(\lambda x)+B_2\exp(-\lambda x), x<x_0,\end{cases} \tag{31}$$

где $\lambda=\sqrt{\dfrac{s}{D}}$. В точке x_0 функция $G(x,s,u)$ должна быть непрерывной, а ее первая производная должна иметь скачок, обусловленный наличием в этой точке дельта-функции:

$$D\left[\left.\frac{\partial G(x,s,u)}{\partial x}\right|_{x=+x_0}-\left.\frac{\partial G(x,s,u)}{\partial x}\right|_{x=-x_0}\right]=-\varphi. \tag{32}$$

Для определения коэффициентов C_1, C_2, B_1, B_2 получаем уравнения

$$C_1\exp(\lambda L)-C_2\exp(-\lambda L)=0, \tag{33}$$

$$B_1\exp(-\lambda L)-B_2\exp(\lambda L)=0, \tag{34}$$

$$\begin{aligned}&C_1\exp(\lambda x_0)+C_2\exp(-\lambda x_0)=\\&=B_1\exp(\lambda x_0)+B_2\exp(-\lambda x_0)\end{aligned}, \tag{35}$$

$$\begin{aligned}&C_1\exp(\lambda x_0)-C_2\exp(-\lambda x_0)-\\&-B_1\exp(\lambda x_0)+B_2\exp(-\lambda x_0)=-\frac{\varphi}{D\lambda}\end{aligned}. \tag{36}$$

Отсюда находим

$$C_1=\frac{\varphi}{4D\lambda}\frac{\exp(\lambda x_0)+\exp(-2\lambda L-\lambda x_0)}{sh(2\lambda L)}, \tag{37}$$

$$C_2=\frac{\varphi}{4D\lambda}\frac{\exp(-\lambda x_0)+\exp(2\lambda L+\lambda x_0)}{sh(2\lambda L)}, \tag{38}$$

$$B_1=\frac{\varphi}{4D\lambda}\frac{\exp(\lambda x_0)+\exp(2\lambda L-\lambda x_0)}{sh(2\lambda L)}, \tag{39}$$

$$B_2=\frac{\varphi}{4D\lambda}\frac{\exp(-\lambda x_0)+\exp(-2\lambda L+\lambda x_0)}{sh(2\lambda L)}. \tag{40}$$

Подставляя найденную функцию $P(x,s,u)$ в формулу для среднеквадратичного смещения

$$\left\langle(x-x_0)^2\right\rangle=\int_{-L}^{L}(x-x_0)^2P(x,s,u)dx, \tag{41}$$

получаем

$$\left\langle(x-x_0)^2\right\rangle=\frac{2\varphi}{D\lambda^4}\left[1-\lambda\frac{(L-x_0)ch(\lambda L+\lambda x_0)+(L+x_0)ch(\lambda L-\lambda x_0)}{sh(2\lambda L)}\right]. \tag{42}$$

Теперь необходимо усреднить это выражение по x_0, т.е. по положению частицы в момент времени τ. Для простоты будем предпологать, что частица с равной вероятностью может находиться в любой точке интервала. Это предположение будет удовлетворяться, если эксперимент проводится таким образом, что частица в начальный момент времени находится с одинаковой вероятностью в любой точке интервала. Очевидно, что тогда она и в любой последующий момент времени τ будет с одинаковой вероятностью находиться в любой точке интервала. Таким образом, нам необходимо вычислить выражение

$$\frac{1}{2L}\int_{-L}^{L}\left\langle(x-x_0)^2\right\rangle dx_0. \tag{43}$$

В результате интегрирования получаем

$$\left\langle x^2\right\rangle=\frac{2\varphi}{D\lambda^4}\left[1-\frac{th(\lambda L)}{\lambda L}\right]. \tag{44}$$

После расшифровки переменных φ и D будем иметь

$$\begin{aligned}&\left\langle x^2\right\rangle(u,s)=2a^2\frac{\Psi(s)}{s}\left[1-\frac{th(\lambda L)}{\lambda L}\right]\times\\&\times\left[\frac{1}{s\Sigma(s)}-\frac{1}{u\Sigma(u)}\right]\frac{1}{u-s}\end{aligned}, \tag{45}$$

