ЖЭТФ, 2007, том 132, вып. 5 (11), стр. 1214–1221

ДИФФУЗИЯ В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

В. П. Шкилев[*]

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

Поступила в редакцию 11 декабря 2006 г.

Рассмотрены уравнения, описывающие диффузию на неоднородной решетке при малых концентрациях с учетом блокировки узлов. Показано, что в случае сильно неоднородной решетки пренебрегать блокировкой узлов нельзя даже при весьма малых концентрациях. Установлено, что уравнение с дробной производной по времени может быть справедливым только в ограниченном интервале времени. На больших временах аномальный диффузионный процесс, который на начальном этапе описывается уравнением с дробной производной по времени, должен описываться обычным уравнением диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации.

PACS: 02.50.-r, 05.40.Fb

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузия в неоднородных средах часто не подчиняется классическим законам диффузии [1–3]. Систематическое теоретическое изучение аномальных диффузионных процессов началось несколько десятилетий назад [4–6]. В последние годы особое внимание уделяется выводу макроскопических уравнений, которые могли бы заменить классическое уравнение диффузии при описании аномальных диффузионных процессов [7–10]. Наиболее популярен и считается наиболее обоснованным подход к решению данной проблемы, использующий модель случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ). Однако этот подход имеет серьезные недостатки. Во-первых, он так же, как и все феноменологические подходы, не позволяет установить связь между параметрами макроскопических уравнений и микроскопическими характеристиками системы диффузант – диффузионная среда. Во-вторых, модель СБНВ основана на предположении, что частицы движутся независимо друг от друга. Поэтому она не может использоваться при рассмотрении процессов, в которых пренебрегать взаимодействием частиц нельзя. В-третьих, возможность замены реального диффузионного процесса в неупорядоченной среде эффективным диффузионным процессом на регулярной решетке в общем виде доказана [11][1)] только для случая хаотического распределения частиц по различным элементам неоднородности в начальный момент времени. Однако начальные распределения могут быть разными и могут оказывать существенное влияние на ход диффузионного процесса. Кроме того, в этом подходе обычно используется необоснованное предположение, что аномальный диффузионный процесс — это явление асимптотическое, наблюдающееся при $t \to \infty$. Из-за этого получающиеся в рамках такого подхода уравнения не могут корректно описывать переход к стационарному состоянию. В действительности, как показывают реальные физические модели, аномальная диффузия — это явление переходное, наблюдающееся в ограниченном интервале времени [5, 6]. Эксперимен-

[*] E-mail: shkilevv@ukr.net

[1)] Преобразования в работе [11], начинающиеся формулой (9) и заканчивающиеся формулой (12), содержат принципиальную ошибку. На самом деле в этих преобразованиях нет необходимости, так как выражение для оператора $\underline{M}(z)$ может быть найдено из условия, чтобы удовлетворялось уравнение (14), т. е. из соотношения $\langle (z\underline{I} - \underline{V})^{-1} \rangle = [(z\underline{I} - \underline{M}(z))]^{-1}$. Чтобы обосновать использование в рамках модели СБНВ конкретных выражений для функции распределения, нужно было бы, используя выражение для оператора $\underline{M}(z)$, доказывать, что эти выражения для функции распределения могут фактически реализоваться. Но этого, к сожалению, не делается.

тальные данные также свидетельствуют о том, что, если аномальный диффузионный процесс в макроскопически однородной среде наблюдать достаточно долго, он переходит в нормальный процесс. (В оригинальной работе, в которой была впервые предложена аппроксимация функции распределения времени ожидания функцией $\mathrm{const}/t^{1+\alpha}$, было акцентировано внимание на том факте, что эта аппроксимация справедлива только в ограниченном интервале времени и что центральная предельная теорема нарушается лишь в том смысле, что гауссово распределение не успевает сформироваться за время эксперимента, см. [6, с. 2468]. Однако впоследствии существенным признаком аномальной диффузии стали считать нарушение центральной предельной теоремы в безусловном смысле [1, 12]).

