ЖЭТФ, 2013, том 143, вып. 4, стр. 804–812

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ К СУБДИФФУЗИОННЫМ УРАВНЕНИЯМ

В. П. Шкилев *

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

Поступила в редакцию 23 июля 2012 г.

Сформулированы граничные условия к субдиффузионным уравнениям в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем и в рамках нескольких разновидностей модели случайных блужданий на неоднородной решетке. Показано, что граничные условия к одному и тому же уравнению в разных моделях имеют разный вид и это различие может существенным образом сказываться на результатах моделирования.

DOI: 10.7868/S0044451013040198

1. ВВЕДЕНИЕ

При описании аномальных диффузионных процессов вместо классического уравнения диффузии используются обобщенные диффузионные уравнения [1–7]. В частности, субдиффузия (замедляющаяся диффузия) описывается с помощью немарковского уравнения, которое в одномерном случае может быть записано в виде

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \sigma^2 \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \frac{\partial^2 \rho(x,\tau)}{\partial x^2}\, d\tau, \qquad (1)$$

где σ^2 — параметр, имеющий размерность квадрата длины, $\Theta(t)$ — функция памяти. Классическое уравнение диффузии

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \qquad (2)$$

получается из уравнения (1) как частный случай при функции памяти, равной $\nu\delta(t)$, где $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака, $D = \sigma^2\nu$ — коэффициент диффузии.

В классическом случае граничное условие, выражающее баланс массы на границе, имеет вид [8, 9]

$$-D \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=0} = j_+(t) - \lambda\rho(0,t). \qquad (3)$$

В левой части здесь стоит результирующий поток массы через границу, в правой — разность входящего в рассматриваемую область потока (j_+) и выходящего из нее потока ($\lambda\rho$). Из этого условия в качестве частных случаев получаются условие непроницания, условие Дирихле, условие Неймана, радиационное условие. С его помощью могут быть рассмотрены также более сложные задачи с адсорбцией и десорбцией частиц, с химическими реакциями, задачи о просачивании и др. Аналогичное условие в немарковском случае должно иметь такую же структуру, т. е. результирующий поток должен быть представлен в виде входящего и выходящего потоков, однако выражения для результирующего и выходящего потоков в немарковском случае должны быть другими. Выражение для результирующего потока вытекает из уравнения (1) и имеет следующий вид:

$$-\sigma^2 \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\, d\tau. \qquad (4)$$

Таким образом, для завершения формулировки граничного условия к уравнению субдиффузии остается найти выражение для выходящего потока. В данной работе эта задача рассматривается в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ), а также в рамках нескольких разновидностей модели случайных блужданий на неоднородной решетке.

Актуальность проблемы граничных условий к субдиффузионным уравнениям отмечали многие авторы [10–15]. Тем не менее работы, в которых эта

*E-mail: shkilevv@ukr.net

проблема рассматривалась бы систематически, отсутствуют. Изучались лишь отдельные частные случаи. Так, в работах [16, 17] было показано, что классическое радиационное граничное условие справедливо и в немарковском случае. В работах [18, 19] радиационное граничное условие было обобщено на тот случай, когда в начальный момент времени диффундирующая частица находится на границе. В работах [14, 15] были выведены условия на границе двух сред в предположении, что межфазные потенциальные барьеры и поверхностные состояния отсутствуют. Все эти результаты были получены в рамках модели СБНВ. В некоторых работах граничные условия к субдиффузионным уравнениям задавались по аналогии с классическим случаем без обоснования [10, 11, 20–22]. В работе [23] при решении конкретных задач рассматривались граничные условия к субдиффузионным уравнениям в рамках модели гребешковых структур. В этой модели постановка граничных условий не представляет проблемы. Чтобы обобщить условие (3) на субдиффузионный случай, нужно просто сделать в нем замену переменной. Результат может быть представлен в виде

$$-\sigma^2 \int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\, \frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\bigg|_{x=0} d\tau = \\ = j_+ - \lambda_1 \int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\rho(0,\tau)\, d\tau. \quad (5)$$

Во всех работах, в которых ранее рассматривалась проблема граничных условий к субдиффузионным уравнениям в рамках модели СБНВ, авторы стремились сформулировать условия таким образом, чтобы они строго соответствовали уравнению (1). Поскольку это уравнение выводится в рамках модели СБНВ в результате устремления к нулю шага решетки и временно́го масштаба, предполагалось, что и граничное условие должно получаться в этом же пределе. Однако при таком подходе общее граничное условие, аналогичное условию (3), записать нельзя, потому что после перехода к пределу выходящий поток оказывается бесконечным. В данной работе субдиффузионное уравнение и граничное условие к нему рассматриваются как приближенные. Предполагается, что модель случайных блужданий на дискретной решетке адекватно представляет реальный диффузионный процесс при фиксированном расстоянии между узлами и фиксированной функции распределения времени ожидания. Уравнение и граничное условие получаются из модели случайных блужданий в результате разложения концентраций в ряды и отбрасывания высших членов разложения.

