ЖЭТФ, 2020, том 158, вып. 2 (8), стр. 309–313

ВРЕМЕННАЯ АСИМПТОТИКА ВЕРОЯТНОСТИ ВЫЖИВАНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ ПРИ ЗАХВАТЕ ЧАСТИЦ НА ЛОВУШКИ В СРЕДАХ С АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ

В. Е. Архинчеев *

Laboratory of Applied Physics, Advanced Institute of Materials Science, Ton Duc Thang University
700000, Ho Chi Minh City, Vietnam

Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University
700000, Ho Chi Minh City, Vietnam

Поступила в редакцию 28 января 2020 г.,
после переработки 28 января 2020 г.
Принята к публикации 11 февраля 2020 г.

Исследована проблема захвата частиц, диффундирующих аномальным степенным образом, на поглощающие ловушки в приближении эффективной среды. Установлена новая более медленная степенная временная асимптотика вероятности выживания частиц на больших временах. Этот результат обусловлен аномальным характером диффузии частиц в сильно анизотропных средах.

DOI: 10.31857/S0044451020080088

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема диффузии частиц в средах с поглощающими ловушками изучалась во многих работах [1–3]. В случае временных задержек на ловушках и последующего освобождения она преобразуется в проблему Continuous Time Random Walk (CTRW) [4, 5]. Захват на ловушки также представляет существенный интерес для описания диффузно-контролируемых химических реакций и изучался во многих работах [6–8]. Для случая полностью поглощающих ловушек и в приближении эффективной среды, когда предполагается равномерное распределение поглощающих ловушек по пространству, было показано, что вероятность выживания частиц, диффундирующих обычным образом, равна [3]

$$W(t,c) \propto W_0 \exp(-Dtc^2). \tag{1}$$

Здесь D — коэффициент диффузии, c — концентрация ловушек в одномерном случае. Соответственно, возникает характерное время диффузии на расстоянии порядка среднего расстояния между ловушками: $t_c = 1/Dc^2$.

Необходимо подчеркнуть, что описанный выше результат (1) относится к случаю так называемой обычной диффузии. Под обычной диффузией мы подразумеваем такие случайные блуждания, при которых среднеквадратичное смещение линейно по времени:

$$\langle X^2(t)\rangle \propto Dt. \tag{2}$$

В приближении эффективной среды получается результат (1).

Однако в настоящее время известны много стохастических процессов, носящих аномальный субдиффузионный характер, т. е. со степенной зависимостью среднеквадратичного смещения от времени [9, 10]:

$$\langle X^2(t)\rangle \propto t^k, \quad k < 1. \tag{3}$$

Соответственно, возникает вопрос об изменении временной зависимости (1) в случае аномальных диффузионных процессов. Исследованию этого вопроса в приближении эффективной среды и посвящена настоящая статья. В разд. 2 дано краткое введение в проблему захвата частиц на ловушки. В разд. 3 введено обобщенное диффузионное уравнение дробного порядка. В разд. 4 исследована вероятность выживания частиц в средах с поглощающими ловушка-

* E-mail: valeriy.arkhincheev@tdtu.edu.vn

ми при аномальных субдиффузионных процессах. В разд. 5 обсуждены полученные результаты.

2. ПРОБЛЕМА ЗАХВАТА ДИФФУНДИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ В СРЕДАХ С ЛОВУШКАМИ

Напомним коротко известные результаты. Согласно общему подходу [1–3] строится решение стандартного уравнения диффузии,

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2}, \tag{4}$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$W(x,0) = \frac{1-c}{L}, \quad W(x_i,t) = W(x_{i+1},t) = 0. \tag{5}$$

Здесь L — длина одномерной цепочки, x_i, x_{i+1} — координаты поглощающих ловушек вдоль одномерной линии. Полученное решение имеет вид

$$W(x,t) = \frac{4}{L}\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2}Dk_n^2 t\right\} \frac{\sin(k_n(x-x_i))}{k_n l_i}. \tag{6}$$

Далее решение усредняется по случайному расположению поглощающих ловушек:

$$\overline{W}(t) = \sum_i \overline{W}_i = \sum_i \int\limits_{x_i}^{x_{i+1}} W(x,t)\,dx. \tag{7}$$

Полученное таким образом соответствующее усредненное решение и описывает вероятность выживания частиц после захвата на поглощающие ловушки. В случае равномерного распределения ловушек по пространству, что соответствует приближению эффективной среды, получим результат (1).

