

МОДЕЛЬ СУПЕРДИФФУЗИИ

*В. П. Шкилев**

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.,
после переработки 7 июля 2008 г.

Предложена локально-неравновесная модель супердиффузии, основанная на разбиении совокупности диффундирующих частиц на группы в соответствии с длиной совершаемых ими полетов. Диффузионный процесс описывается в терминах парциальных концентраций частиц, принадлежащих к различным группам. Из модели в качестве предельных частных случаев получаются уравнения с дробной производной по времени и так называемое уравнение пористой среды. Основные уравнения модели являются марковскими, поэтому в них легко включаются реакционные члены. Модель может использоваться для описания таких видов диффузии, при которых диффундирующие частицы основную часть времени проводят в свободном полете.

PACS: 02.50.-г, 05.40.Fb

1. ВВЕДЕНИЕ

Аномальные диффузионные процессы играют важную роль в физике, химии и биологии [1–4]. Аномальная диффузия характеризуется нелинейной зависимостью среднеквадратичного смещения частиц от времени. Если скорость роста среднеквадратичного смещения монотонно убывает со временем, то говорят о субдиффузии, а если монотонно возрастает, то о супердиффузии. Причины, приводящие к аномальной диффузии, могут быть разными, но в большинстве случаев она обусловлена сложным строением среды, в которой идет диффузия. Для описания аномальной диффузии обычно используются либо уравнения с дробными производными, либо нелинейные уравнения [1, 5]. Во многих случаях применение этих уравнений оказывается успешным, но часто встречаются также ситуации, когда удовлетворительно описать экспериментальные данные с их помощью не удается. В связи с этим в настоящее время продолжается совершенствование известных уравнений и поиск новых [6–10].

В данной работе предлагается модель, предназначенная для описания супердиффузии. Основными особенностями этой модели являются предположения о локально-неравновесном характере диффу-

зии в неоднородной среде и существенной роли межчастичных столкновений даже при самых малых концентрациях. Аналогичные предположения ранее использовались при построении модели субдиффузии в неоднородной среде [11]. В результате были получены уравнения, описывающие переход от режима диффузии, описываемого уравнением с дробной производной по времени, к режиму, описываемому нелинейным уравнением. Первый режим реализуется на начальном этапе развития диффузионного процесса и характеризуется отсутствием локального равновесия и пренебрежимой ролью межчастичных взаимодействий. Второй режим реализуется на заключительном этапе и характеризуется наличием локального равновесия и существенной ролью межчастичных взаимодействий. Такая картина соответствует некоторым реальным экспериментальным данным, в частности, данным по переносу заряда в неупорядоченной среде [12, 13].

В модели субдиффузии неравновесность относится к распределению диффундирующих частиц по узлам разного типа, а важная роль межчастичных взаимодействий при малых концентрациях связана с тем фактом, что в узлах разных типов частицы задерживаются на разное время [11]. В рассматриваемой в данной работе модели супердиффузии предполагается, что неравновесность относится

*E-mail: shkilevv@ukr.net

к распределению частиц по длинам совершаемых ими пробегов, а важная роль межчастичных взаимодействий обусловлена широким распределением частиц по длинам совершаемых ими пробегов. На качественном уровне необходимость учета межчастичных столкновений при малых концентрациях можно объяснить следующим образом. Роль межчастичных столкновений зависит от величины числа Кнудсена, т. е. от отношения среднего пробега частицы между двумя последовательными столкновениями с другими частицами к среднему пробегу частицы между двумя последовательными столкновениями со средой, в которой идет диффузия. Чем меньше число Кнудсена, тем больше роль межчастичных столкновений. Если мы отказываемся от перехода к усредненным величинам, а отдельно рассматриваем группы частиц с разными длинами пробегов между последовательными столкновениями с окружающей средой, то для разных групп мы получим разные значения числа Кнудсена. Для групп с большими длинами пробегов числа Кнудсена будут малы даже при малых концентрациях, поэтому при рассмотрении таких групп межчастичные столкновения должны учитываться. В классическом случае вклад таких групп в диффузионный процесс пренебрежимо мал, однако в тех случаях, когда распределение по длинам пробегов имеет «тяжелый хвост», это не так.

2. ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Предположим, что частицы практически все время проводят в свободном полете, время от времени испытывая столкновения с молекулами среды, в которой идет диффузия. Расстояние, пролетаемое частицей между двумя последовательными столкновениями, является случайной величиной. Поделим некоторым образом всю область значений этой величины на подобласти и пронумеруем эти подобласти (вид получающихся уравнений не зависит от конкретного способа разбиения). Частицу, совершающую в данный момент времени полет, длина которого попадает в i -ю подобласть, будем считать принадлежащей к i -й группе.

Для частиц, принадлежащих i -й группе, можем определить среднюю длину свободного пробега l_i , среднее время пребывания в этой группе τ_i , коэффициент диффузии D_i . Вектор диффузионного потока, создаваемый частицами, принадлежащими к i -й группе, будет иметь вид

$$J_i = -D_i \nabla \rho_i, \quad (1)$$

где ρ_i — концентрация частиц, принадлежащих к i -й группе. Общий диффузионный поток будет равен сумме парциальных потоков, поэтому уравнение непрерывности запишется в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \sum_{i=1}^N J_i = \sum_{i=1}^N D_i \nabla^2 \rho_i, \quad (2)$$

где ρ — общая концентрация частиц, равная сумме парциальных концентраций; N — общее число групп.

Предположим, что после столкновения частица попадает в i -ю группу с вероятностью α_i , не зависящей от того, к какой группе она принадлежала до столкновения. В таком случае уравнение баланса частиц, принадлежащих к i -й группе, можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F, \quad (3)$$

где $\nu_i = 1/\tau_i$. Первый член в правой части уравнения (3) моделирует отток частиц из i -й группы. Коэффициент ν_i , определяющий скорость оттока, задан таким образом, чтобы среднее время пребывания в i -й группе, найденное из этого уравнения при нулевом притоке частиц, совпадало с реальным временем пребывания. Второй член определяет приток частиц в i -ю группу. Переменная F равна общему числу столкновений диффундирующих частиц со средой в единице объема в единицу времени. Суммирование уравнений (3) по всем i и сравнение с уравнением (2) показывает, что

$$F = \sum_{i=1}^N (\nu_i \rho_i + D_i \nabla^2 \rho_i). \quad (4)$$

Далее предположим, что средняя длина свободного пробега l_i и среднее время пребывания τ_i связаны соотношением

$$\tau_i = l_i/V, \quad (5)$$

где V — константа, не зависящая от времени. Это предположение будет выполняться, в частности, в том случае, когда в ходе диффузии сохраняется равновесное распределение частиц по скоростям, и при этом скорость частицы и длина совершаемого ею пробега являются независимыми случайными величинами. Действительно, для каждого отдельного полета имеем

$$\tau^* = l^*/V^*, \quad (6)$$

где l^* , V^* , τ^* — длина, скорость и продолжительность данного полета. В результате усреднения соотношения (6) по всем полетам, принадлежащим к

i -й группе, получим (5). Отсюда видно также, что V — это средняя скорость частиц. Используя соотношение (5), парциальные коэффициенты диффузии можем записать в виде

$$D_i = a^2/\nu_i, \tag{7}$$

где a^2 — константа, имеющая размерность $[м^2/с^2]$.

Систему уравнений (2), (3) можно свести к одному уравнению относительно общей концентрации частиц. Если парциальные коэффициенты диффузии выражаются по формуле (7), то это уравнение в пространстве изображений Лапласа будет выглядеть следующим образом:

$$s\bar{\rho}(s, x) - \rho^0(x) = a^2 \left\{ \frac{1}{s} \left(\frac{\bar{\psi}(s) - 1 + \xi s}{1 - \bar{\psi}(x)} \right) \nabla^2 \bar{\rho}(s, x) + \nabla^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i(x)}{\nu_i(\nu_i + s)} - \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i(\nu_i + s)} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\beta_i(x)}{\nu_i + s}}{\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i + s}} \right) \rho^0(x) \right] \right\}, \tag{8}$$

где

$$\bar{\psi}(s) = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + s}, \quad \xi = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i}, \tag{9}$$

$\beta_i(x) = \rho_i(0, x)/\rho(0, x)$ — доля частиц, находящихся в i -й группе в точке x в момент времени $t = 0$; черта над символом функции означает изображение Лапласа, s — переменная Лапласа.