2. МОДЕЛЬ СБНВ

Введем одномерную сетку узлов $x_i = ih$, где h — шаг решетки, $i = 0, 1, 2, \ldots$ В модели СБНВ частица после прибытия в некоторый узел i остается в нем некоторое случайное время τ, распределенное в соответствии с функцией $\psi(\tau)$, а затем с одинаковой вероятностью совершает скачок либо в узел $i-1$, либо в узел $i+1$. Основное кинетическое уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид [24, 25]

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{P_{i-1}(\tau)}{2} + \frac{P_{i+1}(\tau)}{2} - P_i(\tau)\right] d\tau, \quad (6)$$

где $P_i(t)$ — число частиц, находящихся в узле i в момент времени t. Функция $\psi(t)$ связана с функцией памяти $\Theta(t)$ соотношением

$$\Theta(s) = \frac{s\psi(s)}{1-\psi(s)},$$

где $\psi(s)$ и $\Theta(s)$ — соответствующие изображения Лапласа. Уравнение (6) выполняется во внутренних узлах (при $i > 0$). Уравнение для граничного узла ($i = 0$) будет зависеть от того, что происходит, когда частица совершает попытку пересечь границу области, т. е. совершить скачок влево. Предположим, что в этом случае частица с вероятностью κ пересекает границу, а с вероятностью $1-\kappa$ отражается и возвращается в узел $i = 0$. Кроме того, предположим, что извне через границу области в узел $i = 0$ могут прибывать частицы со скоростью j_+. При таких предположениях уравнение для узла $i = 0$ запишется в виде

$$\frac{\partial P_0(t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{P_1(\tau)}{2} + (1-\kappa)\frac{P_0(\tau)}{2} - P_0(\tau)\right] d\tau + j_+. \quad (7)$$

Перейдем от дискретной переменной $P_i(t)$ к непрерывной переменной $\rho(x,t)$, используя соотношение $P_i(t) = h\rho(x,t)$, где $x = ih$. Тогда уравнения (6) и (7) перепишутся следующим образом:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{\rho(x-h,\tau)}{2} + \frac{\rho(x+h,\tau)}{2} - \rho(x,\tau) \right] d\tau, \quad (8)$$

$$h\frac{\partial \rho(0,t)}{\partial t} = h\int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{\rho(h,\tau)}{2} + (1-\kappa)\frac{\rho(0,\tau)}{2} - \rho(0,\tau) \right] d\tau + j_+. \quad (9)$$

Раскладывая функции $\rho(x-h,t)$ и $\rho(x+h,t)$ в ряды:

$$\rho(x \pm h, t) = \rho(x,t) \pm \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} + \frac{h^2}{2}\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \pm \\ \pm \frac{h^3}{6}\frac{\partial^3 \rho(x,t)}{\partial x^3} + \frac{h^4}{24}\frac{\partial^4 \rho(x,t)}{\partial x^4} \pm \ldots, \quad (10)$$

и подставляя разложения в уравнение (8), получим

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{h^2}{2}\frac{\partial^2 \rho(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{h^4}{24}\frac{\partial^4 \rho(x,\tau)}{\partial x^4} + \ldots \right] d\tau. \quad (11)$$

Пусть для функции ρ характерный интервал изменения $\Delta x = L$, а характерный диапазон изменения в этом интервале $\Delta\rho = R$. Тогда можно принять, что последовательные производные от ρ по x имеют порядки R/L, R/L^2 и т. д. В таком случае, если выполняется условие $h/L \ll 1$, то в правой части уравнения (11) можно оставить только первый член и получить в результате уравнение субдиффузии

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \frac{h^2}{2}\int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\frac{\partial^2 \rho(x,\tau)}{\partial x^2}\, d\tau. \quad (12)$$

Здесь были использованы условия справедливости диффузионного приближения

$$\frac{\partial^n \rho}{\partial x^n} \sim \frac{R}{L^n} \quad \text{и} \quad \frac{h}{L} \ll 1, \quad (13)$$

сформулированные в книге [26]. Их можно применить также и к выводу граничного условия.

