

В.І. Тесленко, О.Л. Капітанчук

## Усереднена згасаюча динаміка однокрокового процесу перетворення з випадково-змінною швидкістю зворотного переходу

*Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова, Національна Академія Наук України, Київ, Україна,  
[alkapt@bitp.kiev.ua](mailto:alkapt@bitp.kiev.ua); [vtes@bitp.kiev.ua](mailto:vtes@bitp.kiev.ua)*

Вирішено проблему стохастичного усереднення згасаючої динаміки заселеності вихідного стану для процесу однокрокового перетворення з постійною детерміністичною швидкістю прямого переходу та випадково-змінною швидкістю зворотного переходу у наближенні, де випадкова варіація моделюється дихотомічним стохастичним процесом. Показано, що отриманий розв'язок, який представляється у вигляді добутку бімодального сигмоїдального зросту усередненої заселеності та її унімодального експоненціального спаду, містить значну залежність від параметрів стохастичної частоти й амплітуди. Наприклад, за дуже високої стохастичної частоти поведінка заселеності зводиться до такої для згасаючої однокрокової детерміністичної системи. Однак за низької стохастичної частоти і резонансної стохастичної амплітуди ця поведінка співпадає з такою для трьох-експоненціальної кінетики зросту-спаду, скоріше типовою для трикрокового детерміністичного процесу, що повільно загасає. Тобто існує еквівалентність між складнішою детерміністичною кінетичною моделлю та простішою стохастичною кінетичною моделлю у прикладанні до опису згасаючої динаміки необоротних систем.

**Ключові слова:** згасаюча динаміка, однокроковий процес перетворення, випадково-змінна швидкість переходу.

*Подано до редакції 26.07.2023; прийнято до друку 18.01.2024.*

### Вступ

Багато процесів у фізичних, хімічних і біологічних системах, як-то непружній переніс енергії в твердих тілах, мономолекулярні реакції в рідинах, біомакромолекулярні перетворення в організмах тощо, є однокроковими процесами перетворення, що відбуваються між вхідним і вихідним станами системи та можуть описуватися без використання явного знання фізичних законів, обумовлюючих специфіку їх поведінки. У простих випадках ці процеси можуть бути зображеними у вигляді діаграми переходу станів для двох станів, одного вхідного та одного вихідного, між котрими ці переходи мають місце [1, 2]. Однак у складних випадках обидва, вхідний й вихідний стани можуть бути нестійкими, тобто такими, що необоротно згасають з деякими

постійними швидкостями, тоді як швидкість зворотного переходу може визначатися не постійною, а випадково-змінною величиною [2-4]. Це приведе до ускладнення кількісного опису часової поведінки вихідного стану системи із-за необхідності проводити усереднення за стохастичними флуктуаціями випадкового процесу.

Відповідно, дві задачі з опису усереднених динамік вихідного стану однокрокового процесу перетворення з поодиноким постійною швидкістю згасання та дихотомічними флуктуаціями у прямій або зворотній швидкостях переходу було розв'язано авторами у відповідних працях [2] та [4]. В цій роботі ми розглядаємо проблему усереднення згасаючої динаміки у випадку, коли обидва, вхідний й вихідний стани однокрокового процесу перетворення покладаються згасаючими з однаковими постійними

швидкостей, тоді як постійна швидкості зворотного переходу доповнюється дихотомічним стохастичним процесом. У розділі I ми формулюємо постановку задачі й надаємо їй розв'язку у часовому вимірі. Граничні випадки аналізуються в розділі II. Нарешті, в розділі III отримані результати обговорюються та підсумовуються.

## I. Постановка задачі

Розглянемо два нестійких збуджених стани системи однокрокового перетворення, а саме вхідний стан  $|I\rangle$ , в який система початково активується із ймовірністю 1, та вихідний стан  $|O\rangle$ , який трансформується із вхідного стану або у вхідний стан, відповідно, з постійною швидкістю прямого переходу  $f$  чи випадково-змінною швидкістю зворотного переходу  $r(t) = r + \alpha(t)$ . Остання представляється як комбінація постійної у часі частини  $r$  і середньонульової стохастичної частини  $\alpha(t)$ , такої, що  $\overline{\alpha(t)} = 0$  та  $\overline{r(t)} = r$ , де риска зверху позначає часове усереднення. Додатково кожний стан вважається необоротно згасаючим з постійною швидкості  $k$ . Тоді кінетична схема для такої згасаючої системи однокрокового перетворення є наступною

