УДК 541.3

ДИФУЗІЯ ЧАСТИНОК ІЗ ВНУТРІШНІМИ СТУПЕНЯМИ СВОБОДИ В НЕУПОРЯДКОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В.П. Шкілев[1], В.В. Лобанов[1], П.Е. Стрижак[2]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164
[2]Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
проспект Науки 31, 03028, Київ-28

В рамках граткової моделі виведені макроскопічні рівняння, які описують дифузію частинок із внутрішніми ступенями свободи в неупорядкованому середовищі в припущенні, що з кожним вузлом гратки зв'язаний один мобільний стан частинки і довільне число іммобілізованих станів. Як конкретний приклад розглянута найпростіша модель, відповідно до якої частинка у вузлі може перебувати у двох станах. Показано, що одержані рівняння здатні прогнозувати аномальну дифузію із залежністю середньоквадратичного зміщення частинок від часу вигляду $\langle r^2 \rangle \sim t^2$.

Вступ

Теоретичному вивченню аномальних дифузійних процесів, тобто процесів, що не підкоряються класичним законам дифузії Фіка, в останні роки приділяється значна увага [1 – 3]. При цьому розглядаються головним чином процеси, що характеризуються ступеневим зростанням середньоквадратичного зміщення частинок з часом, які описуються рівняннями із дробовими похідними. Але на практиці часто зустрічаються також аномальні дифузійні процеси з більш складною поведінкою середньоквадратичного зміщення, для опису яких потрібні більш складні рівняння. Хоча є роботи, у яких розглядаються такі процеси [4 – 6], взагалі вони залишаються мало вивченими.

На мікроскопічному рівні дифузійні процеси будь-якого вигляду, в принципі, можуть бути описані узагальненим основним кінетичним рівнянням або еквівалентним йому рівнянням моделі випадкових блукань із безперервним часом [7, 8]. Але якщо дифузія відбувається в складному середовищі, то для проведення за допомогою цих рівнянь конкретних розрахунків потрібно було б мати у своєму розпорядженні всю інформацію про мікроскопічну будову середовища. Оскільки така інформація відсутня, необхідно переходити до стислого опису.

У роботах [9, 10] запропоновано спосіб переходу від мікроскопічного опису дифузійного процесу в неупорядкованому середовищі до макроскопічного. Одержані рівняння близькі до відомих феноменологічних рівнянь, здатних описувати аномальні дифузійні процеси різного вигляду. Однак і ці рівняння не можуть описувати деякі явища, що спостерігаються в експерименті, зокрема, вони не можуть прогнозувати аномальну дифузію із залежністю середньоквадратичного зміщення частинок від часу вигляду $\langle r^2 \rangle \sim t^2$. В даній роботі рівняння, отримані в [9, 10], узагальнюються шляхом введення припущення, що розташована в одному вузлі гратки частинка може перебувати в різних станах. Таке припущення раніше використовувалося при розгляді переносу електронного збудження в аморфних твердих тілах [7], дифузії складних молекул по поверхні [11] і в інших випадках [12]. Для спрощення моделі в даній роботі вводиться обмеження на типи станів. Передбачається, що з кожним вузлом гратки зв'язаний один мобільний стан частинки, перебуваючи в якому вона може робити стрибки в інші вузли, і довільне число іммобілізованих станів, з яких стрибки відбуватися не можуть (multipletrapping model [12]). Таке припущення дозволяє з кожним вузлом гратки зв'язати однозначно певну скалярну функцію розподілу часу очікування. Рівняння, одержані в результаті такого узагальнення, прогнозують аномальну дифузію із залежністю середньоквадратичного зміщення частинок від часу вигляду $\langle r^2 \rangle \sim t^2$, за умови, що в початковий момент часу всі частинки перебувають в іммобілізованих станах.

Рівняння нерозривності

Якщо частинка у вузлі може перебувати в різних станах, то імовірність переходу її з одного вузла в інший не може бути виражена через імовірність знаходження частинки у вузлі. Вона виражається через імовірність прибуття частинки у вузол і функцію розподілу часу очікування. У зв'язку із цим у міркування, наведені в [10], повинні бути внесені відповідні зміни.