Аномальная диффузия наблюдается в средах со сложной структурой, свойства которых отличаются большим разнообразием и зависят от множества факторов. Поэтому представляется маловероятным, чтобы адекватное описание аномальных диффузионных процессов могло быть достигнуто на основе простого феноменологического принципа. Адекватные модели должны быть основаны на рассмотрении процессов на микроскопическом уровне при учете реальной структуры среды. Такие модели существуют в большом количестве в различных областях (например, модель бидисперсного сорбента в теории сорбции, модель многократного захвата в теории переноса заряда, различные модели зернограничной диффузии в металловедении и др.). Общим для всех этих моделей является отсутствие локально-равновесного распределения диффундирующих частиц по различным элементам неоднородности. По нашему мнению задача должна заключаться в совершенствовании подобных моделей и разработке аналогичных моделей, приспособленных к другим физическим ситуациям.

В работах [13–15] в рамках решеточной модели диффузии выведена система уравнений, способная описывать различные виды аномальной диффузии. От других подобных систем уравнений она отличается тем, что все элементы неоднородности входят в нее симметричным образом. Эта модель может использоваться для описания диффузии легкой примеси внедрения в аморфных твердых телах, а также диффузии частиц по неоднородным твердым поверхностям и в микропористых телах. Линейный вариант этой модели сводится к одному интегродифференциальному уравнению относительно общей концентрации частиц, которое может быть решено известными методами. Однако нелинейная модель достаточно сложна как для практического решения, так и для теоретического анализа, особенно в случае сильно неоднородной решетки, когда число типов узлов велико. В данной работе рассматривается упрощенный вариант нелинейных уравнений и анализируются условия, при которых они могут быть сведены к линейным уравнениям. Основной вывод заключается в том, что при некоторых видах распределений узлов по временам пребывания линейные уравнения, обычно использующиеся для описания диффузии при малых концентрациях, являются неадекватными даже при весьма малых концентрациях. В частности, неадекватным при сколь угодно малых концентрациях является уравнение с дробной производной по времени.

2. УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ, УЧИТЫВАЮЩИЕ БЛОКИРОВКУ УЗЛОВ

Для вывода диффузионных уравнений, учитывающих взаимное влияние частиц, используем подход, аналогичный предложенному в работе [16]. Исходя из основного кинетического уравнения, получим уравнения для вероятностей заполнения отдельных узлов, а затем, используя приближение среднего поля, перейдем к континуальному пределу.

Основное кинетическое уравнение, описывающее случайные блуждания совокупности частиц по узлам решетки имеет вид

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{\sigma},t)}{\partial t} = \\ = \sum_{\sigma'} \left[w(\boldsymbol{\sigma}_1 \to \boldsymbol{\sigma}) P(\boldsymbol{\sigma}_1, t) - w(\boldsymbol{\sigma} \to \boldsymbol{\sigma}_1) P(\boldsymbol{\sigma}, t) \right], \quad (1)$$

где $P(\boldsymbol{\sigma}, t)$ — вероятность найти совокупность частиц в момент времени t в конфигурации, задаваемой вектором $\boldsymbol{\sigma}$; число компонент вектора $\boldsymbol{\sigma}$ равно числу узлов, значение компоненты σ_n равно единице, если в узле n находится частица, и нулю, если он пуст; $w(\boldsymbol{\sigma}_1 \to \boldsymbol{\sigma})$ — вероятность перехода в единицу времени между двумя конфигурациями, различающимися положением только одной частицы. Для простоты будем считать, что взаимное влияние частиц сводится к блокировке узлов (в одном узле одновременно может находиться не более одной частицы). В таком случае будет выполняться равенство $w(\boldsymbol{\sigma}_1 \to \boldsymbol{\sigma}) = W_{mn}$, где W_{mn} — вероятность того, что частица совершит скачок из узла n в соседний пустой узел m в единицу времени, n — номер узла, который в конфигурации $\boldsymbol{\sigma}_1$ занят, а в конфигурации $\boldsymbol{\sigma}$ пуст, а m — номер узла, который в конфигурации $\boldsymbol{\sigma}_1$ пуст, а в конфигурации $\boldsymbol{\sigma}$ занят. Суммируя уравнения (1) по всем конфигурациям, в которых узел n занят, получим следующее уравнение:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = \sum_m \left[W_{nm} Q_{nm} - W_{mn} Q_{mn} \right], \qquad (2)$$

где P_n — вероятность того, что узел n занят; Q_{mn} — совместная вероятность того, что узел n занят, а соседний с ним узел m пуст.