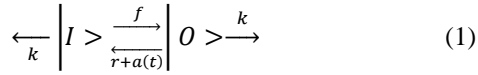


Схема (1) може слугувати в якості зручного шаблону для багатьох процесів. Наприклад, різні оптично активні твердотільні системи, що складаються із двох чи більше кубітів, потерпають від нестабільних і флюктуючих збуджених станів, які є погано визначеними та потребують адекватних кінетичних схем для опису усередненої поведінки [5]. Також, у фотоіндукованих перетвореннях поліімідів полімерні ланцюги розщеплюються, ведучи до появи нестійких вільних радикалів, які зазнають своє згасання до стійкіших груп [6], що є схожим до процесів перетворення за схемою (1). Більш за це, за рахунок зміни внутрішнього об'єму допустимих конформацій біомолекулярних систем, підпорядкованих тепловим флюктуаціям, дія високого стискувального напруження може збільшувати заселеність нестійких збуджених станів й призводити до модуляції біохімічних процесів [7], як-то розрив хімічних зв'язків у білковому ланцюзі і бокових групах при формуванні високоенергетичних вільних радикалів [6, 8]. Тому отримання аналітичного розв'язку для різних значень констант швидкостей кінетичної схеми (1) сприятиме розумінню механізмів, які лежать в основі випадково-модульованих процесів у згасаючих одно- і

багатокрокових системах.

Значимо, що з точки зору фізики вищевведені вхідний та вихідний стани представляють собою одночастинкові стани нерівноважної збудженої системи із двома станами, які є слабо зв'язаними з рівноважним середовищем й взаємодіючими з зовнішнім стохастичним полем [2, 3]. При слабких міцностях зв'язку між системою та середовищем оправдано користуватись спрощеним описом динамік цих станів і обмежуватись розглядом часової поведінки лише їх заселеностей  $p_{I,O}(t)$ . Залишаючи осторонь детальне викладення такого підходу (див. [2-4]), зводимо кінетичні рівняння для заселеностей станів системи (1) до наступного керуючого рівняння

$$\begin{cases} \dot{p}_I(t) = -(f+k)p_I(t) + [r+\alpha(t)]p_O(t); \\ \dot{p}_O(t) = fp_I(t) - [r+\alpha(t)+k]p_O(t). \end{cases} \quad (2)$$

Оскільки рівняння (2), як і схема (1), є симетричними відносно постійної швидкості згасання  $k$ , то заселеності  $p_{I,O}(t)$  можна вважати експоненціально-згасаючими як

$$p_{I,O}(t) = \pi_{I,O}(t) \exp(-kt) \quad (3)$$

Це зводить систему (2) до керуючого рівняння

$$\begin{cases} \dot{\pi}_I(t) = -f\pi_I(t) + [r+\alpha(t)]\pi_O(t); \\ \dot{\pi}_O(t) = f\pi_I(t) - [r+\alpha(t)]\pi_O(t). \end{cases} \quad (4)$$

лише для стохастичних стаціонарних заселеностей  $\pi_{I,O}(t)$ . Оскільки останні задовольняють умови нормалізації

$$\pi_I(t) + \pi_O(t) = 1 \quad (5)$$

то система двох рівнянь (4) зводиться до одного рівняння

$$\dot{\pi}_O(t) = f - [f+r+\alpha(t)]\pi_O(t) \quad (6)$$

для заселеності вихідного стану  $\pi_O(t)$ , яка, проте, є функціоналом стохастичного процесу  $\alpha(t)$ . Тому інтегрування цього рівняння фактично означає його стохастичне усереднення і подальший розв'язок відносно середніх. Однак це вимагає специфікації форми  $\alpha(t)$ .