Перепишем уравнение (9) в виде

$$h\frac{\partial \rho(0,t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[h^2\frac{\rho(h,\tau)-\rho(0,\tau)}{2h} - \kappa h\frac{\rho(0,\tau)}{2} \right] d\tau + j_+. \quad (14)$$

Раскладывая функцию $\rho(h,t)$ в ряд в окрестности точки $x = 0$, удерживая в разложении только два первых члена (учитывая условия (13)) и подставляя результат в (14), получим

$$h\frac{\partial \rho(0,t)}{\partial t} = \int\limits_0^t \Theta(t-\tau) \times \\ \times \left[\frac{h^2}{2}\left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} - \kappa h\frac{\rho(0,\tau)}{2} \right] d\tau + j_+. \quad (15)$$

Член в левой части этого уравнения пренебрежимо мал по сравнению с членом в правой части, содержащим производную по x. Данное утверждение вытекает из следующего рассуждения. Во внутренних узлах удовлетворяется уравнение (12), следовательно, в силу условий (13) в этих точках выполняется неравенство

$$\left|\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t}\right| \ll \frac{h}{2}\int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\left|\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right| d\tau. \quad (16)$$

Если концентрация является непрерывной функцией с непрерывными производными, то это неравенство должно выполняться и на границе. Таким образом, граничное условие (15) можно записать в виде

$$-\frac{h^2}{2}\int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} d\tau = \\ = j_+ - \frac{\kappa h}{2}\int\limits_0^t \Theta(t-\tau)\rho(0,\tau)\, d\tau. \quad (17)$$

Данный результат по существу совпадает с результатом (5), полученным в модели гребешковых структур. Предложенный здесь вывод условия (17) показывает, что оно справедливо при тех же предположениях, что и субдиффузионное уравнение.

3. МОДЕЛЬ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ НА НЕОДНОРОДНОЙ РЕШЕТКЕ

Основное кинетическое уравнение модели случайных блужданий на неоднородной решетке имеет вид

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = -\sum_m W_{nm}P_n(t) + \sum_m W_{mn}P_m(t), \quad (18)$$

где $P_n(t)$ — вероятность того, что в момент времени t частица находится в узле n, W_{nm} — вероятность перехода частицы из узла n в узел m в единицу времени. Частными случаями этой модели являются модель случайных ловушек, в которой вероятность перехода зависит только от исходного узла: $W_{nm} = W_n$, и модель случайных барьеров, в которой вероятность перехода симметрична: $W_{nm} = W_{mn}$.

Из уравнения (18) следует, что число частиц, пересекающих выделенную поверхность в заданном направлении (например, слева направо) в единицу времени, равно $\sum\limits_{nm} W_{nm} P_n(t)$, где суммирование ведется по таким парам узлов (n, m), для которых прямая, соединяющая эти узлы, пересекает выделенную поверхность, причем узел n лежит слева от нее, а узел m — справа. Деление этой суммы на площадь поверхности S дает выражение для однонаправленного потока частиц в модели случайных блужданий на неоднородной решетке:

$$j_- = \frac{1}{S} \sum_{nm} W_{nm} P_n(t).$$

Данное выражение можно преобразовать к виду

$$j_- = lG(x,t), \tag{19}$$

где $G(x,t)$ — число скачков, совершаемых частицами в единицу времени в единице объема (учитываются такие скачки, для которых исходный узел находится внутри объема), l — коэффициент, численное значение которого зависит от структуры решетки.

Строгий переход от микроскопических уравнений (18) к усредненным макроскопическим уравнениям в общем случае невозможен, поэтому приходится рассматривать частные случаи и прибегать к различного рода приближениям. В моделях случайных ловушек и случайных барьеров усредненные по ансамблю конфигураций уравнения можно получить с использованием приближения среднего поля [5, 27]. В модели случайных ловушек среднеполевые уравнения имеют следующий вид [5]:

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = -\nu_i \rho_i(x,t) + \alpha_i F(x,t), \quad i = 1, 2, \ldots, N, \tag{20}$$

$$F(x,t) = \sum_{j=1}^{N} \nu_j \rho_j(x,t) + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\sum_{j=1}^{N} \nu_j \rho_j(x,t) \right], \tag{21}$$

$$\sum_{j=1}^{N} \rho_j(x,t) = \rho(x,t). \tag{22}$$

Здесь $\rho_i(x,t)$ — концентрация частиц, находящихся в узлах i-го типа, $\rho(x,t)$ — общая концентрация частиц, $F(x,t)$ — число скачков, совершаемых частицами в единицу времени в единице объема (учитываются такие скачки, для которых целевой узел находится внутри объема), ν_i — частота, с которой частицы покидают узлы i-го типа, α_i — доля узлов i-го типа, N — число типов узлов. Исключение из этих уравнений парциальных концентраций $\rho_i(x,t)$ дает уравнение для общей концентрации, совпадающее с уравнением (12). Функция $\Theta(t)$ в этом случае будет выражаться через функцию $\psi(t)$ так же, как и в модели СБНВ (посредством соотношения $\Theta(s) = s\psi(s)/(1 - \psi(s))$). При этом функция $\psi(t)$ будет иметь вид

$$\psi(t) = \sum_{j=1}^{N} \alpha_j \nu_j \exp(-\nu_j t).$$

Среднеполевые уравнения модели случайных барьеров записываются в виде [27]