Предполагая, что на неоднородной решетке имеется конечное число типов узлов и что замкнутое описание диффузионного процесса может быть достигнуто в терминах парциальных концентраций частиц, находящихся в узлах различных типов, осуществим переход к континуальному пределу в два этапа. Вначале получим уравнение неразрывности, описывающее процесс пространственного выравнивания общей концентрации, а затем найдем уравнения для парциальных концентраций, описывающих процесс установления локально равновесного распределения частиц по узлам разных типов [14].

Из уравнения (2) следует, что поток частиц через единичную площадку выражается в виде

$$q = \sum_n \sum_m \left[W_{nm} Q_{nm} - W_{mn} Q_{mn} \right], \qquad (3)$$

где суммирование ведется по таким парам узлов, для которых соединяющая их прямая пересекает рассматриваемую площадку, причем узел m лежит слева от нее, а узел n — справа. Перегруппировывая члены, приведем выражение (3) к виду

$$q = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \lambda h \alpha_{ij} \rho^m W_{ij} \left\{ Q_{ij}^- - Q_{ij}^+ \right\}. \qquad (4)$$

Здесь h — расстояние между узлами решетки, α_{ij} — функция распределения пар узлов, ρ^m — концентрация узлов, λ — безразмерный параметр порядка единицы, точное значение которого зависит от вида решетки, Q_{ij}^- — совместная вероятность того, что узел j-го типа, лежащий слева от рассматриваемой площадки занят, а соседний узел i-го типа, лежащий справа, пуст; Q_{ij}^+ — совместная вероятность того, что узел j-го типа, лежащий справа от рассматриваемой площадки занят, а соседний узел i-го типа, лежащий слева, пуст; суммирование ведется по типам узлов, N — количество типов узлов. Используя приближение среднего поля, запишем совместные вероятности в виде

$$\begin{aligned} Q_{ij}^- &= \theta_j \left(-\frac{h}{2} \right) \left[1 - \theta_i \left(\frac{h}{2} \right) \right], \\ Q_{ij}^+ &= \theta_j \left(\frac{h}{2} \right) \left[1 - \theta_i \left(-\frac{h}{2} \right) \right], \end{aligned} \qquad (5)$$

где θ_i — степень заполнения узлов i-го типа, равная числу частиц, расположенных в данный момент времени в узлах i-го типа в пределах элементарного физического объема, деленному на общее число узлов i-го типа в пределах этого объема. Подставляя (5) в (4) и проводя преобразования, найдем выражение для вектора потока:

$$\begin{aligned} J = -\rho^m z a^2 \times \\ \times \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \alpha_{ij} W_{ij} \left[(1-\theta_i) \nabla \theta_j - \theta_j \nabla (1-\theta_i) \right], \end{aligned} \qquad (6)$$

где z — координационное число решетки, a^2 — параметр, по порядку величины равный квадрату расстояния между узлами решетки. Предполагая, что узлы расположены хаотическим образом: $\alpha_{ij} = \alpha_i \alpha_j$, где α_i — доля узлов i-го типа, и что скорости перехода зависят только от типа исходного узла: $W_{ij} = K_j$ (модель случайных ловушек), можем записать уравнение неразрывности в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t,r)}{\partial t} = \\ = a^2 \nabla \left\{ (1-\theta(t,r))^2 \nabla \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{\rho_i(t,r)}{\tau_i (1-\theta(t,r))} \right] \right\}. \end{aligned} \qquad (7)$$

Здесь $\rho = \sum\limits_{i=1}^{N} \rho_i$ — общая концентрация частиц, $\rho_i = \rho^m \alpha_i \theta_i$ — концентрация частиц, расположенных в узлах i-го типа, $\tau_i = (zK_i)^{-1}$ — среднее время пребывания частицы в узле i-го типа.