Если в начальный момент времени частицы распределены по группам в соответствии с коэффициентами α_i , т. е. $\beta_i(x) = \alpha_i$, а функция $\bar{\psi}(x)$ при малых s представима в виде

$$\bar{\psi}(x) = 1 - \xi s + As^{1+n} + o(s^{1+n}), \tag{10}$$

то уравнение (8) сводится к уравнению с дробной производной по времени:

$$s\bar{\rho}(s, x) - \rho^0(x) = \frac{Aa^2}{s^{1-n}\xi} \nabla^2 \bar{\rho}(s, x). \tag{11}$$

В соотношении (10) n — параметр, заключенный в пределах $(0,1)$, а символ $o(x)$ означает малую более

высокого порядка, чем x . Ниже будет показана связь предположения (10) с аналогичными предположениями, принимаемыми в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем, а также будет установлено, какие ограничения накладывает это предположение на коэффициенты α_i . Как известно, уравнение (11) описывает супердиффузию [14]. Аналогично тому, как это было сделано в [11], путем интегрирования уравнений (3) можно показать, что супердиффузия в данном случае возникает вследствие перетекания частиц из групп с малыми коэффициентами диффузии в группы с большими коэффициентами диффузии.

Недостаток уравнения с дробной производной заключается в том, что оно предсказывает неограниченный рост коэффициента диффузии. Из-за этого данное уравнение не может использоваться для расчета стационарного профиля концентраций, так как наличие сколь угодно малого градиента концентраций в стационарном состоянии будет приводить к бесконечно большому потоку частиц. Чтобы устранить этот недостаток, учтем в уравнении (3) парные столкновения между диффундирующими частицами. Предположим, что частицы покидают i -ю группу не только в результате столкновений с молекулами окружающей среды, но и из-за межчастичных столкновений. Предположим также, что вероятности попадания в различные группы в результате таких столкновений равны прежним вероятностям α_i . Число столкновений частиц, принадлежащих i -й группе, будет пропорционально произведению числа частиц, принадлежащих этой группе, на общее число частиц. Следовательно, исправленное уравнение (3), учитывающее парные столкновения диффундирующих частиц, будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(\nu_i + k\rho)\rho_i + \alpha_i F, \tag{12}$$

где k — константа. Переменная F теперь будет равна общему числу столкновений диффундирующих частиц как с молекулами среды, так и друг с другом:

$$F = \sum_{i=1}^N (\nu_i \rho_i + D_i \nabla^2 \rho_i) + k\rho^2. \tag{13}$$

3. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ

Систему уравнений (2), (12) можно свести (см. Приложение) к одному уравнению относительно общей концентрации $\rho(t, x)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} = & a^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \left\{ \int_0^t \Theta(t-t') \rho(x, t') \times \right. \\ & \left. \times \exp \left[- \int_{t'}^t k \rho(x, t'') dt'' \right] dt' \right\} + \\ & + a^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \left\{ \left[\Omega_\beta(t, x) - L^{-1} [\bar{\Theta}(s) \bar{\Phi}_\beta(s, x)] \right] \rho^0(x) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left(\int_0^t -k \rho(y, x) dy \right) \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\Theta(t)$ — функция, которая в пространстве изображений Лапласа представляется в виде $\bar{\Theta}(s) = \bar{\Omega}_\alpha(s) / \bar{\Phi}_\alpha(s)$;

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha(t) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \exp(-\nu_i t), \\ \Phi_\beta(t, x) &= \sum_{i=1}^N \beta_i(x) \exp(-\nu_i t), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Omega_\alpha(t) &= \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i} \exp(-\nu_i t), \\ \Omega_\beta(t, x) &= \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i(x)}{\nu_i} \exp(-\nu_i t). \end{aligned} \quad (16)$$

Символ $L^{-1}[f(s)]$ здесь означает обратное преобразование Лапласа функции $f(s)$.

Если выполняется условие

$$\int_0^t k \rho(y, x) dy \ll 1, \quad (17)$$

то экспоненту в уравнении (14) можно заменить единицей, и оно сведется к уравнению (8). Такое приближение будет справедливо при t , изменяющемся от нуля до некоторого значения T , величина которого зависит от величины произведения $k\rho$. Таким образом, при малых концентрациях на начальном этапе развития диффузионного процесса межчастичные взаимодействия не будут оказывать существенного влияния, и, если в начальный момент времени частицы распределены по группам в соответствии с коэффициентами α_i , а функция $\bar{\psi}(s)$ при малых s представима в виде (10), то диффузионный процесс будет описываться уравнением с дробной производной по времени (11).