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = -\nu_i \rho_i(x,t) + \frac{\alpha_i \nu_i}{\overline{\nu}} F(x,t), \quad i = 1, 2, \ldots, N, \tag{23}$$

$$F(x,t) = \overline{\nu} \rho(x,t) + \overline{\nu} \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2}, \tag{24}$$

$$\sum_{j=1}^{N} \rho_j(x,t) = \rho(x,t), \tag{25}$$

где $\overline{\nu} = \sum\limits_{i=1}^{N} \alpha_i \nu_i$. Уравнение для общей концентрации в этой модели совпадает с уравнением (12), а функции $\Theta(t)$ и $\psi(t)$ имеют такой же вид, как и в модели случайных ловушек.

Из уравнений (20) и (23) следует, что в терминах парциальных концентраций выражения для функции $G(x,t)$ для моделей случайных ловушек и случайных барьеров будут иметь один и тот же вид:

$$G(x,t) = \sum_{j=1}^{N} \nu_j \rho_j(x,t). \tag{26}$$

Однако в терминах общей концентрации выражения получаются разные. В модели случайных ловушек

$$G(x,t) = \int_0^t \Theta(t - \tau) \rho(x,\tau)\, d\tau, \tag{27}$$

а в модели случайных барьеров

$$G(x,t) = \overline{\nu}\rho(x,t) + \overline{\nu}\frac{h^2}{2}\frac{\partial^2\rho(x,t)}{\partial x^2} - \frac{h^2}{2} \times \times \int_0^t \Theta(t-\tau)\frac{\partial^2\rho(x,\tau)}{\partial x^2}\,d\tau. \quad (28)$$

Если удовлетворяется условие справедливости диффузионного приближения $h/L \ll 1$, то вторым и третьим членами в правой части последнего соотношения можно пренебречь.

Выражения (27) и (28) показывают, что при не зависящей от времени концентрации частота совершения скачков в модели случайных ловушек монотонно уменьшается от значения $\rho\sum_{i=1}^{N}\alpha_i\nu_i$ до значения $\rho\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\alpha_i}{\nu_i}\right)^{-1}$, а в модели случайных барьеров сохраняет постоянное значение $\rho\sum_{i=1}^{N}\alpha_i\nu_i$. Эти полученные в приближении среднего поля результаты правильно отражают свойства рассматриваемых моделей [28, 29]. В модели случайных ловушек частота совершения скачков уменьшается из-за того, что в начальный момент времени частицы распределены по узлам разного типа равновероятным образом, а с течением времени стремятся распределиться равновесным образом. В модели случайных барьеров равновероятное распределение одновременно является и равновесным, поэтому частота совершения скачков остается постоянной.

В отсутствие отражения от границы (при $\kappa = 1$) выходящий поток, фигурирующий в граничном условии, совпадает с однонаправленным потоком j_-. При наличии отражения однонаправленный поток нужно умножить на κ. Таким образом, общее граничное условие в модели случайных ловушек будет выглядеть следующим образом:

$$-\frac{h^2}{2}\int_0^t \Theta(t-\tau)\left.\frac{\partial\rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} d\tau = = j_+ - k\int_0^t \Theta(t-\tau)\rho(0,\tau)\,d\tau, \quad (29)$$

а в модели случайных барьеров —

$$-\frac{h^2}{2}\int_0^t \Theta(t-\tau)\left.\frac{\partial\rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} d\tau = = j_+ - k\overline{\nu}\rho(0,t). \quad (30)$$

Здесь $k = \kappa l$. Условие (29) по существу совпадает с условием (5) модели гребешковых структур и условием (17) модели СБНВ. Условие же (30) будет существенно отличаться от них, если функция $\Theta(t)$ такова, что диффузия является аномальной (см. разд. 5). Отсюда видно, что для правильного формулирования граничного условия к субдиффузионному уравнению кроме функции памяти $\Theta(t)$ необходимо знать микроскопическое строение среды, в которой происходит диффузия.