или в физических переменных

$$\left\langle x^2 \right\rangle(\tau,t) = \int_0^t f_1\left(t-t'\right) f_2\left(\tau+t'\right) dt' . \qquad (46)$$

Это выражение совпадает с (25), но теперь функция $f_1(t)$ является оригиналом функции $2a^2 \frac{\Psi(s)}{s}\left[1-\frac{th(\lambda L)}{\lambda L}\right]$, а не $\frac{\Psi(s)}{s}$. Функция $f_2(\tau)$, как и прежде, является оригиналом функции $\frac{1}{u\Sigma(u)}$. Соотношения (26) и (27) остаются справедливыми и в этом случае.

С помощью полученного решения одномерной задачи можно найти решения для прямоугольной области ($-L_x < x < L_x$, $-L_y < y < L_y$) в двумерном случае и для области, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда ($-L_x < x < L_x$, $-L_y < y < L_y$, $-L_z < z < L_z$) в трехмерном случае. В обоих этих случаях уравнение для суммарной вероятности в пространстве изображений Лапласа может быть записано в виде

$$sP(\mathbf{r},s,u) - \frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}{u} = a^2 \frac{\Psi(s)}{\Sigma(s)} \nabla^2 P(\mathbf{r},s,u) -$$
$$- a^2 \frac{\Psi(s)}{u(s-u)} \left(\frac{1}{\Sigma(s)} - \frac{1}{\Sigma(u)} \right) \nabla^2 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0). \qquad (47)$$

Решение будет иметь вид

$$P(\mathbf{r},s,u) = G(\mathbf{r},s,u) +$$
$$+ \frac{\Sigma(s)}{u(s-u)} \left(\frac{1}{\Sigma(s)} - \frac{1}{\Sigma(u)} \right) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), \qquad (48)$$

где функция $G(\mathbf{r},s,u)$ удовлетворяет уравнению

$$sG(\mathbf{r},s,u) - \varphi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = D\nabla^2 G(\mathbf{r},s,u) \qquad (49)$$

и условиям Неймана на границах. Эту функцию в физических переменных t и τ можно представить в виде

$$G(\mathbf{r},t,\tau) = \int_0^t \varphi(t-\xi,\tau) F_d(\mathbf{r},\xi) d\xi, \qquad (50)$$

где преобразование Лапласа функции $F_d(\mathbf{r},t)$ удовлетворяет уравнению (49) и условиям Неймана на границах при φ, равна единице. (Здесь индекс d указывает размерность пространства.) Эта функция равна произведению соответствующих одномерных функций, например, в двумерном случае $F_2(\mathbf{r},t) = F_1(x,t) F_1(y,t)$. Отсюда следует, что среднеквадратичное смещение для указанных выше областей будет равно сумме соответствующих одномерных смещений. В частности, в двумерном случае формула (44) будет иметь вид

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = \frac{2\varphi}{D\lambda^4} \left[2 - \frac{th(\lambda L_x)}{\lambda L_x} - \frac{th(\lambda L_y)}{\lambda L_y} \right], \qquad (51)$$

а в трехмерном случае –

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = \frac{2\varphi}{D\lambda^4} \left[3 - \frac{th(\lambda L_x)}{\lambda L_x} - \frac{th(\lambda L_y)}{\lambda L_y} - \frac{th(\lambda L_z)}{\lambda L_z} \right]. \qquad (52)$$

Для областей произвольной формы среднеквадратичное смещение можно найти в виде разложения по собственным функциям оператора Лапласа. Решение уравнения (47) для любой области записывается в виде (48), где функция $G(\mathbf{r},s,u)$ должна удовлетворять уравнению (49) и условиям Неймана на границе. Эту функцию можно представить в виде

$$G(\mathbf{r},s,u) = \varphi \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{s+D\lambda_i} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}_0), \qquad (53)$$