На заключительном этапе развития диффузионного процесса будет выполняться условие локально-равновесного распределения частиц по группам, которое, согласно уравнению (12), записывается в виде

$$\rho_i = \frac{\frac{\alpha_i}{\nu_i + k\rho}}{\sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j}{\nu_j + k\rho}} \rho. \quad (18)$$

Отсюда следует, что на заключительном этапе обшая концентрация будет удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial \rho(t, x)}{\partial t} = \frac{a^2}{k} \nabla^2 \frac{\bar{\psi}(k\rho) - 1 + \xi k\rho}{1 - \bar{\psi}(k\rho)}. \quad (19)$$

Если функция $\bar{\psi}(s)$ при малых s представима в виде (10), то это уравнение сводится к уравнению пористой среды [5]

$$\frac{\partial \rho(t, x)}{\partial t} = \frac{Aa^2}{k^{1-n}\xi} \nabla^2 \rho^n(t, x). \quad (20)$$

Это уравнение можно записать в виде классического уравнения диффузии с коэффициентом диффузии равным $nAa^2 / (k\rho)^{1-n}\xi$. При расширении облака частиц в неограниченном пространстве концентрация частиц будет монотонно уменьшаться, а коэффициент диффузии — монотонно возрастать, вследствие чего будет наблюдаться супердиффузия. Однако при конечных концентрациях коэффициент диффузии будет оставаться ограниченным, поэтому данное уравнение может описывать стационарное распределение концентраций.

4. ВКЛЮЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ЧЛЕНОВ

Предложенная модель может быть обобщена путем учета химических превращений. Поскольку основные уравнения модели являются марковскими, включение в них реакционных членов не представляет особой проблемы при любых механизмах превращений. В этом отношении рассматриваемая модель выгодно отличается от других моделей аномальной диффузии, в которых включение реакционных членов представляет собой серьезную проблему.

Рассмотрим несколько примеров.

Если количество диффундирующих частиц убывает в результате спонтанных необратимых превращений, то система уравнений, описывающих процессы диффузии-реакции, будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N D_i \nabla^2 \rho_i - \kappa \rho, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(\nu_i + k\rho)\rho_i + \alpha_i F - \kappa \rho_i. \quad (22)$$

При выполнении условия $\kappa \gg k\rho$ (т. е., в случае быстрой реакции) членом, описывающим межчастичные взаимодействия, можно пренебречь, и уравнение (22) сведется к линейному уравнению

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F - \kappa \rho_i. \quad (23)$$

В уравнениях (21), (22) не учтены обратная реакция и столкновения между исходными частицами и продуктом реакции. Чтобы их учесть, нужно одновременно решать уравнения для обоих реагентов. Если продукт реакции имеет те же диффузионные свойства, что и исходное вещество, то эти уравнения будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho^A}{\partial t} = \sum_{i=1}^N D_i \nabla^2 \rho_i^A - \kappa^A \rho^A + \kappa^B \rho^B, \quad (24)$$

$$\frac{\partial \rho_i^A}{\partial t} = -[\nu_i + k(\rho^A + \rho^B)] \rho_i^A + \alpha_i F^A - \kappa^A \rho_i^A + \kappa^B \rho_i^B, \quad (25)$$

$$\frac{\partial \rho^B}{\partial t} = \sum_{i=1}^N D_i \nabla^2 \rho_i^B + \kappa^A \rho^A - \kappa^B \rho^B, \quad (26)$$

$$\frac{\partial \rho_i^B}{\partial t} = -[\nu_i + k(\rho^A + \rho^B)] \rho_i^B + \alpha_i F^B + \kappa^A \rho_i^A - \kappa^B \rho_i^B, \quad (27)$$

где верхним индексом «А» отмечены величины, относящиеся к одному реагенту, а индексом «В» — величины, относящиеся к другому реагенту.

Если превращение происходит в момент столкновения частицы с молекулой среды, то уравнение для парциальной концентрации можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(\nu_i + k\rho)\rho_i + \alpha_i G, \quad (28)$$

где

$$G = \sum_{i=1}^N (1 - \gamma)(\nu_i \rho_i + D_i \nabla^2 \rho_i) + k\rho^2,$$

γ — вероятность того, что столкновение приводит к превращению. Суммируя уравнения (28), получим уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N (1 - \gamma) D_i \nabla^2 \rho_i - \sum_{i=1}^N \gamma \nu_i \rho_i. \quad (29)$$