Выше были получены граничные условия для двух простых идеализированных моделей. Более реалистичную модель, учитывающую наличие как случайных ловушек, так и случайных барьеров, можно построить путем обобщения уравнений (20) и (23). Запишем обобщающее уравнение следующим образом:

$$\frac{\partial\rho_i(x,t)}{\partial t} = -\nu_i\rho_i(x,t) + \beta_i F(x,t), \quad i = 1,2,\ldots,N. \quad (31)$$

Это уравнение содержит параметры β_i, которые в модели случайных ловушек равны α_i, а в модели случайных барьеров — $\alpha_i\nu_i/\overline{\nu}$. В общем случае они должны быть положительными и удовлетворять условию $\sum_{i=1}^{N}\beta_i = 1$. Эти параметры можно выразить через равновесные концентрации ρ_i^{eq} с помощью соотношений $\rho_i^{eq} = \mathrm{const}\beta_i/\nu_i$, вытекающих из (31).

Применим к уравнению (31) преобразование Лапласа:

$$s\rho_i(x,s) - \alpha_i\rho^0(x) = -\nu_i\rho_i(x,s) + \beta_i F(x,s), \quad i = 1,2,\ldots,N. \quad (32)$$

Здесь $\rho^0(x)$ — значение концентрации в начальный момент времени. Предполагается, что в начальный момент времени частицы могут с равной вероятностью находиться в узлах любого типа. Выражая из (32) концентрации $\rho_i(x,s)$ и суммируя по i, получим

$$\rho(x,s) = \frac{1-\psi(s)}{s}\rho^0(x) + \Omega(s)F(x,s), \quad (33)$$

где

$$\psi(s) = \sum_{i=1}^{M}\frac{\alpha_i\nu_i}{s+\nu_i}, \quad \Omega(s) = \sum_{i=1}^{M}\frac{\beta_i}{s+\nu_i}.$$

Соотношение (33) можно преобразовать к виду

$$s\rho(x,s) - \rho^0(x) = \frac{s\Omega(s)}{1-\psi(s)}F(x,s) - - \frac{s\psi(s)}{1-\psi(s)}\rho(x,s). \quad (34)$$

Требуя, чтобы это равенство совпадало с преобразованием Лапласа уравнения (12)

$$s\rho(x,s) - \rho^0(x) = \frac{s\psi(s)}{1-\psi(s)}\,\frac{h^2}{2}\,\frac{\partial^2\rho(x,s)}{\partial x^2}, \qquad (35)$$

найдем функцию $F(x,s)$:

$$F(x,s) = \frac{\psi(s)}{\Omega(s)}\left[\rho(x,s) + \frac{h^2}{2}\,\frac{\partial^2\rho(x,s)}{\partial x^2}\right]. \qquad (36)$$

Суммирование уравнений (32) дает

$$s\rho(x,s) - \rho^0(x) = -\sum_{i=1}^{N}\nu_i\rho_i(x,s) + F(x,s). \qquad (37)$$

Из уравнения (35) и из соотношений (36) и (37) следует, что

$$\sum_{i=1}^{N}\nu_i\rho_i(x,s) = \frac{\psi(s)}{\Omega(s)}\left[\rho(x,s) + \frac{h^2}{2}\,\frac{\partial^2\rho(x,s)}{\partial x^2}\right] - {} - \frac{s\psi(s)}{1-\psi(s)}\,\frac{h^2}{2}\,\frac{\partial^2\rho(x,s)}{\partial x^2}. \qquad (38)$$

Здесь так же, как и в соотношении (28), членами, содержащими производные, можно пренебречь.

Соотношение (38) позволяет найти выражение для однонаправленного потока. Подставляя (38) в (26), а затем в (19), получаем

$$j_- = \lambda\int_0^t \Phi(t-\tau)\rho(x,\tau)\,d\tau, \qquad (39)$$

где $\Phi(t)$ — оригинал функции $\psi(s)/\Omega(s)$. Таким образом, в данной обобщенной модели граничное условие будет иметь следующий вид:

$$-\frac{h^2}{2}\int_0^t \Theta(t-\tau)\left.\frac{\partial\rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} d\tau = {} = j_+ - k\int_0^t \Phi(t-\tau)\rho(0,\tau)\,d\tau. \qquad (40)$$

При $\beta_i = \alpha_i$ функция $\Phi(t)$ совпадает с $\Theta(t)$, а при $\beta_i = \alpha_i\nu_i/\overline{\nu}$ она равна $\overline{\nu}\delta(t)$, следовательно, условие (40) является обобщением условий (29) и (30).