3. УРАВНЕНИЕ ДРОБНОГО ПОРЯДКА ДИФФУЗИИ И ФУНКЦИЯ ГРИНА ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ, ОПИСЫВАЮЩИЕ АНОМАЛЬНЫЕ СУБДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Однако в настоящее время известны много стохастических процессов, носящих аномальный субдиффузионный характер, т. е. со степенной зависимостью среднеквадратичного смещения от времени [9, 10]:

$$\langle X^2(t)\rangle \propto t^k, \quad k<1. \tag{8}$$

Как известно, для описания субдиффузионных процессов предложен аппарат дробного дифференцирования [11, 12]. В частности, в модели гребешковой структуры [13–16] было выведено обобщенное уравнение дробного порядка:

$$\left(\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - D_{eff}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) g(t,x) = 0. \tag{9}$$

Здесь $D_{eff} = D_1/2\sqrt{D_2}$ — эффективный коэффициент диффузии вдоль оси гребешковой структуры. Более подробно вывод уравнения изложен в Приложении. Функция Грина этого уравнения в (k,t)-представлении имеет вид функции Миттаг–Лефлера [11]:

$$G(k,0,t) = \int\limits_0^\infty \tau \exp\left(-D_1k^2\tau - \frac{D_2(\tau)^2}{4t}\right) \times \frac{\sqrt{D_2^3}}{\sqrt{\pi D_1 t^3}}\,\partial\tau. \tag{10}$$

Легко проверить, что среднеквадратичное смещение вдоль оси гребешковой структуры зависит от времени субдиффузионным способом:

$$\langle X^2(t)\rangle = \frac{1}{G(k,t)}\frac{\partial^2 G(k,t)}{\partial k^2}\bigg|_{k=0} = \frac{\partial^2 \ln G(k,t)}{\partial k^2}\bigg|_{k=0} \propto D_1\sqrt{\frac{t}{D_2}}\,. \tag{11}$$

Выражение для среднеквадратичного смещения необходимо нормировать, поскольку число частиц на оси не сохраняется:

$$G(k,0,t) \propto \frac{2D_2}{\sqrt{\pi D_1 t}}\,. \tag{12}$$

4. ВЕРОЯТНОСТЬ ВЫЖИВАНИЯ ЧАСТИЦ В СРЕДАХ С ПОГЛОЩАЮЩИМИ ЛОВУШКАМИ ПРИ АНОМАЛЬНЫХ СУБДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

В настоящем разделе построим решение для уравнения дробного порядка с указанными выше начальными и граничными условиями. По аналогии с формулой (4) будем искать решение в виде разложения по собственным функциям и с использованием полученного выше выражения (9):

$$W(k_n,t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\varphi_n \int\limits_0^\infty \exp\left(-D_1k_n^2\tau - \frac{D_2(\tau)^2}{4t}\right) \times \frac{\sqrt{D_2^3}\,\tau}{\sqrt{\pi D_1 t^3}}\,\partial\tau. \tag{13}$$

Здесь собственные функции равны

$$\varphi_n = \sin\left(k_n(x - x_i)\right), \tag{14}$$

где $k_n = 2\pi n/l_i$, $l_i = |x_{i+1} - x_i|$ и a_n — коэффициенты разложения по собственным функциям. Соответственно, искомая функция вероятности $\overline{W}$ диффундирующих частиц равна

$$\overline{W}(t) = \sum_i \overline{W}_i = \sum \int\limits_{x_i}^{x_{i+1}} W(x,t)\,dx. \tag{15}$$

Рассмотрим приближение эффективной среды с равномерным распределением ловушек по пространству, т. е. в качестве функции распределения возьмем распределение в виде

$$f(l) = \delta(l - c^{-1}). \tag{16}$$

Тогда выражение для вероятности выживания частиц примет вид

$$\overline{W}(t) \propto \sum_{n=0}^{\infty} \int\limits_0^{\infty}\int\limits_0^{\infty} \exp\left(-D_1\frac{\pi^2 n^2}{l^2}\,\tau - \frac{D_2(\tau)^2}{4t}\right) \times$$

$$\times\, \delta(l - c^{-1})\frac{\sqrt{D_2^3}\,\tau}{\sqrt{\pi D_1 t^3}}\,d\tau\,dl \propto$$

$$\propto \int\limits_0^{\infty} \exp\left(-D_1\pi^2c^2\tau - \frac{D_2(\tau)^2}{4t}\right)\frac{\sqrt{D_2^3}\,\tau}{\sqrt{\pi D_1 t^3}}\,d\tau.$$