Уравнения, описывающие процесс установления локального равновесия в отсутствие градиентов концентраций, найдем путем суммирования уравнений (2) по всем узлам определенного типа. Используя затем приближение среднего поля, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = z \sum_{j=1}^{N} \alpha_j \left[K_j \theta_j (1-\theta_i) - K_i \theta_i (1-\theta_j) \right], \\ i = 1, 2, \ldots, N. \end{aligned} \qquad (8)$$

Поскольку в этих уравнениях отсутствуют диффузионные члены, они противоречат уравнению неразрывности. Чтобы устранить противоречие, приведем их к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i(t,r)}{\partial t} = -(1-\theta(t,r)) \frac{\rho_i(t,r)}{\tau_i} + \\ + \alpha_i (1-\theta_i(t,r)) F(t,r), \quad i = 1, 2, \ldots, N \end{aligned} \qquad (9)$$

и будем считать, что $F(t,r)$ равно не $\sum\limits_{i=1}^{N} \rho_i(t,r)/\tau_i$, как следует из уравнения (8), а

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\rho_i(t,r)}{\tau_i}+$$
$$+a^2\nabla\left\{(1-\theta(t,r))^2\,\nabla\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\rho_i(t,r)}{\tau_i\,(1-\theta(t,r))}\right]\right\}. \qquad (10)$$

Поскольку добавленные члены пренебрежимо малы, они не окажут влияния на получающиеся результаты.

Уравнения (9) совместно с уравнением неразрывности (7) составляют замкнутую непротиворечивую систему уравнений, описывающую диффузию в неоднородной среде с учетом блокировки узлов.

3. УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

Если предположить, что малыми являются как общая степень заполнения ($\theta \ll 1$), так и степени заполнения отдельных типов узлов ($\theta_i \ll 1$), то от системы уравнений (7), (9) можно перейти к линейным уравнениям

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=a^2\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2\rho_i}{\tau_i}, \qquad (11)$$

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial t}=-\frac{\rho_i}{\tau_i}+\alpha_i F, \quad i=1,2,\ldots,N. \qquad (12)$$

В пределе больших времен, когда удовлетворяется гипотеза о локальном равновесии,

$$0=-\frac{\rho_i}{\tau_i}+\alpha_i F, \quad i=1,2,\ldots,N, \qquad (13)$$

ограничения на степени заполнения отдельных типов узлов $\theta_i \ll 1$ можно переписать в виде ограничений на общую степень заполнения:

$$\theta \ll \frac{\xi}{\tau_i}, \quad i=1,2,\ldots,N, \qquad (14)$$

где

$$\xi=\sum_{i=1}^{N}\alpha_i\tau_i$$

— среднее время пребывания частицы в узле решетки. Отсюда видно, что для решеток с широким распределением узлов по временам пребывания, удовлетворяющих условию $\xi \ll \tau_i^{max}$, линейные уравнения могут использоваться только при весьма малых концентрациях.

Чтобы установить, насколько малыми должны быть концентрации в том случае, когда структура среды (т. е. параметры ρ^m, α_i, τ_i) заранее неизвестна, можно использовать экспериментальные данные по растворимости диффузанта в данной среде (или данные по адсорбции, если речь идет о поверхностной диффузии). Степени заполнения всех типов узлов будут малыми по сравнению с единицей только при таких концентрациях, при которых кривая растворимости следует закону Сивертса (или изотерма адсорбции следует закону Генри), следовательно, только при таких концентрациях будут справедливы линейные уравнения (11), (12). Как известно, в реальных неоднородных средах закон Сивертса (Генри) может нарушаться уже при очень малых концентрациях [17, 18].