Покладемо для визначеності, не втрачаючи загальності, що  $\alpha(t)$  – це експоненціально-корельований  $\overline{\alpha(0)\alpha(t)} = \sigma^2 \exp(-2vt)$  дихотомічний стохастичний процес, який здійснює стрибки у випадкові моменти часу між двома значеннями амплітуди  $\pm\sigma$  із середньою частотою  $v$ . Тоді  $\alpha(t)$  задовольняє наступним формулам (див. [2, 4])

$$\overline{\pi_O(t)} + 2(f+r+v)\overline{\pi_O(t)} + [(f+r)(f+r+2v) - \sigma^2]\overline{\pi_O(t)} = f(f+r+2v) \quad (7)$$

де  $y[\alpha(t)] \equiv y(t)$  є стохастичним функціоналом, наприклад, заселеністю  $p_{I,O}(t)$  чи  $\pi_{I,O}(t)$ . Оскільки

безпосереднє інтегрування рівняння (6) призводить до невідомого усередненого кореляційного функціоналу

$\overline{\alpha(t)\pi_0(t)}$ , то це рівняння є незамкненим відносно середньої заселеності вихідного стану  $\overline{\pi_0(t)}$  й не може бути розв'язаним без використання формул диференціювання (7). Крім того, після диференціювання усередненого рівняння (6) та застосування (7) ми приходимо до іншого невідомого кореляційного функціоналу  $\overline{\alpha(t)\dot{\pi}_0(t)}$ . Однак

множачи на  $\alpha(t)$  ліву та праву частини неусередненого рівняння (6) і проводячи його усереднення із використанням (7), ми отримуємо

$$\overline{\alpha(t)\dot{\pi}_0(t)} = -(f+r)\overline{\alpha(t)\pi_0(t)} - \sigma^2\overline{\pi_0(t)} \quad (8)$$

Після деяких алгебраїчних перетворень це дає

$$\overline{\pi_0(t)} + 2(f+r+v)\overline{\dot{\pi}_0(t)} + [(f+r)(f+r+2v) - \sigma^2]\overline{\pi_0(t)} = f(f+r+2v) \quad (9)$$

Рівняння (9) за своєю суттю є динамічним рівнянням, що керує еволюцією усередненої стаціонарної заселеності  $\overline{\pi_0(t)}$  гармонічного осцилятора під впливом зовнішньої сили  $f(f+r+2v)$ . Ця сила, яка визначається відносно вихідного стану  $|0\rangle$ , гарантує при  $t \rightarrow \infty$  досягнення для нього в (1) стохастичної рівноваги із заселеністю

$$\overline{\pi_0^\infty} \equiv \overline{\pi_0(t \rightarrow \infty)} = f(f+r+2v)[(f+r)(f+r+2v) - \sigma^2]^{-1} \quad (10)$$

Відповідно, рівноважна заселеність, що досягається завдяки дії на вхідний стан  $|I\rangle$  сили  $r(f+r+2v) - \sigma^2$ , є

$$\overline{\pi_0^\infty} = [r(f+r+2v) - \sigma^2][(f+r)(f+r+2v) - \sigma^2]^{-1} \quad (11)$$

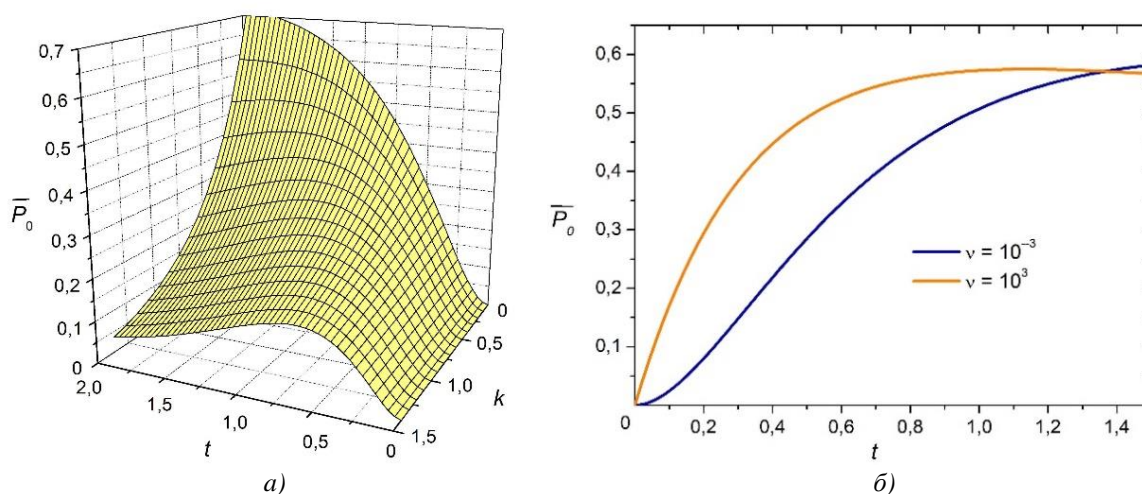
При початкових умовах  $\overline{\pi_0(0)} = \overline{\pi_0(0)} = 0$  розв'язок рівняння (9) є тривіальним. Це надає явному аналітичному виразу для бажаної усередненої згасаючої заселеності  $\overline{p_0(t)}$  вихідного стану  $|0\rangle$  кінетичної схеми (1) згідно до (3) і (9) наступного вигляду