После соответствующих вычислений получим

$$\overline{W}(t) \propto \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi D_1 t}} \times$$

$$\times \left(1 + \sqrt{\frac{t}{t_c}}\,\exp\left(\frac{t}{t_c}\right)\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{t_c}}\right)\right). \tag{17}$$

Здесь $\operatorname{erfc}(x)$ — известная функция ошибок [17]. Соответственно, на малых временах $t \ll t_c$ получим степенное убывание:

$$\overline{W}(t) \propto \frac{2\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi D_1 t}}. \tag{18}$$

Ниже мы приведем альтернативный способ получения этой асимптотики. Для этого вернемся к уравнению диффузии дробного порядка (7). С учетом разложения по собственным функциям вида (4) получим в (k,t)-представлении

$$\frac{\partial^{1/2}W(k_n,t)}{\partial t^{1/2}} = -D_{eff}k_n^2 W(k_n,t). \tag{19}$$

Как отмечалось выше, приближение эффективной среды соответствует равномерному распределению поглощающих ловушек по пространству, т. е. расстояние между ловушками равно среднему геометрическому от концентрации ловушек (в одномерном случае):

$$l = c^{-1}. \tag{20}$$

Следовательно, уравнение диффузии в приближении эффективной среды преобразуется к эффективному уравнению релаксации:

$$\frac{\partial^{1/2}W(k_n,t)}{\partial t^{1/2}} = -D_{eff}\pi^2c^2 W(k_n,t). \tag{21}$$

Уравнение (21) описывает релаксацию основной гармоники $n = 1$. Таким образом, приходим к уравнению релаксации в дробных производных, см. также [18]. Решение уравнения дробного порядка имеет степенной вид, соответствующий результату (17):

$$\overline{W}(t) \propto A\sqrt{\frac{t}{t_c}}, \tag{22}$$

где A — постоянный коэффициент.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсудим полученные результаты. С математической точки зрения было получено решение уравнения дробного порядка по времени с поглощающими граничными условиями. Далее было выполнено усреднение по распределению ловушек в пространстве в приближении эффективной среды. Как известно, приближение эффективной среды соответствует равномерному распределению ловушек, поэтому после усреднения по распределению ловушек пространственная часть уравнения диффузии превращается в постоянную и, следовательно, уравнение диффузии превращается в эффективное уравнение релаксации дробного порядка (21). Согласно [18–20] решение уравнения дробного порядка по времени зависит от времени степенным образом:

$$\overline{W}(t) \propto B(t)^{\alpha}. \tag{23}$$

Здесь B — постоянная величина, α — критический индекс, описывающий релаксационное поведение системы и связанный с показателем уравнения дробного порядка. В нашем случае этот индекс равен $\alpha = -1/2$.

В случае субдиффузионных процессов из-за более медленного перемещения диффундирующих частиц со временем вероятность попадания на ловушки уменьшается и, следовательно, вероятность выживания должна стать больше. Другими словами, функциональная зависимость вероятности выживания от времени должна быть более слабая, чем экспоненциальная зависимость (1), как в случае обычной диффузии. Такому поведению соответствует или дробно-экспоненциальная асимптотика, или степенная асимптотика. Следовательно, установленная степенная зависимость (22) соответствует приведенному выше качественному рассуждению. Однако заранее такую степенную зависимость временной асимптотики вероятности выживания предсказать затруднительно. В рамках развитого подхода асимптотика на больших временах (22) в приближении эффективной среды была получена двумя способами: решением уравнения диффузии с поглощающими граничными условиями (9) и с использованием эффективного релаксационного уравнения (21).

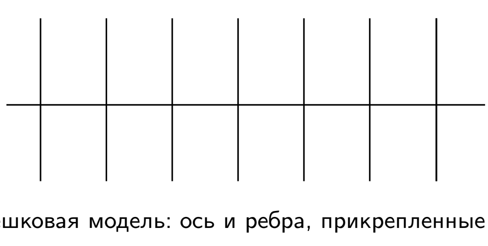
Полученные результаты могут быть использованы при описании диффузно-контролируемых реакций [6, 7, 20, 21]. В частности, медленное степенное убывание вероятности выживания частиц со временем приведет к более интенсивному взаимодействию частиц и увеличению интенсивности течения реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод уравнения дробного порядка в гребешковой модели

Напомним коротко о гребешковой модели. Впервые она была введена для описания субдиффузии на перколяционных кластерах [13]. Эта модель состоит из проводящей оси (аналог скелета перколяционных кластеров) и ребер, перпендикулярно прикрепленных к оси (см. рисунок), и отражает основную особенность случайных блужданий в неоднородных средах — аномальный характер.