При моделировании аномальной диффузии в целях математического удобства от широких, но ограниченных распределений узлов по временам пребывания, имеющих место в действительности, переходят к распределениям, простирающимся до бесконечности, причем с бесконечным средним временем ξ пребывания частицы в узле [5, 6]. При таких распределениях локальное равновесие никогда не достигается, поэтому гипотеза о локальном равновесии использоваться не может. Чтобы показать неадекватность линейных уравнений в этом случае, рассмотрим конкретный пример.

В качестве распределения узлов по типам возьмем непрерывное распределение, соответствующее уравнению с дробной производной по времени

$$\alpha(\tau)=\frac{\sin(n\pi)}{\pi\tau\left[(A/\tau)^n+(\tau/A)^n+2\cos(n\pi)\right]}, \qquad (15)$$

где τ меняется в пределах от нуля до бесконечности [14]. Рассмотрим процесс перераспределения частиц между узлами разных типов в отсутствие градиентов концентраций в частном случае $n=0.5$. Если в начальный момент времени частицы распределены по узлам разных типов хаотическим образом, т. е. если $R(\tau,0)=\alpha(\tau)\rho$ (поскольку распределение является непрерывным, вместо концентраций ρ_i используются концентрации $R(\tau,t)$, через которые общая концентрация выражается как $\rho(t)=\int R(\tau,t)\,d\tau$), то, как следует из уравнений (12), выражение для концентраций в пространстве изображений Лапласа будет иметь вид

$$\overline{R}(\tau,s)=\frac{\alpha(\tau)\tau\rho}{(1+\tau s)\left(1-\overline{\psi}(s)\right)}. \qquad (16)$$

Здесь

$$\overline{\psi}(s)=\sum_i\frac{\alpha_i}{1+s\tau_i}$$

— лаплас-образ функции распределения времени ожидания, который в рассматриваемом случае (т. е. при $\alpha(\tau)$, задаваемом формулой (15)) равен $1/(1+(As)^{0.5})$ [14]. Переходя в соотношении (16) к оригиналам, получаем зависимости концентраций от времени:

$$R(\tau,t)=\alpha(\tau)\rho\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\times\\ \times\left[1+\frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{\tau}{A}}\int\limits_0^{\sqrt{t/\tau}}\exp\lambda^2 d\lambda\right]. \quad (17)$$

Функция (17) изменяется следующим образом: при малых t возрастает, достигает максимума и затем, при стремлении t к бесконечности, убывает до нуля. Точка максимума определяется из уравнения

$$\exp(-x)\int\limits_0^{\sqrt{x}}\exp\lambda^2 d\lambda=\frac{1}{\sqrt{x}}-\pi\sqrt{\frac{A}{\tau}}\,\exp(-x), \quad (18)$$

где $x=t/\tau$. При больших τ вторым членом в правой части (18) можно пренебречь, и тогда получаем, что значение x в точке максимума x^{max} не зависит от τ, время в точке максимума связано с τ соотношением $t^{max}=x^{max}\tau$, а степень заполнения узлов в точке максимума равна

$$\frac{\theta}{\pi}\sqrt{\frac{\tau}{Ax^{max}}}\,.$$

Отсюда видно, что степени заполнения узлов с большими временами пребывания будут превышать значение, равное единице, при сколь угодно малой общей концентрации частиц. Более того, в данном случае все частицы с течением времени будут неограниченно перетекать на узлы со все более и более высокими значениями времени пребывания. Предельным состоянием будет состояние, при котором все частицы находятся на узлах с $\tau=\infty$, т. е. состояние полной неподвижности.

4. НЕЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Если общая концентрация мала, но условия применимости линейных уравнений не выполняются, то нужно использовать нелинейную систему уравнений

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=a^2\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2\rho_i}{\tau_i}, \quad (19)$$

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial t}=-\frac{\rho_i}{\tau_i}+\alpha_i(1-\theta_i)F, \quad i=1,2,\ldots,N. \quad (20)$$

Эту систему, состоящую из большого числа уравнений, можно путем исключения парциальных концентраций ρ_i свести к системе из двух уравнений:

$$\rho(t,r)=\rho^0(r)\Phi(t)\exp\left(-\int\limits_0^t\frac{F(y,r)}{\rho^m}\,dy\right)+\\ +\int\limits_0^t\Psi(t-t')\exp\left(-\int\limits_{t'}^t\frac{F(y,r)}{\rho^m}\,dy\right)F(t',r)\,dt', \quad (21)$$

$$\frac{\partial\rho(t,r)}{\partial t}=\\ =a^2\nabla^2\left[\rho^0(r)\varphi(t)\exp\left(-\int\limits_0^t\frac{F(y,r)}{\rho^m}\,dy\right)+\right.\\ \left.+\int\limits_0^t\psi(t-t')\exp\left(-\int\limits_{t'}^t\frac{F(y,r)}{\rho^m}\,dy\right)F(t',r)\,dt'\right], \quad (22)$$

где $\varphi(t)$, $\psi(t)$, $\Phi(t)$, $\Psi(t)$ — известные функции распределения, фигурирующие в качестве параметров в модели случайных блужданий с непрерывным временем [19]. В данном случае они имеют следующий вид:

$$\varphi(t)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\beta_i}{\tau_i}\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

— функция распределения времени ожидания первого скачка,

$$\psi(t)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\alpha_i}{\tau_i}\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

— функция распределения времени ожидания второго и последующих скачков,

$$\Phi(t)=\sum_{i=1}^{N}\beta_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad \Psi(t)=\sum_{i=1}^{N}\alpha_i\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

— соответствующие функции распределения времени выживания, $\beta_i=\rho_i^0(r)/\rho^0(r)$ — коэффициенты, характеризующие распределение частиц по узлам разных типов в начальный момент времени.

Уравнения (21), (22) могут рассматриваться в качестве обобщения модели СБНВ. Они сводятся к этой модели в пределе $F/\rho^m\to 0$. Правда, в модели СБНВ и в рассматриваемой модели функции распределения времен ожидания имеют разный смысл. В модели СБНВ предполагается, что решетка является однородной, и функции распределения относятся к отдельному узлу решетки. Здесь же функции распределения относятся к физически малому, но содержащему большое число узлов, элементу среды, т. е. это усредненные величины. С этим связано и другое отличие: в рассматриваемых уравнениях фигурируют дифференциальные операторы по пространственной переменной, в то время как в модели СБНВ — разностные операторы.

Уравнения (21), (22) можно так же, как и в модели СБНВ, свести к одному уравнению относительно функции $F(t,r)$, но получающееся в результате уравнение будет содержать члены разного порядка величины, поэтому при численных расчетах удобнее иметь дело с двумя уравнениями.

Рассматриваемая модель может рассматриваться также в качестве обобщения модели МакНабба – Фостера [20]. Уравнения (19), (20) сводятся к этой модели при следующих условиях: $N = 2$, $\tau_2 \gg \tau_1$, $\alpha_2 \ll 1$.

Если в начальный момент времени степени заполнения θ_i малы (например, в случае хаотического распределения частиц по узлам разных типов, когда $\theta_i = \theta$), то, если даже условия применимости линейных уравнений не выполняются, на начальном этапе развития процесса эти уравнения могут использоваться. Продолжительность этого этапа будет зависеть от общей концентрации частиц: чем меньше концентрация, тем продолжительнее будет этот этап.

На больших временах будет выполняться гипотеза о локальном равновесии:

$$\frac{\rho_i}{\tau_i} = \alpha_i(1-\theta_i)F, \quad i = 1, 2, \ldots, N, \tag{23}$$

и уравнения (19), (20) сведутся к уравнению диффузии

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \nabla^2 F, \tag{24}$$

где величина F связана с общей концентрацией соотношением

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} \frac{\alpha_i \rho^m \tau_i F}{\rho^m + \tau_i F}. \tag{25}$$

5. НЕАДЕКВАТНОСТЬ УРАВНЕНИЯ С ДРОБНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ

На примере уравнения с дробной производной по времени покажем, к каким последствиям может привести использование линейных уравнений в тех случаях, когда условия их применимости нарушаются.