$$\overline{p_0(t)} = \frac{f(f+r+2v)}{(f+r)(f+r+2v) - \sigma^2} \left[ 1 - \frac{\lambda_1 \exp(\lambda_2 t) - \lambda_2 \exp(\lambda_1 t)}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \exp(-kt) \quad (12)$$

де  $\lambda_{1,2} = -(f+r+v) \mp \sqrt{v^2 + \sigma^2}$ . Тривимірний 3D граф цього розв'язку показано на Рис. 1(a). Як бачимо, збагачення постійної швидкості зворотного переходу стохастичним процесом суттєво модифікує згасаючу динаміку заселеності вихідного стану, особливо в області малих значень стохастичної частоти  $v$  (Рис. 1(b)). Отже, представляється конструктивним проведення аналізу для граничних випадків (12).

## II. Граничні випадки

Перш за все, у випадку дуже високої стохастичної частоти  $v \gg \sigma; f; r$ , вираз (12) відтворює добре відому детерміністичну кінетику двох однаково згасаючих незалежних станів [2]



**Рис. 1.** Еволюція усередненої заселеності  $\overline{p_0(t)}$  (12) вихідного стану згасаючого однокрокового процесу (1) в залежності від керуючих параметрів: (а) тривимірний графік заселеності (12), як функція часу  $t$  та швидкості  $k$  при фіксованих параметрах стохастичної амплітуди та частоти, детерміністичних констант швидкостей  $f = 2, r = 1, \sigma = 1, v = 10^{-3}$  (в обернених до часу одиницях); (б) криві заселеності (12), розраховані при фіксованих параметрах  $f = 2, r = 1, \sigma = 1, k = 0.1$  для двох різних значень стохастичної частоти  $v = 10^{-3}$  та  $v = 10^3$ , що ілюструють граничні випадки.

$$\overline{p_0(t)} = \frac{f}{f+r} [1 - e^{-(f+r)t}] e^{-kt} \quad (13)$$

Це відповідає границі для дихотомічних стохастичних флуктуацій з нехтувально низькою інтенсивністю

$$\gamma = (\sigma^2/v) \rightarrow 0 \quad (14)$$

Однак у випадку близької до нуля стохастичної частоти  $v \rightarrow 0$ , що формально відповідає протилежній границі для стохастичних флуктуацій екстремально високої інтенсивності

$$\gamma = (\sigma^2/v) \rightarrow \infty \quad (15)$$

існує різниця у застосуванні відповідного співвідношення (15) до випадку майже нульової стохастичної амплітуди  $\sigma \approx 0$  та до випадку резонансної стохастичної амплітуди  $\sigma \approx r$ , відповідно, за умови, що у загальному випадку  $0 \leq \sigma \leq r$ . Дійсно, в першому випадку маємо просту детерміністичну часову поведінку (13), тоді як в другому випадку отримується інша, складніша поведінка заселеності вихідного стану згасаючої однокрокової системи

$$\overline{p_0(t)} = \frac{f(f+r)}{\lambda_1 \lambda_2} \left( 1 - \frac{\lambda_1 e^{\lambda_2 t} - \lambda_2 e^{\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) e^{-kt} \quad (16)$$

Це означає можливе виникнення певного типу стохастичного резонансу, що спостерігається, наприклад, у декількарівневих атомних системах та двомірних збудливих ґратках у високо інтенсивних флуктуючих полях [2, 4, 9, 10].