Потік частинок з довільного вузла m у інший довільний вузол n в момент часу t запишемо у вигляді

$$q_{nm}(t) = W_{nm}\left[\int_0^t \eta_m(\tau)\psi_m(t-\tau)d\tau + P_m^0\varphi_m(t)\right], \tag{1}$$

де W_{nm} – коефіцієнт, що визначає ту частку частинок, що залишають вузол m і попадають у вузол n; $\eta_m(\tau)$ – функція, яка задає потік частинок, що прибувають у вузол m в момент часу τ; $\psi_m(t-\tau)$ – диференціальна функція розподілу часу очікування, що визначає імовірність того, що частинка, яка потрапила в результаті міграції у вузол m в момент часу τ, покине цей вузол у момент часу t; P_m^0 – імовірність того, що в початковий момент часу у вузлі m є частинка; $\varphi_m(t)$ – диференціальна функція розподілу часу очікування, яка визначає імовірність того, що частинка, що перебуває у вузлі m у початковий момент часу, покине його в момент часу t. Функції $\psi_m(t)$ і $\varphi_m(t)$ у загальному випадку можуть відрізнятися одна від одної [12].

Припускаючи, що в середовищі є кінцеве число типів вузлів і що величини η_m і P_m^0, які належать вузлам одного типу, можуть розглядатися як безперервні диференційовані функції просторової змінної, запишемо наближені вирази для цих функцій:

$$\eta_m \approx \eta_i + \left(r_{om}\cdot\nabla\eta_i\right), \tag{2}$$

$$P_m^0 \approx P_i^0 + \left(r_{om}\cdot\nabla P_i^0\right), \tag{3}$$

де η_m – потік, що прибуває в довільний вузол m, який розташований в околі розглянутої поверхні і належить до i-го типу; η_i – потік, що прибуває у вузол, який розташований в центрі розглянутої поверхні і належить до i-го типу; P_m^0 – імовірність заповнення в початковий момент часу довільного вузла m, що розташований в околі розглянутої поверхні і належить до i-го типу; P_i^0 – імовірність заповнення в початковий момент часу вузла, який перебуває в центрі розглянутої поверхні і належить до i-го типу; r_{om} – радіус-вектор, що з'єднує центр поверхні з вузлом m.

З використанням виразу (1) і розкладань (2) та (3) одержуємо рівняння нерозривності

$$\frac{\partial\rho(r,t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} d_i\left[\int_0^t \psi_i(t-\tau)\nabla^2 F_i(r,\tau)d\tau + \varphi_i(t)\nabla^2\rho_i^0(r)\right], \tag{4}$$

де N – число типів вузлів; $F_i(r,t) = \eta_i(r,t)/V_i$ - потік, що падає у вузли i-го типу; $\rho_i^0(r) = P_i^0(r)/V_i$ – концентрація частинок, які перебувають у вузлах i-го типу в початковий момент часу; V_i – середній об'єм середовища, що доводиться на один вузол i-го типу; $\psi_i(t)$ і $\varphi_i(t)$ – функції розподілу, які належать до вузлів i-го типу; d_i – коефіцієнти, вирази для яких наведені в [10]; $\rho(r,t) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i(r,t)$ – сумарна концентрація частинок в точці r в момент часу t; $\rho_i(r,t)$ – концентрація частинок, що перебувають у вузлах i-го типу.

Рівняння перерозподілу частинок

Імовірність того, що у вузлі m в момент часу t перебуває частинка, виражається через величини η_m і P_m^0 у такий спосіб [12]:

$$P_m(t) = \int_0^t \eta_m(\tau)\Psi_m(t-\tau)d\tau + P_m^0 \Phi_m(t), \tag{5}$$

де $\Psi_m(t)$ і $\Phi_m(t)$ – інтегральні функції розподілу:

$$\Psi_m(t) = 1 - \int_0^t \psi_m(\tau)d\tau, \tag{6}$$

$$\Phi_m(t) = 1 - \int_0^t \varphi_m(\tau)d\tau. \tag{7}$$

Підсумовування рівнянь (5) по всіх вузлах i-го типу, які перебувають всередині елементарного фізичного об'єму, дає рівняння перерозподілу частинок між вузлами різних типів

$$\rho_i(r,t) = \int_0^t F_i(r,\tau)\Psi_i(t-\tau)d\tau + \rho_i^0(r)\Phi_i(t) \ (i = 1, \ldots, N), \tag{8}$$

де $\Psi_i(t)$ і $\Phi_i(t)$ – інтегральні функції розподілу, що належать до вузлів i-го типу.