Рассмотрим процесс расширения облака частиц в бесконечном пространстве. Как известно, уравнение с дробной производной по времени дает зависимость среднеквадратичного смещения от времени вида $\langle r^2 \rangle \sim t^n$. При учете блокировки узлов на больших временах процесс будет описываться уравнениями (24), (25). Для этих уравнений в сочетании с распределением (15) зависимость $\langle r^2 \rangle$ от t также вычисляется явно. Уравнение (25) в этом случае приобретает вид

$$\rho = \frac{\rho^m (AF)^n}{\rho^m + (AF)^n},$$

а уравнение (24) превращается в следующее:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{a^2}{A(\rho^m)^{1/n-1}} \nabla^2 \rho^{1/n}. \tag{26}$$

Это уравнение имеет аналитическое решение [21], из которого следует зависимость $\langle r^2 \rangle \sim t^{2n/(n+1)}$. Как видим, неучет блокировки узлов приводит к качественному искажению картины. На самом деле показатель степени не будет оставаться постоянным в течение всего процесса расширения, как это предсказывает уравнение с дробной производной, а будет возрастать от значения n до значения $2n/(n+1)$.

Найдем с использованием уравнения с дробной производной решение одномерной краевой задачи в ограниченной области. В пространстве изображений Лапласа уравнение с дробной производной по времени имеет вид

$$s\overline{\rho}(s,x) - \rho^0(x) = a^2 \frac{s^{1-n}}{A^n} \frac{\partial^2 \overline{\rho}(s,x)}{\partial x^2}, \tag{27}$$

где $\rho^0(x)$ — концентрация в начальный момент времени. Предположим, что на левой границе концентрация равна нулю, а на правой — постоянному значению ρ_l: $\overline{\rho}(s,0) = 0$, $\overline{\rho}(s,l) = \rho_l/s$. Если $\rho^0(x) = 0$, то решение задачи имеет вид

$$\overline{\rho}(s,x) = \frac{\rho_l}{s} \frac{\operatorname{sh}(\lambda x)}{\operatorname{sh}(\lambda l)}, \tag{28}$$

где $\lambda = (As)^{n/2}$. Поток в пространстве изображений Лапласа, согласно уравнению с дробной производной, выражается в виде

$$\overline{q}(s,x) = -a^2 \frac{s^{1-n}}{A^n} \frac{\partial \overline{\rho}(s,x)}{\partial x}. \tag{29}$$

(Если диффузия описывается уравнением с дробной производной по времени, то обычное уравнение неразрывности $\partial\rho/\partial t = -\partial q/\partial x$ остается справедливым, поэтому выражение для потока не может быть записано в стандартной форме $q = -K\partial\rho/\partial x$, как утверждается в работе [7].)

Значения величин в стационарном состоянии можно найти, используя следующее свойство преобразования Лапласа:

$$\lim_{t\to\infty} f(t) = \lim_{s\to 0} s\overline{f}(s). \tag{30}$$

Применяя это свойство к соотношениям (28) и (29), находим, что профиль концентраций в стационарном состоянии будет линейным: $\rho(x) = \rho_l x/l$, а поток — равным нулю.

Если на правой границе вместо постоянного значения концентрации задать постоянное значение потока, то решение уравнения (27) будет иметь вид

$$\overline{\rho}(s,x) = -\frac{A^n q_l}{a^2 \lambda s^{2-n}} \frac{\mathrm{sh}(\lambda x)}{\mathrm{ch}(\lambda l)}. \qquad (31)$$

Отсюда находим, что поток в стационарном состоянии будет равен q_l, а концентрация — бесконечности. Таким образом, из уравнения с дробной производной следует, что решение стационарной задачи принципиальным образом зависит от того, что задается на правой границе — концентрация или поток.