Диффузия в гребешковой модели вдоль оси x возможна только при $y = 0$. Это значит, что коэффициент диффузии D_{xx} отличен от нуля только при $y = 0$ [14, 15]:



Гребешковая модель: ось и ребра, прикрепленные к оси

$$D_{xx} = D_1\delta(y), \tag{A.1}$$

т. е. x-компонента диффузионного тока равна

$$J_x = -D_{xx}\frac{\partial N}{\partial x}. \tag{A.2}$$

Диффузия вдоль ребер структуры носит обычный характер: $D_{yy} = D_2$.

Следовательно, случайные блуждания на гребешковой структуре описываются тензором диффузии:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} D_1\delta(y) & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

Используя закон Фика для диффузионного тока с тензором диффузии (A.3), $\mathbf{J}_d = -\hat{D}\boldsymbol{\nabla} N$, получим уравнение диффузии.

Далее сделаем преобразование Лапласа по времени и преобразование Фурье по x-координате:

$$\left[s + D_1k^2\delta(y) - D_2\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] G(s,k,y) = \delta(y). \tag{A.4}$$

Здесь $G(s,k,y)$ — функция Грина уравнения с начальными условиями в виде точечного источника $\delta(x)\delta(y)\delta(t)$. Будем искать выражение для функции Грина в виде

$$G(s,k,y) = g(s,k)\exp(-\lambda|y|). \tag{A.5}$$

Подставляя (A.5) в уравнение (A.4), получим регулярное уравнение и уравнение с сингулярной частью $\delta(y)$:

$$\left[s - D_2\lambda^2\right] G(s,k,y) = 0, \tag{A.6}$$

$$\left[D_1k^2 + 2\lambda D_2\right]\delta(y)g(s,k,y) = \delta(y). \tag{A.7}$$

Как результат, получим эффективное уравнение диффузии дробного порядка для случайных блужданий вдоль оси гребешковой структуры:

$$\left(\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - D_{eff}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) g(t,x) = 0. \tag{A.8}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Овчинников, А. А. Белый, Теор. эксп. химия **2**, 405 (1966).
2. Г. В. Рязанов, ТМФ **10**, 271 (1972).
3. И. М. Лифшиц, УФН **83**, 617 (1964).
4. E. W. Montroll and G. H. Weiss, J. Math. Phys. **6**, 167 (1965).
5. J. Klafter and I. M. Sokolov, *First Steps in Random Walks*, Oxford Univ. Press, Oxford (2011).
6. F. Benitez, C. Duclut, H. Chaté et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 100601 (2016).
7. Sang Bub Lee, In Chan Kim, C. A. Miller, and S. Torquato, Phys. Rev. B **39**, 11833 (1989).
8. I. Fouxon and M. Holzner, Phys. Rev. E **94**, 022132 (2016).
9. В. В. Учайкин, ЖЭТФ **124**, 903 (2003) [V. V. Uchaikin, JETP **97**, 810 (2003)].
10. R. Metzler and J. Klafter, Adv. Chem. Phys. **116**, 223 (2001).
11. J. Klafter and R. Metzler, Phys. Rep. **339**, 1 (2000).
12. *Applications of Fractional Calculus in Physics*, ed. by R. Hilfer, World Sci., Singapoure (2000), pp. 1–85.
13. G. Weiss and S. Havlin, Physica A **134**, 474 (1986).
14. В. Е. Архинчеев, Э. М. Баскин, ЖЭТФ **97**, 810 (1991).
15. V. E. Arkhincheev, Physica A **307**, 131 (2002).
16. V. E. Arkhincheev, Chaos **17**, 043102 (2007).
17. Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкис, *Элементы математической физики*, Наука, Москва (1973).
18. В. Е. Архинчеев, Письма в ЖЭТФ **52**, 1007 (1990).
19. S. Samko, A. Kilbas, and O. Marichev, *Fractional Integrals and Derivatives: Theory and its Applications*, Gordon and Breach, New York (1993).
20. G. J. Lapeyre and M. Dentz, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 29 (2017), DOI: 10.1039/C7CP02971C.
21. V. E. Arkhincheev, Scientific Reports, Nature Publ. Group **9**, 15269 (2019), DOI: 10.1038/s41598-019-51362-y.