Уравнения (28), (29) можно свести к одному уравнению относительно общей концентрации. При выполнении условия $\beta_i(x) = \alpha_i$ оно будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} = & (1 - \gamma) a^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \left\{ \int_0^t \Theta(t - t') \rho(x, t') \times \right. \\ & \times \exp \left[- \int_{t'}^t k \rho(x, t'') dt'' \right] dt' \left. \right\} - \gamma \int_0^t \Theta_1(t - t') \times \\ & \times \rho(x, t') \exp \left[- \int_{t'}^t k \rho(x, t'') dt'' \right] dt', \quad (30) \end{aligned}$$

где $\Theta_1(t)$ — функция, которая в пространстве изображений Лапласа представляется в виде $\bar{\Theta}_1(s) = \bar{\psi}(s) / \bar{\Phi}_\alpha(s)$.

5. СВЯЗЬ С МОДЕЛЬЮ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ С НЕПРЕРЫВНЫМ ВРЕМЕНЕМ

Уравнение (8) можно получить в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем, если предположить, что функция распределения скачков при малых волновых числах в переменных Лапласа–Фурье имеет вид

$$\tilde{\Psi}(s, q) = \bar{\psi}(s) - q^2 a^2 \left[\frac{\bar{\psi}(s) - 1 + \xi s}{s^2} \right]. \quad (31)$$

(Тильда над символом означает преобразование Фурье.) Таким образом, система уравнений (2), (3) при парциальных коэффициентах диффузии, выражающихся по формуле (7), является марковским представлением модели субдиффузии в неоднородной среде, функция ψ является функцией распределения времени ожидания, а предположение (10) является известным предположением относительно вида этой функции [9, 14].

Если функция $\bar{\psi}(s)$ при малых s представлена в виде (10), то функция распределения скачков (31) на больших временах в переменных t, q будет иметь вид

$$\tilde{\Psi}(t, q) = \psi(t) (1 - \text{Const} \cdot q^2 t^2). \quad (32)$$

Отсюда видно, что в рассматриваемой модели дисперсия распределения длин скачков пропорциональна квадрату времени ожидания. В этом отношении данная модель аналогична модели «Levy walks» [9]. Однако между двумя моделями существует и важное отличие. В данной модели частицы движутся с

разными скоростями и соотношение (5) выполняется только для средних величин по группе. В то же время в модели «Levy walks» все частицы движутся с одной и той же скоростью, что, конечно же, является сильным упрощением реальной картины.

6. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУПП ЧАСТИЦ

Найдем условие, при котором функция $\bar{\psi}(s)$ при малых s будет иметь вид (10). Для простоты будем считать, что распределение групп частиц по частотам является непрерывной функцией $\alpha(\nu)$. Тогда задача заключается в определении условий, при которых будет справедливо представление

$$\int_0^\infty \frac{\nu \alpha(\nu)}{\nu + s} d\nu = 1 - \xi s + A s^{1+n} + o(s^{1+n}). \quad (33)$$

Преобразуем данное соотношение к следующему виду:

$$s \int_0^\infty \frac{\alpha(zs)}{z(1+z)} dz = A s^{1+n} + o(s^{1+n}). \quad (34)$$

Отсюда видно, что функция $\alpha(\nu)$ при малых ν должна быть представлена в виде

$$\alpha(\nu) = B \nu^n + o(\nu^n). \quad (35)$$

Константы A и B связаны между собой соотношением $A = B\pi / \sin(n\pi)$.

Распределение групп по временам пребывания связано с распределением по частотам следующим образом:

$$\gamma(\tau) = \frac{1}{\tau^2} \alpha\left(\frac{1}{\tau}\right). \quad (36)$$

Отсюда следует, что функцию $\gamma(\tau)$ при больших τ можно представить в виде

$$\gamma(\tau) = B \frac{1}{\tau^{2+n}} + o\left(\frac{1}{\tau^{2+n}}\right). \quad (37)$$

Поскольку длины пробегов пропорциональны временам пребывания, распределение по длинам пробегов будет иметь аналогичный вид.