Правильные значения величин в стационарном состоянии найдем, используя уравнение (26). Профиль концентраций оказывается степенным:

$$\rho(x) = \rho_l \left(\frac{x}{l}\right)^n,$$

а поток выражается через значение концентрации на правой границе следующим образом:

$$q_l = -a^2 \frac{\rho^m}{Al} \left(\frac{\rho_l}{\rho^m}\right)^{1/n}.$$

Эти результаты не зависят от того, задается на правой границе концентрация или поток. Как видим, неограниченное перетекание частиц на узлы с большими временами пребывания, допускаемое уравнением с дробной производной по времени, приводит к принципиально неверным результатам.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при описании диффузии в неоднородных средах линейные уравнения должны использоваться с большой осторожностью. Особенно это относится к моделям, основанным на предположении, что среднее время пребывания частицы в узле решетки равно бесконечности. Такие модели могут использоваться только при очень малых концентрациях и только в ограниченном интервале времени. Нельзя применять эти модели для нахождения асимптотического поведения диффузионного процесса на больших временах или для определения стационарного профиля концентрации. В подобных случаях в обязательном порядке должны использоваться уравнения, учитывающие взаимное влияние частиц. Взаимное влияние частиц при малых концентрациях объясняется тем, что в узлах с большими временами пребывания частицы задерживаются на длительное время. За это время частицы, находящиеся на узлах с малыми временами пребывания успевают совершить большое число скачков, и поэтому с конечной вероятностью совершают попытки попасть в занятые узлы.

В заключение отметим, что из рассмотренных здесь уравнений решеточной модели в качестве предельных частных случаев получаются как уравнение с дробной производной по времени, так и нелинейное уравнение диффузии (26), к которому совершенно другим путем приходят в рамках обобщенного термодинамического подхода [21]. Из изложенного выше следует, что эти два уравнения в определенном смысле дополняют друг друга. Они оба могут описывать диффузию в одной и той же среде, но на разных этапах развития диффузионного процесса. Уравнение с дробной производной будет справедливо на начальном этапе, когда локальное равновесие еще не установилось и когда частицы движутся независимо друг от друга. Нелинейное уравнение будет удовлетворяться на заключительном этапе, когда локальное равновесие уже установилось, и когда уже проявляется взаимное влияние частиц. Количественные критерии справедливости этих уравнений могут быть найдены путем сравнения их решений с решениями уравнений (21), (22).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-P. Bouchaud and A. Georges, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
2. M. B. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
3. M. Sahimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
4. H. Sher and M. Lax, Phys. Rev. B **7**, 4491 (1973).
5. H. Sher and M. Lax, Phys. Rev. B **7**, 4502 (1973).
6. H. Sher and E.W. Montroll, Phys. Rev. B **12**, 2455 (1975).
7. R. Metzler and J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 16 (2000).
8. А. М. Дыхне, П. С. Кондратенко, А. В. Матвеев, Письма в ЖЭТФ **80**, 464 (2004).
9. А. И. Саичев, С. Г. Уткин, ЖЭТФ **126**, 502 (2004).
10. A. V. Chechkin, R. Gorenflo, and I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **66**, 046129 (2002).
11. J. Klafter and R. Silbey, Phys. Rev. Lett. **44**, 55 (1980).

12. A. Compte, Phys. Rev. E **53**, 4191 (1996).

13. В. П. Шкилев, Хим. физика **24**, № 6, 85 (2005).

14. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **128**, 655 (2005).

15. В. П. Шкилев, Хим. физика **25**, № 7, 76 (2006).

16. Kwan-tai Leung, Phys. Rev. E **63**, 016102 (2000).

17. R. Kirchheim, F. Sommer, and G. Schluckebier, Acta Metall. **30**, 1059 (1982).

18. Дж. Хобсон, в кн. *Межфазовая граница газ – твердое тело*, под ред. Э. Флад, Мир, Москва (1970), с. 371.

19. J. W. Haus and K. W. Kehr, Phys. Rep. **150**, 264 (1987).

20. A. McNabb and P. K. Foster, Trans. Metall. Soc. AIME **227**, 618 (1963).

21. C. Tsallis and D. J. Bukman, Phys. Rev. E **54**, R2197 (1996).