Підставляючи в рівняння (4) і (8) вирази для потоків

$$F_i(r,t) = \alpha_i F(r,t) \quad (i = 1, \ldots, N), \tag{9}$$

де $F(r, t)$ – загальний падаючий потік, α_i – постійні коефіцієнти, що визначають, у якій пропорції загальний потік ділиться між вузлами різних типів, одержуємо замкнуту систему рівнянь стосовно функцій $\rho_i(r,t)$ і $F(r,t)$:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} d_i \left[\int_0^t \alpha_i \psi_i(t-\tau)\nabla^2 F(r,\tau)d\tau + \varphi_i(t)\nabla^2 \rho_i^0(r) \right], \tag{10}$$

$$\rho_i(r,t) = \int_0^t \alpha_i \Psi_i(t-\tau)F(r,\tau)d\tau + \rho_i^0(r)\Phi_i(t)(i = 1, \ldots, N). \tag{11}$$

Шляхом нескладних перетворень цю систему можна привести до одного рівняння щодо сумарної концентрації. У просторі зображень Лапласа це рівняння має вигляд:

$$u\rho(r,u)-\rho^0(r)=\frac{u\sum_i d_i\alpha_i\psi_i(u)}{1-\sum_i\alpha_i\psi_i(u)}\nabla^2\rho(r,u)+$$

$$+\sum_i d_i\varphi_i(u)\nabla^2\rho_i^0(r)-\frac{\sum_i d_i\alpha_i\psi_i(u)}{1-\sum_i\alpha_i\psi_i(u)}\sum_i\left[1-\varphi_i(u)\right]\nabla^2\rho_i^0(r), \tag{12}$$

де u – змінна Лапласа.

Визначення функцій розподілу

Із співвідношення (5) витікає, що за відсутності падаючого потоку зображення Лапласа функції $\varphi(t)$ (оскільки далі розглядається один конкретний вузол, індекси, що вказують тип вузла, для простоти опускаємо) і зображення Лапласа функції $P(t)$, що відповідає початковій умові $P(0) = 1$, зв'язані співвідношенням

$$\varphi(u)=1-uP(u). \tag{13}$$

Це співвідношення показує, що визначення функції $\varphi(t)$ зводиться до визначення функції $P(t)$. Якщо функція $\varphi(t)$ відома, то функція $P(t)$ визначається елементарно, тому що вона уявляє собою окремий випадок функції $\varphi(t)$.

Аномальна дифузія

На простому прикладі однорідної гратки і двох станів частинки покажемо, що розглянута модель може прогнозувати аномальну дифузію із залежністю середньоквадратичного зміщення частинок від часу вигляду $<r^2> \sim t^2$. Для цього насамперед знайдемо функцію φ(t). У розглянутому випадку процеси, які відбуваються в окремому вузлі гратки, будуть описуватися рівняннями

$$\frac{dc(t)}{dt}=-kc(t)-\nu c(t)+\gamma\Gamma(t)+\eta(t), \tag{14}$$

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt}=\nu c(t)-\gamma\Gamma(t), \tag{15}$$

де $c(t)$ – імовірність того, що частинка перебуває в мобільному стані; $\Gamma(t)$ – імовірність того, що перебування частинки в іммобілізованому стані; $\eta(t)$ – потік частинок, що прибувають у даний вузол; k, ν і γ – постійні коефіцієнти. Перший член у правій частині рівняння (14) описує процес відтоку частинок з даного вузла, а другий і третій члени – процеси переходу частинки з мобільного стану в іммобілізований і назад. Значення функцій $c(t)$ і $\Gamma(t)$ в початковий момент часу, під яким розуміється момент прибуття частинки у вузол, позначимо через c_0 і Γ_0.

Вважаючи $\eta(t) = 0$, $c_0 + \Gamma_0 = 1$, розв‘язуючи рівняння (14), (15) і підставляючи зображення Лапласа функції $P(t) = c(t) + \Gamma(t)$ в (13), знайдемо зображення Лапласа функції $\varphi(t)$:

$$\varphi(u)=\frac{k(c_0u+\gamma)}{u^2+(k+\nu+\gamma)u+k\gamma}. \tag{16}$$

Функція $\psi(t)$ буде дорівнювати функції $\varphi(t)$, що відповідає початковій умові $c_0 = 1$, тому що частинки, які дифундують, спочатку прибувають тільки в мобільний стан.