Приведем два конкретных распределения $\alpha(\nu)$, удовлетворяющих условию (35), и таких, что с их помощью могут быть найдены явные выражения для функции распределения времени ожидания. Первое распределение соответствует так называемой изотерме адсорбции Тота [15] и выглядит следующим образом:

$$\alpha(\nu) = \frac{\xi}{\pi [1 + (\xi\nu)^{2n} + 2(\xi\nu)^n \cos(n\pi)]^{1/2n}} \times \sin \left\{ \frac{1}{n} \arcsin \left[\frac{\sin(n\pi)}{[1 + (\xi\nu)^{2n} + 2(\xi\nu)^n \cos(n\pi)]^{1/2}} \right] \right\}. \quad (38)$$

Это распределение позволяет получить явное выражение для изображения Лапласа функции $\psi(t)$:

$$\bar{\psi}(s) = 1 - \xi s / [1 + (\xi s)^n]^{1/n}. \quad (39)$$

Второе распределение — это гамма-распределение

$$\alpha(\nu) = \frac{\beta^{1+n}}{\Gamma(1+n)} \nu^n \exp(-\beta\nu). \quad (40)$$

С его помощью можно найти явный вид функции $\psi(t)$, а также связанных с ней функций $\Phi_\alpha(t)$ и $\Omega_\alpha(t)$:

$$\psi(t) = \frac{(1+n)\beta^{1+n}}{(\beta+t)^{2+n}}, \quad \Phi_\alpha(t) = \frac{\beta^{1+n}}{(\beta+t)^{1+n}}, \quad (41)$$

$$\Omega_\alpha(t) = \frac{\beta^{1+n}}{n(\beta+t)^n}.$$

Параметр β связан с параметрами ξ и n следующим образом: $\beta = \xi n$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качественная картина развития диффузионного процесса в рассматриваемой модели аналогична картине, подробно рассмотренной в работе [11]. Отличие заключается лишь в том, что в [11] частицы со временем перетекают из групп, в которых они более подвижны, в группы, в которых они менее подвижны, в то время как здесь происходит обратный переход. Вследствие этого в [11] имеет место субдиффузия, а в рассматриваемой модели — супердиффузия.

Параметрами модели являются: a^2 — параметр, характеризующий величину среднего квадрата скорости частиц, k — параметр, характеризующий интенсивность межчастичных столкновений, и функция ψ , характеризующая распределение длин скачков. Эта функция будет иметь различный вид в зависимости от структуры среды, в которой происходит диффузия. Вид, в точности определяемый уравнением (10), она будет иметь, например, в случае диффузии разреженного газа в неупорядоченной пористой среде. В работах [16–18] показано, что при определенных сочетаниях структуры пористого пространства и закона отражения частиц от стенок пор

распределение длин пробегов при больших l будет иметь вид

$$\alpha(l) \sim 1/l^{2+n} \quad (42)$$

с параметром n , удовлетворяющим условиям $n > 0$, $n < 1$. Это означает, что функция $\bar{\psi}(s)$ при малых s будет иметь вид (10), а функция $\psi(t)$ при больших t — вид

$$\psi(t) \sim 1/t^{2+n}. \quad (43)$$

Если асимптотика (43) является промежуточной (т.е., если функция $\psi(t)$ удовлетворяет условию $\psi(t) \sim 1/t^{2+n}$ в некотором ограниченном интервале времени, но при $t \rightarrow \infty$ убывает по экспоненциальному закону [6]), то супердиффузия будет наблюдаться в ограниченном интервале времени.

Если промежуток времени, на котором имеет место асимптотика (43), мал, то аномальность практически не будет проявляться и диффузия может описываться классическим уравнением. Однако, если диффузия сопровождается химической реакцией, то и в этом случае должны использоваться неклассические уравнения. Это объясняется тем, что химическая реакция нарушает локально-равновесное распределение частиц по группам, вследствие чего классическое уравнение диффузии-реакции оказывается неадекватным. Расчеты по определению скорости реакционно-диффузионного фронта показывают, что в случае среды, в которой чистый диффузионный процесс, не осложненный химической реакцией, не проявляет существенных аномальных свойств, скорость фронта, вычисленная с помощью неклассических уравнений, может в несколько раз отличаться от скорости, вычисленной с помощью классического уравнения. Эти вопросы являются предметом другой публикации.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Интегрируя уравнения (12), сведем систему уравнений (2), (12) к двум уравнениям:

$$\begin{aligned} \rho(t, x) = & \rho^0(x)\Phi_\beta(t) \exp\left(-\int_0^t k\rho(y, x) dy\right) + \\ & + \int_0^t \Phi_\alpha(t-t') \exp\left(-\int_{t'}^t k\rho(y, x) dy\right) \times \\ & \times F(t', x) dt', \quad (\text{П.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t, x)}{\partial t} = & \\ = & a^2 \nabla^2 \left[\rho^0(x)\Omega_\beta(t) \exp\left(-\int_0^t k\rho(y, x) dy\right) + \right. \\ & + \int_0^t \Omega_\alpha(t-t') \exp\left(-\int_{t'}^t k\rho(y, x) dy\right) \times \\ & \left. \times F(t', x) dt' \right]. \quad (\text{П.2}) \end{aligned}$$