где $\psi_i(\mathbf{r})$ – собственные функции, а λ_i соответствующие собственные значения оператора Лапласа для рассматриваемой области. Среднеквадратичное смещение будет иметь вид

$$\left\langle (x-x_0)^2 \right\rangle =$$
$$= \varphi \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{s+D\lambda_i} \frac{1}{V_\Omega} \int_\Omega \int_\Omega (\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r} d\mathbf{r}_0, \qquad (54)$$

где V_Ω – объем области. Подставляя сюда $\varphi = \frac{s\Sigma(s) - u\Sigma(u)}{u(s-u)\Sigma(u)}$ и $D = a^2 \frac{\Theta(s)}{\Sigma(s)}$, мы видим, что соотношения (25), (26) остаются справедливыми и в этом случае с той же самой функцией $f_2(\tau)$, но другой функцией $f_1(t)$ (в пространстве изображений Лапласа эта функция выглядит так: $f_1(s)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{s\Sigma(s)}{s+D\lambda_i}\frac{1}{V_\Omega}\iint_{\Omega\Omega}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2\psi_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}d\mathbf{r}_0$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИЙ $\Psi(t)$ И $\Phi(t)$

Функцию $f_2(u)=\frac{1}{u\Sigma(u)}$ можно стандартным способом разложить на простейшие дроби:

$$\frac{1}{u\Sigma(u)}=\frac{a_0}{u}+\sum_{i=1}^{N}\frac{a_i}{\lambda_i}\frac{1}{u+\lambda_i}. \tag{55}$$

Здесь $\lambda_i, (i=1,\ 2,\ ...,\ N)$ - положительные константы, являющиеся корнями уравнения

$$1+\sum_{j=1}^{N}\frac{\omega_j}{u+\nu_j}=0 \tag{56}$$

с обратным знаком; константы a_i вычисляются по формулам

$$a_i=-\frac{\prod_{j=1}^{N}(\nu_j-\lambda_i)}{\prod_{j\neq i}(\lambda_j-\lambda_i)}\ (i=1,\ 2,\ ...,\ N),$$

$$a_0=1-\sum_{i=1}^{N}\frac{a_i}{\lambda_i}. \tag{57}$$

Следовательно, функцию $f_2(\tau)$ можно представить в виде

$$f_2(\tau)=a_0+\sum_{i=1}^{N}\frac{a_i}{\lambda_i}\exp(-\lambda_i\tau). \tag{58}$$

Функцию $f_1(t)$ также можно аппроксимировать с помощью выражения, аналогичного (58):

$$f_1(t)=b_0+\sum_{i=1}^{M}\frac{b_i}{\kappa_i}\exp(-\kappa_i t). \tag{59}$$

Если функции имеют такой вид, то интеграл в формуле (25) вычисляется аналитически, что дает алгебраическое выражение для среднеквадратичного смещения

$$\langle\mathbf{r}^2\rangle(\tau,t)=a_0b_0t+a_0\sum_{i=1}^{M}\frac{b_i}{\kappa_i^2}\left[1-\exp(-\kappa_i t)\right]-$$
$$-b_0\sum_{i=1}^{N}\frac{a_i}{\lambda_i^2}\exp(-\lambda_i\tau)\left[\exp(-\lambda_i t)-1\right]+$$
$$+\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{N}\frac{a_jb_i}{\kappa_i-\lambda_j}\exp(-\lambda_j\tau)\left[\exp(-\lambda_j t)-\exp(-\kappa_i t)\right]. \tag{60}$$

Фигурирующие здесь параметры a_i, λ_i, b_i, κ_i могут быть определены из условия, чтобы данное теоретическое выражение как можно лучше описывало экспериментальные кривые. Поскольку функция памяти, соответствующая нестационарной составляющей, является оригиналом функции $\frac{1}{\Sigma(u)}$, после определения параметров a_i, λ_i она становится известной:

$$\Phi(t)=\delta(t)-\sum_{i=1}^{N}a_i\exp(-\lambda_i t). \tag{61}$$

Если процесс диффузии происходит в неограниченном пространстве, то функция памяти, соответствующая стационарной составляющей $\Psi(t)$, связана с функцией $f_1(t)$ соотношением

$$f_1(t)=2da^2\int_0^t\Psi(\tau)d\tau. \tag{62}$$

Следовательно, используя выражение (59) для функции $f_1(t)$, можно найти функцию $\Psi(t)$:

$$\Psi(t)=\frac{1}{2da^2}\left\{\left[b_0+\sum_{i=1}^{M}b_i\right]\delta(t)-\sum_{i=1}^{M}b_i\exp(-\kappa_i t)\right\}. \tag{63}$$