Водночас, за гранично низької постійної швидкості згасання  $k \ll |\lambda_{1,2}|$  для резонансного за амплітудою  $\sigma = r$  і нульового за частотою  $v = 0$  стохастичного процесу, коли  $\lambda_1 = -(f + 2r)$  та  $\lambda_2 = -f$ , розв'язок (16) можна представити як

$$\overline{p_0(t)} = f(f+r) \left[ \frac{e^{-kt}}{f(f+2r)} + \frac{e^{-(f+2r)t}}{2r(f+2r)} + \frac{e^{-ft}}{2fr} \right] \quad (17)$$

Варто зазначити, що це рішення в точності співпадає з розв'язком для заселеності вихідного стану наступної згасаючої детерміністичної трикрокової кінетичної схеми (див., наприклад, [3])

$$\left| A > \frac{f}{r-b} \right| \left| I > \frac{f+r}{b} \right| \left| O > \frac{k}{b} \right| \quad (18)$$

Ця схема, яка складається із трьох станів, а саме початково-активованого  $|A\rangle$ , проміжного  $|I\rangle$  і вихідного  $|O\rangle$  станів, та включає специфічні постійні швидкостей прямих переходів  $f$  і  $f+r$ , а також зворотних переходів  $b$  і  $r-b$ , й поодинокую постійну швидкості згасання  $k$ , є типовою при моделюванні тристадійних процесів згасання в різних фізичних, хімічних і біологічних системах, як-то іонні канали, оптоелектронні пристрої і керамічні композити [3, 11-13]. Тому в ситуаціях, коли якісь із констант швидкостей зворотних переходів у згасаючій

трикрокової кінетичній системі (18) є невизначеними чи непевними, що часто трапляється на практиці, замість повільно згасаючої складної трикрокової схеми (18) можна користуватись значно простішою згасаючою однокроковою кінетичною схемою (1) з швидкістю зворотного переходу, показуючу високу інтенсивність випадкової варіативності в режимі стохастичного резонансу.

### III. Обговорення та висновки

У цій роботі отримано аналітичний розв'язок для часової поведінки усередненої заселеності  $\overline{p_0(t)}$  (12) вихідного стану  $|O\rangle$  згасаючого однокрокового процесу перетворення (1), із детерміністичною константою швидкості прямого переходу  $f$ , випадково-змінною швидкістю зворотного переходу  $r + \alpha(t)$  та детерміністичною константою швидкості згасання  $k$ . Форма розв'язку, зображеного у вигляді 3D графу на Рис. 1(a) як функції часу та середньої частоти  $v$  стохастичного процесу  $\alpha(t)$ , який розглядається як дихотомічний (7), представлена добутком бімодального сігмоїдального зросту заселеності та її унімодального експоненціального спаду (12). При високій стохастичній частоті відносно стохастичної амплітуди та констант швидкостей  $v \gg \sigma; f; r$  сігмоїдальний зріст заселеності перетворюється на унімодальний (Рис. 1(b), помаранчева крива), що є характерним для згасаючого однокрокового детерміністичного релаксаційного процесу (13) [2]. Навпаки, за низької стохастичної частоти  $v \ll \sigma; f; r$  цей сігмоїдальний зріст залишається бімодальним (Рис. 1(b), синя крива), але у такий спосіб, що в умовах резонансної стохастичної амплітуди  $\sigma \approx r$ , залежність (12) стає аналогічною до три-експоненціальної сігмоїдальної кінетики зросту-спаду (17), характерної для трикрокового детерміністичного процесу згасання (18) (див., наприклад, [3, 11,12]).

Як висновок, згасаюча кінетична схема однокрокового перетворення (1) із детерміністичною постійною швидкості прямого переходу  $f$  та випадково-змінною швидкістю зворотного переходу  $r + \alpha(t)$  може вважатися еквівалентною до детерміністичної кінетичної схеми трикрокового згасання (18) із специфічними постійними швидкостей для прямих,  $f; f+r$ , та для зворотних,  $b; r-b$ , переходів при одночасному виконанні умов стохастичного резонансу і високої інтенсивності флуктуацій у змінній швидкості зворотного переходу. Це передбачує існування альтернативи у виборі кінетичних моделей різної складності для опису поведінки необоротних повільно згасаючих систем у детерміністичному та стохастичному режимах.

#### Подяка

Ця робота була підтримана Національною Академією Наук України (проект № 0121U109816).