4. ЧАСТНЫЕ ВИДЫ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Если входящий поток j_+ и коэффициент проницания κ равны нулю, то граничное условие (40) превращается в классическое условие непроницания

$$\left.\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial x}\right|_{x=0} = 0. \qquad (41)$$

Если входящий поток равен нулю, а коэффициент проницания отличен от нуля, то получаем обобщенное радиационное условие вида

$$\int_0^t \Theta(t-\tau)\left.\frac{\partial\rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=0} d\tau = {} = C\int_0^t \Phi(t-\tau)\rho(0,\tau)\,d\tau. \qquad (42)$$

Стандартное радиационное условие

$$\left.\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial x}\right|_{x=0} = C\rho(0,t)$$

получается отсюда лишь тогда, когда функции $\Phi(t)$ и $\Theta(t)$ совпадают, т. е. в моделях гребешковых структур, СБНВ и случайных ловушек.

Если константа C велика ($C \gg 1/L$), то в классическом случае вместо радиационного условия можно использовать более простое граничное условие $\rho(0,t) = 0$ [26]. Из обобщенного радиационного условия (42) видно, что в немарковском случае правомерность такой замены зависит от соотношения между функциями $\Phi(t)$ и $\Theta(t)$.

Если коэффициент проницания отличен от нуля и таков, что членом с производной в (40) можно пренебречь (в силу условия $h/L \ll 1$), то приходим к обобщенному условию Дирихле

$$\int_0^t \Phi(t-\tau)\rho(0,\tau)\,d\tau = \mathrm{const}. \qquad (43)$$

К стандартному условию Дирихле $\rho(0,t) = \mathrm{const}$ данное условие сводится лишь при $\Phi(t) = \nu\delta(t)$, т. е. только в модели случайных барьеров.

Рассмотрим условия на стыке между двумя средами. Пусть в областях $x > 0$ и $x < 0$ диффузия частиц описывается уравнениями соответственно

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = \frac{h_+^2}{2}\int_0^t \Theta_+(t-\tau)\frac{\partial^2\rho(x,\tau)}{\partial x^2}\,d\tau \qquad (44)$$

и

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = \frac{h_-^2}{2}\int_0^t \Theta_-(t-\tau)\frac{\partial^2\rho(x,\tau)}{\partial x^2}\,d\tau. \qquad (45)$$

Предположим, что на границе существуют поверхностные состояния. Процессы перехода в эти состояния и обратно будем моделировать уравнением

$$\frac{\partial P(t)}{\partial t} = k_+ \int_0^t \Phi_+(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=+0} d\tau + \\ + k_- \int_0^t \Phi_-(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=-0} d\tau - (\lambda_+ + \lambda_-)P(t). \quad (46)$$

Здесь $P(t)$ — число частиц, находящихся в поверхностных состояниях, λ_+ и λ_- — константы скоростей, с которыми частицы переходят из поверхностных состояний в области соответственно $x > 0$ и $x < 0$. Интегральные члены в правой части представляют собой скорости, с которыми частицы переходят из областей $x > 0$ и $x < 0$ в поверхностные состояния. Граничные условия к уравнениям (44) и (45) в этом случае будут выглядеть следующим образом:

$$\frac{h_+^2}{2} \int_0^t \Theta_+(t-\tau) \left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=+0} d\tau = \\ = k_+ \int_0^t \Phi_+(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=+0} d\tau - \lambda_+ P(t), \quad (47)$$

$$\frac{h_-^2}{2} \int_0^t \Theta_-(t-\tau) \left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=-0} d\tau = \\ = -k_- \int_0^t \Phi_-(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=-0} d\tau + \lambda_- P(t). \quad (48)$$

Если число частиц в поверхностных состояниях и члены с производными в соотношениях (47) и (48) пренебрежимо малы, то три соотношения (46)–(48), определяющие условия на стыке двух сред, можно свести к следующим двум:

$$\frac{h_+^2}{2} \int_0^t \Theta_+(t-\tau) \left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=+0} d\tau = \\ = \frac{h_-^2}{2} \int_0^t \Theta_-(t-\tau) \left.\frac{\partial \rho(x,\tau)}{\partial x}\right|_{x=-0} d\tau, \quad (49)$$

$$\lambda_- k_+ \int_0^t \Phi_+(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=+0} d\tau = \\ = \lambda_+ k_- \int_0^t \Phi_-(t-\tau)\rho(x,\tau)|_{x=-0} d\tau. \quad (50)$$

Здесь первое соотношение является условием непрерывности результирующего потока, а второе устанавливает связь между концентрациями по обе стороны границы. Аналогичные условия были получены в работах [14, 15] в рамках модели СБНВ.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим более подробно задачу о контакте двух сред. Пусть в среде, занимающей область $x > 0$, поддерживается постоянная концентрация ρ_+ и требуется найти равновесную концентрацию в области $x < 0$. Как следует из граничных условий (46)–(48), в состоянии равновесия будет выполняться соотношение

$$\lambda_- k_+ \Phi_+(s)|_{s=0} \rho_+ = \lambda_+ k_- \Phi_-(s)|_{s=0} \rho_-. \quad (51)$$