В действительности, поскольку параметр a^2 неизвестен, зная параметры b_i, κ_i, можем найти только произведение $a^2\Psi(t)$, а не саму функцию $\Psi(t)$. Но для решения конкретных задач этого достаточно, потому что в субдиффузионное уравнение входит именно это произведение.

Если процесс диффузии происходит в ограниченной области, то связь между функциями $\Psi(t)$ и $f_1(t)$ более сложная.

Например, в одномерном случае в пространстве изображений Лапласа имеем

$$f_1(s) = 2a^2 \frac{\Psi(s)}{s}\left[1 - \frac{th(\lambda L)}{\lambda L}\right], \tag{64}$$

где $\lambda = \sqrt{\dfrac{s}{a^2\Psi(s)\Phi(s)}}$. Поскольку функции $f_1(s)$ и $\Phi(s)$ известны, это соотношение можно рассматривать как алгебраическое уравнение относительно неизвестной $a^2\Psi(s)$. Это уравнение нужно решать при каждом значении переменной *s*. Затем, чтобы найти функцию $a^2\Psi(t)$, нужно численно совершить обратное преобразование Лапласа. Более рациональный подход к этой задаче состоит в том, чтобы искать функцию $a^2\Psi(s)$ в аналитическом виде, например, как

$$a^2\Psi(s) = c_0 - \sum_{i=1}^{K} c_i \frac{1}{s + \xi_i}. \tag{65}$$

Параметры c_i и ξ_i определяются из условия, чтобы правая часть соотношения (64) аппроксимировала левую в пределах экспериментальной погрешности. В этом случае обратное преобразование Лапласа выполняется элементарно:

$$a^2\Psi(t) = c_0\delta(t) - \sum_{i=1}^{K} c_i \exp(-\xi_i t). \tag{66}$$

ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение (48) можно записать в виде

$$P(\mathbf{r},s,u) = \frac{h(s,u)}{\psi(s)} P_0(\mathbf{r},s) + \left(\frac{1}{us} - \frac{h(s,u)}{s\,\psi(s)}\right)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \tag{67}$$

где $P_0(\mathbf{r},s)$ – частный случай функции $P(\mathbf{r},s,u)$, соответствующий нулевому времени задержки,

$$\psi(s) = \frac{W}{W + s\Sigma(s)}, \tag{68}$$

$$h(s,u) = \frac{1}{1-\psi(u)} \frac{\psi(u) - \psi(s)}{(s-u)}. \tag{69}$$

В данной работе это соотношение получено в рамках конкретной модели. Однако оно имеет более общий характер. Его можно получить в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ) на произвольной решетке, в том числе на решетке с фрактальными свойствами.

Если функция распределения времени ожидания для всех узлов некоторой решетки одна и та же, то плотность вероятности найти частицу в момент времени *t* в узле с координатой $\mathbf{r}$ выражается в виде

$$P(\mathbf{r},s,u) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(s,u) f_n(\mathbf{r}), \tag{70}$$

где $p_n(s,u)$ – вероятность того, что в момент времени *t* частица совершила *n* скачков; $f_n(\mathbf{r})$ – вероятность того, что после *n* скачков частица находится в точке $\mathbf{r}$. Переменные Лапласа *s* и *u*, как и прежде, соответствуют времени *t* и задержке по времени τ. Вероятности $p_n(s,u)$ выражаются следующим образом [10]:

$$p_0(s,u) = \frac{1}{us} - \frac{h(s,u)}{s}, \tag{71}$$

$$p_n(s,u) = h(s,u)\psi^{n-1}(s)\frac{1-\psi(s)}{s} \quad (n = 1,2,\ldots\infty). \tag{72}$$