**Тесленко В.І.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник;  
**Капітанчук О.Л.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] A. Hoyland and M. Rausand, *System Reliability Theory* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [2] V.I. Teslenko and O.L. Kapitanchuk, *Analytical Description of Two-step Decay Kinetics Averaged Exactly Over Dichotomous Fluctuations in Forward Rate*, *Acta Phys. Polon.* 49, 1581 (2018); <https://doi.org/10.5506/APhysPolB.49.1581>.
- [3] O.L. Kapitanchuk, O.M. Marchenko and V. I. Teslenko, *Hysteresis of transient populations in absorbing-state systems*, *Chem. Phys.* 472, 249 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.007>.
- [4] V.I. Teslenko and O.L. Kapitanchuk, *Multimodal dynamics of nonhomogeneous absorbing Markov chains evolving at stochastic transition rates*, *Int. J. Mod. Phys. B* 34, 2050105 (2020); <https://doi.org/10.1142/S0217979220501052>.
- [5] Y. Matsuzaki, S.C. Benjamin and J. Fitzsimons, *Entangling unstable optically active matter qubits*, *Phys. Rev. A* 83, 060303(R) (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.83.060303>.
- [6] C. Harito, D.V. Bavykin, B. Yulianto, H.K. Dipojono and F.C. Walsh, *Inhibition of Polyimide Photodegradation by Incorporation of Titanate Nanotubes into a Composite*, *J. Polym. Environ.* 27, 1505 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01443-w>.
- [7] T. Nakajima, K. Kuroi, Y. Nakasone, K. Okajima, M. Ikeuchi, S. Tokutomi and M. Terazima, *Anomalous pressure effects on the photoreaction of a light-sensor protein from Synechocystis, PixD (Slr1694), and the compressibility change of its intermediates*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 25915 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6CP05091c>.
- [8] H.-Y. Cao, Y.-Q. Ma, L.-X. Gao, Q. Tang and X.-F. Zheng, *Photo induced reaction of myoglobins with energy transferred from excited free tryptophan*, *RCS Adv.* 10, 43853 (2020); <https://doi.org/10.1039/d0ra09341f>.
- [9] R. R. Puri, *Exact dynamics of a class of two-level and three-level atoms interacting with quantized field*, *J. Mod. Opt.* 46, 1465 (1999). <http://dx.doi.org/10.1080/09500349908231348>.
- [10] Z. Shao, Z. Yin, H. Song, W. Liu, X. Li, J. Zhu, K. Biermann, L. L. Bonilla, H. T. Grahn and Y. Zhang, *Fast Detection of a Weak Signal by a Stochastic Resonance Induced by a Coherence Resonance in an Excitable GaAs/Al<sub>0.45</sub>Ga<sub>0.55</sub>As Superlattice*, *Phys. Rev. Lett.* 121, 086806 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.086806>.
- [11] V.I. Teslenko and O.L. Kapitanchuk, *Competitiveness of nonstationary states in linear kinetic systems*, *Mod. Phys. Lett. B* 32, 1850022 (2018); <https://doi.org/10.1142/S0217984918500227>.
- [12] O.L. Kapitanchuk and V.I. Teslenko, *Maximizing Performance Of Optoelectronic System Through Minimizing Its Sensibility To Brittle Failure*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 670, 119 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542072>.
- [13] O.L. Kapitanchuk, V.I. Teslenko, *Modeling the Bimodal Behavior of Self-Repairing Optical Window Systems Prone to Brittle Failure*, *Phys. Chem. Solid State*, 20, 269 (2019); <https://doi.org/10.15330/pccs.20.3.269-274>.

V.I. Teslenko, O.L. Kapitanchuk

## Average decayed dynamics of one-step transformation process with randomly varying return transition rate

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine,*  
[alkapt@bitp.kiev.ua](mailto:alkapt@bitp.kiev.ua); [vtes@bitp.kiev.ua](mailto:vtes@bitp.kiev.ua)

The problem of stochastic averaging of the decayed dynamics of the output state population of a one-step transformation process with constant deterministic forward transition rate and randomly varying return transition rate is solved in approximation where random variation is modeled as a dichotomous stochastic process. The form of the obtained solution represented as a product between bimodal sigmoid rise of average population and its unimodal exponential decay is shown to largely be dependent on the stochastic frequency and amplitude parameters. For example, at high stochastic frequency, the behavior of population is reduced to that of a decayed one-step deterministic system. However, for resonance stochastic amplitude at low stochastic frequency, such behavior coincides with that of three-exponential rise-decay kinetics typical rather of a three-step deterministic slowly decaying process. Thus, there is an equivalence between using a more complex deterministic kinetic model and a less complex stochastic kinetic model for describing decayed dynamics of irreversible systems.

**Keywords:** decayed dynamics, one-step transformation process, randomly varying transition rate.