Если среда, находящаяся в области $x > 0$, задана и если известны концентрация ρ_+, а также параметры λ_- и k_-, то значение искомой концентрации ρ_- будет определяться величиной $\Phi_-(s)|_{s=0}$. В модели случайных ловушек эта величина равна равновесной подвижности частиц $\left(\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i}\right)^{-1}$, а в модели случайных барьеров — подвижности $\overline{\nu} = \sum_{i=1}^N \alpha_i \nu_i$. Эти две подвижности являются предельными значениями функции $\Theta_-(s)$:

$$\left(\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i}\right)^{-1} = \Theta_-(0), \quad \overline{\nu} = \Theta_-(\infty).$$

Для сред с аномальными диффузионными свойствами отношение $\Theta_-(\infty)/\Theta_-(0)$ может быть намного больше единицы (для уравнения с дробной производной оно равно бесконечности), поэтому значения концентрации ρ_- в двух моделях могут различаться кардинально.

Модель случайных ловушек и модель случайных барьеров — это две идеализированные модели, в каждой из которых учитывается одна из возможных причин, вызывающих замедление диффузии.

В модели случайных ловушек учитывается уменьшение со временем подвижности частиц, т. е. числа скачков, совершаемых частицей в единицу времени. В модели случайных барьеров причиной замедления диффузии является наличие пространственных ограничений, которые не позволяют частицам перемещаться с равной вероятностью в разных направлениях [28, 29]. В реальных неупорядоченных средах, как правило, одновременно присутствуют обе эти причины [30–32], поэтому в рассмотренной задаче правильное значение концентрации ρ_- будет находиться где-то между крайними значениями, даваемыми идеализированными моделями. Отметим, что модель гребешковых структур и модель СБНВ качественно не отличаются от модели случайных ловушек: в них единственной причиной замедления диффузии является уменьшение со временем подвижности частиц. (В модели гребешковых структур при определении подвижности частиц следует учитывать только их перемещения вдоль хребта.)

Для того чтобы найти правильное значение концентрации в рассмотренной задаче и вообще иметь возможность адекватно моделировать субдиффузионные процессы в ограниченной области, необходимо располагать более реалистичными моделями, чем ныне существующие. Предпринятая в данной работе попытка получить такую модель путем комбинирования идеализированных моделей показывает, что в граничном условии будет появляться новая функция, отсутствующая в идеализированных моделях. Таким образом, возникает проблема нахождения этой функции. Принципиальная возможность рассчитать эту функцию из экспериментальных данных существует в том случае, когда диффундирующие частицы заряжены. Об этом говорят результаты работы [33], в которой модель, учитывающая обе причины, обусловливающие замедление диффузии, строилась на основе модели многократного захвата. Полученное в этой работе уравнение переноса помимо функции $\Theta(t)$ содержит еще две функции памяти, обозначенные там через $\Theta_1(t)$ и $\Theta_2(t)$. Из этого уравнения следует, что функция $\Theta_1(t)$ может быть найдена, если известна экспериментальная зависимость проводимости от частоты. В предложенной в данной работе модели уравнение переноса при наличии переменного внешнего поля находится из требования, чтобы при соответствующих значениях параметров β_i оно сводилось к уравнениям моделей случайных ловушек и случайных барьеров. Получающееся уравнение аналогично уравнению переноса из работы [33]:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = \frac{h^2}{2}\int_0^t \Theta(t-\tau)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,\tau)\,d\tau - \\ - \frac{h^2}{2kT}\int_0^t \Psi(t-\tau)\frac{\partial}{\partial x}\times \\ \times\left\{F(x,\tau)\left[\int_0^\tau \Phi(\tau-\zeta)\rho(x,\zeta)\,d\zeta\right]\right\}d\tau, \quad (52)$$

где $\Psi(t)$ — оригинал функции $s\Omega(s)/(1-\psi(s))$. Сравнение этого уравнения с уравнением (29) из работы [33] показывает, что функциям $\Theta_1(t)$ и $\Theta_2(t)$ отвечают соответственно функции $\Psi(t)$ и $\Phi(t)$. Из определения последних функций следует, что они связаны соотношением

$$\Theta(t) = \int_0^t \Psi(t-\tau)\Phi(\tau)\,d\tau. \quad (53)$$

Таким образом, если диффундирующие частицы заряжены, то функцию $\Phi(t)$ можно рассчитать из уравнения (53), предварительно найдя функцию $\Psi(t)$ из данных по зависимости проводимости от частоты. Связь между функцией $\Psi(t)$ и проводимостью дается соотношением (34) из работы [33]. В обозначениях данной работы оно выглядит следующим образом:

$$\sigma(\omega) = \frac{h^2q^2n}{2kT}\,\Psi(s)|_{s=i\omega}\Phi(s)|_{s=0}, \quad (54)$$

где q — заряд частицы, n — концентрация частиц.