Здесь $\psi(s)$ – функция распределения времени ожидания второго и последующих скачков, $h(s,u) = \dfrac{1}{1-\psi(u)} \dfrac{\psi(u) - \psi(s)}{(s-u)}$ – функция распределения времени ожидания первого скачка. Подстановка этих выражений в (70) дает

$$P(\mathbf{r},s,u) = \left(\frac{1}{us} - \frac{h(s,u)}{s}\right)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + \frac{h(s,u)}{\psi(s)} \frac{1-\psi(s)}{s} \sum_{1}^{\infty} \psi^n(s) f_n(\mathbf{r}). \tag{73}$$

Прибавляя и вычитая в правой части член $\dfrac{h(s,u)}{\psi(s)} \dfrac{1-\psi(s)}{s} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, получаем соотношение (67) с

$$P_0(\mathbf{r},s)=\frac{1-\psi(s)}{s}\sum_{n=0}^{\infty}\psi^n(s)f_n(\mathbf{r}). \qquad (74)$$

Для регулярной неограниченной решетки преобразование Фурье функции $f_n(\mathbf{r})$ равно $f_1^n(\mathbf{k})$, поэтому $P_0(\mathbf{r},s)$ в переменных Фурье – Лапласа приобретает вид

$$P_0(\mathbf{k},s)=\frac{1-\psi(s)}{s}\frac{1}{1-\psi(s)f_1(\mathbf{k})}, \qquad (75)$$

а соотношение (67) сводится к известному выражению для пропагатора модели СБНВ с задержкой по времени (aging continuous time random walk) [10].

Рассмотренная в данной работе модель близка к моделям, получаемым в результате преобразования субординации. В частности, если известно решение уравнений (16, и 17) в отсутствие ловушек (т.е. при $\omega_i=0$, $\nu_i=0$, $\Sigma(s)=1$):

$$F(\mathbf{k},s)=\frac{1}{s+a^2\mathbf{k}^2\Lambda(s)}, \qquad (76)$$

тогда решение этих уравнений в присутствии ловушек с начальными условиями $\rho^0=1$ и $\theta_i^0=0$ равно:

$$P(\mathbf{k},s)=\frac{\Sigma(s)}{s\Sigma(s)+a^2\mathbf{k}^2\Lambda(s\Sigma(s))} \qquad (77)$$

и может быть получено как

$$P(\mathbf{k},s)=\Sigma(s)F(\mathbf{k},s\Sigma(s)). \qquad (78)$$

В физичесих переменных это соотношение выглядит следующим образом:

$$P(\mathbf{r},t)=\int_0^{\infty}F(\mathbf{r},\tau)T(\tau,t)d\tau, \qquad (79)$$

где преобразование Лапласа функции $T(\tau,t)$ по переменной *t* имеет вид

$$T(\tau,s)=\Sigma(s)\exp(-\tau s\Sigma(s)). \qquad (80)$$

Интегральное преобразование (79) является примером преобразования субординации [11, 12].

Рассмотренная модель дает такой же результат, как и модель СБНВ на фрактале [4]. А именно, если функция $\Lambda(s)$ (описывающая стационарную субдиффузию, обусловленную препятствиями) имеет вид

$$\Lambda(s)\sim s^{1-\alpha}, \qquad (81)$$

а функция $\frac{1}{\Sigma(s)}$ (описывающая нестационарную субдиффузию, обусловленную ловушками) имеет вид

$$\frac{1}{\Sigma(s)}\sim s^{1-\beta}, \qquad (82)$$

то усредненное по времени и по ансамблю среднеквадратичное смещение (27) имеет вид

$$\overline{\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle}(T,\Delta)\sim T^{\beta-1}\Delta^{1+\alpha\beta-\beta}. \qquad (83)$$

Полученное в данной работе выражение для среднеквадратичного смещения на интервале (44) согласуется с полученным ранее в работах [13, 14]. Чтобы убедиться в этом, заметим, что обратное преобразование Лапласа функции $f(s)=\frac{th(\eta)}{\eta}$ при $\eta=L\sqrt{\frac{s}{D}}$ и $D=const$, равно [15]

$$f(t)=\frac{\sqrt{D}}{L\sqrt{\pi t}}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n\exp\left(-\frac{n^2L^2}{Dt}\right). \qquad (84)$$