(Дальнейшие преобразования в основном совпадают с аналогичными преобразованиями в работе [19].) Умножая уравнение (П.1) на $\exp(\int_0^t k\rho(y, x) dy)$, получим

$$\begin{aligned} \rho(t, x) \exp\left(\int_0^t k\rho(y, x) dy\right) = & \rho^0(x)\Phi_\beta(t, x) + \\ & + \int_0^t \Phi_\alpha(t-t') \exp\left(\int_0^{t'} k\rho(y, x) dy\right) \times \\ & \times F(t', x) dt'. \quad (\text{П.3}) \end{aligned}$$

Совершая над этим соотношением преобразование Лапласа по переменной t , получим

$$\begin{aligned} L \left[\rho(t, x) \exp\left(\int_0^t k\rho(y, x) dy\right) \right] = & \rho^0(x)\bar{\Phi}_\beta(s, x) + \\ & + \bar{\Phi}_\alpha(s)L \left[\exp\left(\int_0^t k\rho(y, x) dy\right) F(t, x) \right]. \quad (\text{П.4}) \end{aligned}$$

Символ $L[f(t)]$ здесь означает преобразование Лапласа функции $f(t)$. Умножая это соотношение на $\bar{\Omega}_\alpha(s)$, деля его на $\bar{\Phi}_\alpha(s)$ и совершая затем обратное преобразование Лапласа, получим

$$\begin{aligned} \int_0^t \Theta(t-t')\rho(t', x) \exp\left(\int_0^{t'} k\rho(y, x) dy\right) dt' = & \\ = & \rho^0(x)L^{-1} [\bar{\Theta}(s)\bar{\Phi}_\beta(s, x)] + \\ & + \int_0^t \Omega_\alpha(t-t') \exp\left(\int_0^{t'} k\rho(y, x) dy\right) \times \\ & \times F(t', x) dt'. \quad (\text{П.5}) \end{aligned}$$

Умножая соотношение (П.5) на $\exp\left(-\int_0^t k\rho(y, x) dy\right)$ и подставляя его в (П.2), получаем уравнение (14).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Metzler and J. Klafter, *J. Phys. A: Math. Gen.* **37**, R161 (2004).
2. J.-P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
3. M. V. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
4. В. В. Учайкин, *УФН* **173**, 847 (2003).
5. C. Tsallis and D. J. Bukman, *Phys. Rev. E* **54**, R2197 (1996).
6. А. И. Саичев, С. Г. Уткин, *ЖЭТФ* **126**, 502 (2004).
7. И. А. Драников, П. С. Кондратенко, А. В. Матвеев, *ЖЭТФ* **125**, 1085 (2004).
8. А. М. Дыхне, П. С. Кондратенко, А. В. Матвеев, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 464 (2004).
9. I. M. Sokolov and R. Metzler, *Phys. Rev. E* **67**, 010101(R) (2003).
10. A. T. Silva, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, M. K. Lenzi, and L. R. da Silva, *Physica A* **375**, 65 (2007).
11. В. П. Шкилев, *ЖЭТФ* **132**, 1214 (2007).
12. N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, Q. Yuan, and E. A. Schiff, *Phys. Rev. B* **73**, 045326 (2006).
13. J. Bisquert, *Phys. Rev. B* **77**, 235203 (2008).
14. J. Klafter, A. Blumen, and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. A* **35**, 3081 (1987).
15. J. Toth, W. Rudzinski, A. Waskmundski, M. Jaroniec, and S. Sokolowski, *Acta Chim. Acad. Sci. Hun.* **82**, 11 (1974).
16. P. Levitz, *Europhys. Lett.* **39**, 593 (1997).
17. A. J. Dammers and M.-O. Coppens, *Diff. Fund.* **2**, 14.1 (2005).
18. S. Zschiegner, S. Russ, A. Bunde, M.-O. Coppens, and J. Kärger, *Diff. Fund.* **7**, 17.1 (2007).
19. A. Yadav and W. Horsthemke, *Phys. Rev. E* **74**, 066118 (2006).