6. ВЫВОДЫ

Показано, что общее граничное условие к субдиффузионному уравнению должно содержать две функции памяти. Кроме функции $\Theta(t)$ в граничном условии должна присутствовать функция $\Phi(t)$, фигурирующая в выражении для однонаправленного потока. Эти две функции совпадают в моделях гребешковых структур, СБНВ и случайных ловушек, но различаются в модели случайных барьеров, в которой $\Phi(t)$ сводится к дельта-функции.

На основе моделей случайных ловушек и случайных барьеров сконструирована обобщенная модель, предназначенная для описания сред со сложной структурой. В этой модели функция $\Phi(t)$ является независимым параметром, который в конкретных случаях будет определяться микроскопическим строением среды.

Сформулированы граничные условия, обобщающие на немарковский случай радиационное условие и условие Дирихле.

Рассмотрены условия на стыке двух сред, учитывающие наличие межфазных барьеров и поверхностных состояний.

Показано, что решения одной и той же задачи в моделях случайных ловушек и случайных барьеров могут различаться принципиальным образом.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Balescu, *Aspects of Anomalous Transport in Plasmas*, IOP, Bristol (2005).

2. R. Metzler and J. Klafter, J. Phys. A **37**, R161 (2004).

3. R. Metzler and J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 1 (2000).

4. I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **66**, 041101 (2002).

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

6. A. Yadav and W. Horsthemke, Phys. Rev. E **74**, 066118 (2006).

7. S. Fedotov, Phys. Rev. E **81**, 011117 (2010).

8. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, ed. by K. S. Birdi, Boca Raton, CRC Press, London (2009).

9. G. Gomila, A. Perez-Madrid, and J. M. Rubi, arXiv: cond-mat/9604105.

10. M. Marseguerra and A. Zoia, Ann. Nucl. Engin. **33**, 1396 (2006).

11. G. Hornung, B. Berkowitz, and N. Barkai, Phys. Rev. E **72**, 041916 (2005).

12. D. S. Grebenkov, Phys. Rev. E **81**, 021128 (2010).

13. I. Lubashevsky, R. Friedrich, R. Mahnke et al., arXiv:math-ph/0612037.

14. N. Korabel and E. Barkai, Phys. Rev. Lett. **104**, 170603 (2010).

15. N. Korabel and E. Barkai, Phys. Rev. E **83**, 051113 (2011).

16. K. Seki, M. Wojcik, and M. Tachija, J. Chem. Phys. **119**, 2165 (2003).

17. J. D. Eaves and D. R. Reichman, J. Phys. Chem. B **112**, 4283 (2008).

18. M. A. Lomholt, I. M. Zaid, and R. Metzler, Phys. Rev. Lett. **99**, 200603 (2007).

19. I. M. Zaid, M. A. Lomholt, and R. Metzler, Biophys. J. **97**, 710 (2009).

20. J. Bisquert and A. Compte, J. Electroanal. Chem. **499**, 112 (2001).

21. T. Kosztolowicz and K. Lewandowska, Phys. Scr. T **136**, 014020 (2009).

22. D. Froemberg and I. M. Sokolov, Acta Phys. Polonica B **41**, 989 (2010).

23. В. Ю. Забурдаев, П. В. Попов, А. С. Романов, К. В. Чукбар, ЖЭТФ **133**, 1140 (2008).

24. V. M. Kenkre, E. W. Montroll, and M. F. Schlesinger, J. Stat. Phys. **9**, 45 (1973).

25. А. И. Бурштейн, А. А. Жариков, С. И. Темкин, ТМФ **66**, 253 (1986).

26. Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкис, *Элементы математической физики*, Наука, Москва (1973).

27. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **141**, 953 (2012).

28. J.-P. Bouchaud and A. Georges, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).

29. R. L. Jack and P. Sollich, arXiv:cond-mat.stat-mech/ /0710.1665.

30. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Изд-во МГУ, Москва (1984).

31. S. D. Baranovskii and H. Cordes, J. Chem. Phys. **111**, 7546 (1999).

32. A. V. Weigel, B. Simon, M. M. Tamkun, and D. Krapf, Proc. Nat. Acad. Sci. **108**, 6438 (2011).

33. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **142**, 181 (2012).