Используя формулу суммирования Пуассона [16], это выражение можно переписать как

$$f(t)=\frac{2D}{L^2}\sum_{k=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{(2k+1)^2\pi^2}{4L^2}Dt\right). \qquad (85)$$

Совершая здесь преобразование Лапласа, находим представление исходной функции $f(s)$ в виде ряда

$$\frac{th(\eta)}{\eta}=\frac{2D}{L^2}\sum_{k=0}^{\infty}\left[s+\frac{(2k+1)^2\pi^2}{4L^2}D\right]^{-1}. \qquad (86)$$

Это представление справедливо также и в том случае, когда *D* является функцией *s*. Следовательно, выражение (44) можно записать в виде

$$\left\langle x^2\right\rangle=\frac{2\varphi}{D\lambda^4}\left[1-\frac{2D}{L^2}\sum_{k=0}^{\infty}\left[s+\frac{(2k+1)^2\pi^2}{4L^2}D\right]^{-1}\right], \qquad (87)$$

что согласуется с результатом работ [13, 14].

Визначення параметрів субдиффузійного рівняння на підставі даних SPT експерименту

В.П. Шкільов, В.В. Лобанов

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

В рамках узагальненої моделі багаторазового захоплення одержано вирази для середньоквадратичного зсуву частинок, усередненого за часом і по ансамблю. Отримані вирази можуть бути використані для визначення параметрів субдифузійного рівняння на підставі даних SPT (single particle tracking) експерименту.

Ключові слова: *стаціонарна субдиффузія, нестаціонарна субдиффузія, модель багаторазового захоплення, модель випадкових бар'єрів, середньоквадратичний зсув*

Determination of the parameters of subdiffusion equation based on SPT-experiment data

V.P. Shkilev, V.V. Lobanov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

A method is proposed of determining the subdiffuson equation parameters. The method is based on a single particle tracking experiment data analysis. The combination of random barriers model and random traps model is considered as a model of subdiffusion. Subdiffusion equation related to this model contains two memory functions as a parameters. The first function characterizes the distribution of the heights of barriers, the other one characterizes the distribution of the depths of traps. Within the framework of the model under consideration, expressions are derived for the mean square displacement of particles averaged over time and over the ensemble. Expressions are derived for random walks in unlimited space and in a restricted domain of arbitrary shape with the reflectiing boundary. It has been shown that the derived expressions allow us to determine the memory functions appearing in subdiffusion equation. For this purpose, single particle tracking experiment data should be approximated by using these expressions. The method proposed can be used for modeling the diffusion controlled reactions in disordered media.

Keywords: *stationary subdiffusion, transient subdiffusion, multiple trapping model, the model of random barriers, mean square displacement*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Metzler R., Klafter J.* The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics // J. Phys. A: Math. Gen. – 2004. – V. 37, N 31. – P. R161–R163.
2. *Klages R., Radons G., Sokolov I.M.* Anomalous Transport: Foundations and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 584 p.
3. *Mendez V., Fedotov S., Horsthemke W.* Reaction-Transport Systems: Mesoscopic foundation, Fronts, and Spatial Instabilities. – Berlin: Springer-Ferlag, 2010. – 602 p.
4. *Meroz Y., Sokolov I.M., Klafter J.* Subdiffusion of mixed origins: when ergodicity and nonergodicity coexist // Phys. Rev. E. – 2010. – V. 81. – P. R010101–02.
5. *Weigel A.V., Simon B., Tamkun M.M., Krapf D.* Ergodic and nonergodic processes coexist in the plasma membrane as observed by single-molecule tracking // Proc. Natl Acad. Sci. – 2011. – V. 108. – P. 6438–6443.