Приймаючи $N = 1$, підставляючи знайдені вирази для функцій $\varphi_1(u)$ і $\psi_1(u)$ у рівняння (12), та здійснюючи зворотне перетворення Лапласа, одержимо рівняння щодо сумарної концентрації:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = D\left(a\Delta\rho(r,t) - \frac{a-1}{\tau}\int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right)\Delta\rho(r,t')dt' + (b-a)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\Delta\rho^0(r)\right), \quad (17)$$

де $D = d/\xi$, $\xi = (\gamma+\nu)/\gamma k$, $\tau = 1/(\gamma+\nu)$, $a = (\gamma+\nu)/\gamma$, $b = c_0 a$. Це рівняння повністю збігається з рівнянням (26) з роботи [9], яке при виконанні умови

$$\tau >> \xi \quad (18)$$

прогнозує аномальну дифузію. У розглянутій моделі параметр ξ уявляє собою середній час перебування частинки у вузлі, а τ – характерний час встановлення рівноважного розподілу по внутрішніх станах. Умова (18) виконується, якщо одночасно виконуються три умови: $k >> \nu$, $k >> \gamma$, $\gamma >> \nu^2/k$. Тобто, аномальна дифузія може спостерігатися, якщо швидкість відтоку частинок з вузла істотно перевищує швидкості переходів між станами, і якщо при цьому швидкість переходу в мобільний стан не занадто мала.

Середньоквадратичне зміщення частинок, яке відповідає рівнянню (17), виражається в такий спосіб:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = 6D\left(t + (b-1)\tau[1-\exp(-\frac{t}{\tau})]\right). \quad (19)$$

Якщо параметр b дорівнює нулю, тобто, якщо в початковий момент часу всі частинки перебувають в іммобілізованих станах, при малих t буде виконуватися наближена рівність

$$\left\langle r^2 \right\rangle \approx 3D\frac{t^2}{\tau}. \quad (20)$$

Ця рівність буде виконуватися в часових інтервалах, по порядку величини порівнянних з τ. Якщо виконується умова (18), то при таких величинах часу середньоквадратичне зміщення буде досягати макроскопічних розмірів, тобто буде спостерігатися аномальна дифузія із квадратичною залежністю $<r^2>$ від t. Відзначимо, що модель, запропонована в [9, 10], не може прогнозувати подібний вигляд аномальної дифузії, тому що в цій моделі параметр b не може приймати значення, рівне нулю. Для опису подібних дифузійних процесів звичайно використовується телеграфне рівняння [13]. Однак телеграфне рівняння прогнозує зміну $<r^2>$ за квадратичним законом тільки при значеннях часу, по порядку величини рівних середньому часу вільного пробігу частинки, що обмежує застосовність цього рівняння й змушує вводити різні його узагальнення. У розглянутій моделі подібне обмеження відсутнє.

Обговорення

З наведеного вище прикладу випливає, що в розглянутій моделі причиною аномального поводження, крім порушення локально рівноважного розподілу частинок по вузлах різного типу, може бути також порушення рівноважного розподілу по внутрішніх станах частинок. Однак варто звернути увагу, що стани, які в рамках граткової моделі розглядаються як внутрішні, в дійсності можуть відрізнятися один від одного просторовим положенням частинки. Наприклад, якщо граткова модель застосовується для опису дифузії в мікропористому твердому тілі, і при цьому кожній порі ставиться у відповідність один вузол гратки, то різні внутрішні стани частинки будуть відповідати її різним положенням всередині пори. Положення частинки на стінці пори буде іммобілізованим станом, а в об'ємі пори – мобільним станом. Процеси адсорбції-десорбції будуть відповідати переходам частинки з одного стану в інший. Початковий стан, при якому всі частинки перебувають в іммобілізованих станах, у цьому випадку може реалізуватися, наприклад, якщо в початковий момент часу частинки утворяться на стінках пор в результаті хімічної реакції.

В отримані рівняння можуть бути введені також члени, що описують вплив зовнішнього силового поля. Оскільки отримання співвідношень Ейнштейна для окремих типів вузлів, запропоноване в [10], зберігає силу й у розглянутому випадку, для цього досить оператор Лапласа в рівняннях (10), (12) замінити відповідним оператором Фоккера-Планка.