6. *Шкилев В.П.* Субдиффузия смешанного происхождения с химическими реакциями // Журн. экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 144, № 6. – С. 1210–1215.
7. *Schirmacher W.* Microscopic theory of dispersive transport in disordered semiconductors // Solid State Commun. – 1981. – V. 39. – C. 893–897.
8. *Movaghar B., Grunewald M., Pohlmann B. et al.* Theory of hopping and multiple-trapping in disordered systems // J. Stat. Phys. – 1983. – V. 30. – C. 315–334.
9. *Godzik K., Schirmacher W.* Theory of dispersive transport in amorphous semiconductors // J. de Phys. (Paris). – 1981. – V. 42. – P. 127–131.
10. *Barkai E., Cheng Y.* Aging continuous time random walks // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 6167–6176.
11. *Sokolov I.M.* Thermodynamics and fractional Fokker-Planck equations // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 63. – P. R056111–2.
12. *Sokolov I.M.* Solutions of a class of non-Markovian Fokker-Planck equations // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 66. – C. R041101–2.
13. *Neusius T., Sokolov I.M., Smith J.C.* Subdiffusion in time-averaged, confined random walks // Phys. Rev. E. – 2009. – V. 80. – P. R011109–10.
14. *Miyaguchi T., Akimoto T.* Ergodic properties of continuous-time random walks: Finite-size effects and ensemble dependences // Phys. Rev. E. – 2013. – V. 87, N 3. – P. R032130–31.
15. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Таблицы интегральных преобразований. – Т. I. – Москва: Наука, 1969. – 344 с.
16. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. – Т. II. – Москва: Мир, 1984. – 752 с.

REFERENCES

1. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics. *J. Phys. A: Math. Gen.* 2004. **37**(31): R161.
2. Klages R., Radons G., Sokolov I.M. *Anomalous Transport: Foundations and Applications*. (Weinheim: Wiley-VCH, 2007).
3. Mendez V., Fedotov S., Horsthemke W. *Reaction-Transport Systems: Mesoscopic foundation, Fronts, and Spatial Instabilities*. (Berlin: Springer-Ferlag, 2010).
4. Meroz Y., Sokolov I.M., Klafter J. Subdiffusion of mixed origins: when ergodicity and nonergodicity coexist. *Phys. Rev. E*. 2010. (**81**): R010101.
5. Weigel A.V., Simon B., Tamkun M.M., Krapf D. Ergodic and nonergodic processes coexist in the plasma membrane as observed by single-molecule tracking. *Proc. Natl Acad. Sci.* 2011. (**108**): 6438.
6. Shkilev V.P. Subdiffusion of mixed origin with chemical reactions. *J. Exp. Theor. Phys.* 2013. **117**(6): 1066.
7. Schirmacher W. Microscopic theory of dispersive transport in disordered semiconductors. *Solid State Commun.* 1981. (**39**): 893.
8. Movaghar B., Grunewald M., Pohlmann B., Wurtz D., Schirmacher W. Theory of hopping and multiple-trapping in disordered systems. *J. Stat. Phys*. 1983. (**30**): 315.
9. Godzik K., Schirmacher W. Theory of dispersive transport in amorphous semiconductors. *J. de Phys. (Paris).* 1981. (**42**): 127.
10. Barkai E., Cheng Y. Aging continuous time random walks. *J. Chem. Phys*. 2003. **118**: 6167.
11. Sokolov I.M. Thermodynamics and fractional Fokker-Planck equations. *Phys. Rev. E.* 2001. (**63**): R056111.
12. Sokolov I.M. Solutions of a class of non-Markovian Fokker-Planck equations. *Phys. Rev. E*. 2002. (**66**): R041101.
13. Neusius T., Sokolov I.M., Smith J.C. Subdiffusion in time-averaged, confined random walks. *Phys. Rev. E*. 2009. (**80**): R011109.
14. Miyaguchi T., Akimoto T. Ergodic properties of continuous-time random walks: Finite-size effects and ensemble dependences. *Phys. Rev. E.* 2013. (**87**): R032130.
15. Bateman H., Erdelyi A. *Tables of Integral Transforms.* (NY: Mc Graw-Hill, 1954).
16. Feller W. *An Introduction to Probability Theory and its Application.* (NY: J. Wiley and Song. Inc., 1957).

Поступила 10.12.2015, принята 31.03.2016