Основні рівняння (10) та (11) можна записати в більш наочній формі, якщо перейти від загальних концентрацій частинок у вузлах різного типу до концентрацій частинок, що перебувають у різних станах. Наприклад для моделі із прямими переходами з мобільного стану в довільний імобілізований стан (direct-eccess trapping model [12]) ці рівняння запишуться в такий спосіб:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} d_i k_i \nabla^2 c_i(r,\tau), \tag{21}$$

$$\frac{\partial c_i(r,t)}{\partial t} = -k_i c_i(r,t) + \sum_{l=1}^{N_i} \left[\gamma_i^l \Gamma_i^l(r,t) - v_i^l c_i(r,t)\right] + \alpha_i F(r,t)(i=1,\,...,\,N), \tag{22}$$

$$\frac{\partial \Gamma_i^l(r,t)}{\partial t} = -\gamma_i^l \Gamma_i^l(r,t) + v_i^l c_i(r,t)(l=1,\,...,\,N_i), \tag{23}$$

де $c_i(r,t)$ – концентрація частинок, що перебувають у вузлах i-го типу в мобільному стані; $\Gamma_i^l(r,t)$ – концентрація частинок, що перебувають у вузлах i-го типу в l-му іммобілізованому стані; v_i^l і γ_i^l – швидкості переходів з мобільних станів в іммобілізовані й назад; N_i – число іммобілізованих станів у вузлах i-го типу. При такому записі рівнянь в них легко можуть бути включені також члени, що описують хімічні реакції.

Література

1. Bouchaud J.-P., Georges A. Anomalous diffusion in disordered media // Phys. Reports. – 1990. – V. 195, № 4-5. – P. 127 – 293.
2. Metzler R, Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: A fractional dynamics approach // Phys. Reports. – 2000. – V. 339. – P. 1 – 77.
3. Учайкин В.В. Аномальная диффузия и дробно-устойчивые распределения // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 124, № 10. – С. 903 – 920.
4. Саичев А.И., Уткин С.Г. Случайные блуждания с промежуточной аномально-диффузионной асимтотикой // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126, № 8. – С. 502 – 508.
5. Дыхне А.М., Кондратенко П.С., Матвеев А.В. Перенос примеси в перколяционных средах // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 80, № 6. – С. 464 – 458.
6. Sokolov I.M, Metzler R. Towards deterministic equations for Levy walks: The fractional material derivative // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 67. – P. 010101(R).
7. Kenkre V.M., Knox R.S. Generalized-master-equation theory of excitation transfer // Phys. Rev. – 1974. – V. 9, № 12. – P. 5279 – 5290.

8. Gillespie D.T., Master equations for random walks with arbitrary pausing time distributions // Phys. Letters. – 1977. – V. 64A, № 1. – P. 22 – 24.
9. Шкилев В.П. Аномальная поверхностная диффузия // Химич. физика. – 2005. – Т. 24, № 6. – С. 85 – 96.
10. Шкилев В.П. Модель аномального стохастического переноса // ЖЭТФ. – 2005. – Т. 128, № 9. – С. 655 – 661.
11. Landmann U., Shlesinger M.F. Claster motion on surfaces: A stochastic model // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 16, № 8. – P. 3389 – 3405.
12. Haus J.W., Kehr K.W. Diffusion in regular and disordered lattices // Phys. Reports – 1987. – V. 150, № 5-6. – P. 263 – 406.
13. Учайкин В.В. Автомодельная аномальная диффузия и устойчивые законы // Успехи физ. наук. – 2003. – Т. 173, № 8 – С. 847 – 876.

DIFFUSION OF THE PARTICLES WITH INTERNAL DEGREES OFFREEDOM IN DISORBED MEDIUM

V.P. Shkilev[1], V.V. Lobanov[1], P.E. Stryzhak[2]

1Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164
[2]Pisarzhevky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Prosp. 31, 03028 Kyiv-28

Within the frameworks of the frame model macroscopic equations have been evaluated describing diffusion of the particles with internal degrees of freedom medium. Every knot of the frame is supposed to be relevant to the only mobile state of the particle and to indefinite number of immobilized ones. The simplest model was examined As a concrete example with two states of the particle in the knot. The equation obtained have been shown to be capable to predict an anomalous diffusion with a time-dependence of the mean-square shift of particles as $<r^2> \sim t^2$.