

ОПИСАНИЕ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СУБДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ НА МАКРОСКОПИЧЕСКОМ УРОВНЕ

*В. П. Шкилев**

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

Поступила в редакцию 23 марта 2009 г.

В рамках модели случайных ловушек выведены уравнения, описывающие процессы субдиффузии-реакции в том случае, когда бимолекулярная реакция контролируется диффузией, т.е. когда сблизившиеся частицы реагируют мгновенно. Для замыкания цепочки уравнений, появляющейся при переходе от основного кинетического уравнения к описанию в терминах функций распределения, используется условие квазиравновесия в уравнении для парной функции распределения. Отличительная черта полученных уравнений состоит в том, что в реакционных членах фигурируют не произведения концентраций реагентов, как должно быть согласно закону действующих масс, а произведения концентраций на скорости совершения диффузионных скачков. Полученные уравнения выводятся также в рамках нелинейной модели случайных блужданий с непрерывным временем. С помощью полученных уравнений показано, что неоднородность среды может приводить к появлению дробных эффективных порядков реакции.

PACS: 05.60.Cd, 05.40.Fb, 82.40.-g

1. ВВЕДЕНИЕ

Системы распространяющихся в пространстве и взаимодействующих между собой частиц играют важную роль в физике, химии и других науках. В классическом случае, когда и диффузия, и реакция являются марковскими процессами, такие системы на макроскопическом уровне описываются уравнениями диффузии-реакции. Однако диффузия во многих случаях является аномальной. Хотя реакции, ассистируемые аномальной диффузией, изучаются несколько десятилетий, общие уравнения, описывающие такие процессы на макроскопическом уровне, в настоящее время отсутствуют. Большинство работ, посвященных рассмотрению этой проблемы, в качестве отправного пункта используют модель случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ) [1–10]. Преимущество модели СБНВ заключается в том, что она не ограничена какими-либо конкретными предположениями. Это позво-

ляет использовать ее в разнообразных ситуациях, не вдаваясь в детальное рассмотрение процессов, проходящих на микроскопическом уровне. Однако при наличии химических реакций это преимущество в значительной мере утрачивается, так как в этом случае от микроскопических деталей зависит не только вид функций распределения, фигурирующих в этой модели в качестве параметров, но и вид самих уравнений.

Один из принципиальных вопросов — какой вид в случае аномально диффундирующих реагентов должны иметь реакционные члены. В некоторых работах при рассмотрении этого вопроса предполагают без какого-либо обоснования, что так же, как и при нормальной диффузии, в этом случае может использоваться закон действующих масс [9–11]. В других работах, также без обоснования, предполагают, что к реакционным членам, соответствующим закону действующих масс, должен применяться оператор дробной производной [7, 12]. До недавнего времени, по-видимому, единственной работой, в которой этот вопрос рассматривался детально, была работа [13]. Но в ней речь шла не о выводе макроско-

*E-mail: shkilevv@ukr.net

пических уравнений, а о вычислении скорости бимолекулярной реакции по методу Смолуховского.

В работе [14] в рамках модели случайных ловушек получены уравнения среднего поля, описывающие изменение концентраций со временем для реакций коагуляции и аннигиляции в отсутствие пространственных градиентов. Особенность полученных уравнений состоит в том, что реакционные члены в них выражены не в виде произведений концентраций реагирующих частиц, как должно быть согласно закону действующих масс, а в виде произведений концентрации на количество диффузионных скачков, совершаемых частицами в единицу времени в единице объема¹⁾. В этой же работе выполнены расчеты по методу Монте-Карло, которые показали, что в трехмерном случае предложенные уравнения среднего поля являются вполне удовлетворительным приближением. Представление реакционных членов в виде произведений концентрации на частоту совершаемых скачков не даст ничего нового, если среда, в которой проходят процессы диффузии-реакции, однородна, так как в этом случае частота совершаемых скачков пропорциональна концентрации. Однако в случае неоднородной среды при одной и той же концентрации частота скачков будет разной, в зависимости от того, каким образом распределены частицы по участкам неоднородности разного типа. Поскольку аномальная диффузия характеризуется тем, что соотношение между количеством частиц, находящихся на различных участках неоднородности, со временем меняется, при аномальной диффузии представление реакционных членов в таком нестандартном виде может приводить к принципиально новым результатам.

В работе [15] предложен способ вывода макроскопических уравнений из микроскопических уравнений решеточной модели, позволяющий получить различные известные, а также новые уравнения субдиффузии-реакции. В частности, уравнения из работы [10], соответствующие закону действующих масс, получаются в том случае, когда для реализации одного акта реакции требуется большое число столкновений между реагентами. В данной работе подход, предложенный в работе [15], применяется к случаю субдиффузионно-контролируемых реак-

ций, когда акт реакции осуществляется при каждом столкновении между реагентами, т. е. когда сблизившиеся частицы мгновенно реагируют. Полученные в настоящей работе уравнения могут рассматриваться в качестве обобщения уравнений, предложенных в [14], на те случаи, когда имеются пространственные градиенты концентраций и когда в реакцию вступают частицы разных сортов. В первом разделе уравнения выводятся в рамках решеточной модели с использованием некоторых специфических предположений, в частности, предположений, характерных для модели случайных ловушек. Во втором разделе эти же уравнения выводятся в рамках нелинейной модели СБНВ [9, 10] без явного использования специфических предположений решеточной модели. В третьем разделе проводится обсуждение, в частности, показывается, что из полученных уравнений могут быть выведены уравнения с дробными порядками реакций, а также уравнения с реакционными членами, содержащими дробные производные.

2. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ В РАМКАХ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Предположим, что по узлам неоднородной решетки блуждают частицы двух типов: А и В. Если две частицы разных типов оказываются в двух соседних узлах решетки, то они могут вступать в реакцию с образованием частиц других типов, которые не оказывают влияния на рассматриваемый процесс. Из основного кинетического уравнения, описывающего указанные процессы, стандартным путем выводится цепочка уравнений для многочастичных функций распределения. Выпишем уравнения для унарной функции распределения, определяющей вероятность нахождения частиц типа А в узлах решетки, и бинарной функции распределения, определяющей вероятность одновременного нахождения двух частиц разных типов в двух соседних узлах решетки:

$$\frac{\partial P_n^A}{\partial t} = -zW_n P_n^A + \sum_m \Theta_{nm} W_m P_m^A - k \sum_m \Theta_{nm} P_{nm}^{AB}, \quad (1)$$

¹⁾ Непосредственно в таком виде реакционные члены в работе [14] не выписываются. Чтобы прийти к такому виду, нужно уравнения (9) и (10) из [14] проинтегрировать по ω . В результате получается уравнение $\frac{dc(t)}{dt} = -\mu c(t) \int_0^\infty \omega n(\omega, t) d\omega$. Здесь интеграл представляет собой число скачков, совершаемых частицами в единицу времени в единице объема.

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{nm}^{AB}}{\partial t} = & -kP_{nm}^{AB} - k \sum_j \Theta_{mj}(1 - \delta_{nj})P_{nmj}^{ABA} - \\ & - k \sum_j \Theta_{nj}(1 - \delta_{mj})P_{nmj}^{ABB} - \\ & - \sum_j \Theta_{mj}(1 - \delta_{nj})W_m P_{nm}^{AB} - \\ & - \sum_j \Theta_{nj}(1 - \delta_{mj})W_n P_{nm}^{AB} + \\ & + \sum_j \Theta_{mj}(1 - \delta_{nj})W_j P_{nj}^{AB} + \\ & + \sum_j \Theta_{nj}(1 - \delta_{mj})W_j P_{mj}^{BA}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь P_n^A — вероятность того, что узел n занят частицей типа А; W_n — скорость, с которой частицы переходят из узла n в один из соседних узлов; P_{nm}^{AB} — совместная вероятность того, что в узле n находится частица типа А, а в узле m — частица типа В; P_{nmj}^{ABA} — совместная вероятность того, что в узлах n, m, j находятся частицы типов соответственно А, В, А; z — координационное число решетки; k — константа скорости реакции; Θ_{ij} — индикатор решетки, равный единице, если i и j — номера соседних узлов, и нулю в противном случае; δ_{ij} — символ Кронекера. При записи уравнений (1) и (2) использованы следующие предположения: каждый узел решетки имеет z соседей; частицы совершают скачки только в соседние узлы решетки; вероятность перехода в любой из соседних узлов одинакова (это предположение соответствует модели случайных ловушек); для различных узлов скорость совершения скачков различна; скорость совершения скачков для частиц разных типов одинакова; в химическую реакцию могут вступать только частицы, расположенные в соседних узлах; скорость химической реакции для всех пар узлов одинакова. Смысл различных членов уравнения (1) очевиден. В уравнении (2) второй член в правой части соответствует уменьшению вероятности P_{nm}^{AB} за счет реакции между частицей типа В, находящейся в узле m , и частицей типа А, находящейся в одном из соседних к узлу m узле j , отличном от узла n . Третий член имеет аналогичный смысл. Четвертый член соответствует уменьшению вероятности P_{nm}^{AB} за счет диффузионных скачков частицы типа В, находящейся в узле m , в один из соседних к нему узлов, отличных от узла n . Пятый член имеет аналогичный смысл. Шестой член соответствует увеличению вероятности P_{nm}^{AB} за счет диффузионных скачков частицы типа В в узел m из одного из соседних с ним узлов, отличного от узла n . Седьмой член имеет аналогичный смысл.

Мы рассматриваем случай, когда частицы типов А и В, оказавшиеся в соседних узлах, мгновенно вступают в реакцию. Это означает, что константа k бесконечно велика, вероятность P_{nm}^{AB} бесконечно мала, а их произведение является конечной величиной. В этом случае использование для замыкания цепочки уравнений приближения среднего поля в усредненном по конфигурациям уравнении (1) (т. е. представление усредненной бинарной функции распределения в виде произведения усредненных унарных функций распределения, как это было сделано в работе [15]) неправомерно, так как усредненные унарные функции распределения будут конечными величинами, а усредненная бинарная функция распределения — бесконечно малой величиной. Но в рассматриваемом случае существенно упрощается уравнение (2) и этот факт можно использовать для исключения члена $k \sum_m \Theta_{nm} P_{nm}^{AB}$ из уравнения (1). Поскольку P_{nm}^{AB} — бесконечно малая величина, мы можем пренебречь в уравнении (2) членом в левой части, а также четвертым и пятым членами в правой части. Кроме того, предполагая, что концентрация диффундирующих частиц невелика, можем считать, что вероятность одновременного нахождения трех частиц в трех соседних узлах решетки мала по сравнению с вероятностью нахождения двух частиц в двух соседних узлах, и поэтому пренебречь вторым и третьим членами в правой части (2). В результате получаем, что произведение kP_{nm}^{AB} равно сумме шестого и седьмого членов правой части уравнения (2). Важная особенность совместных вероятностей, фигурирующих в этих членах, состоит в том, что они определены для пар узлов, не являющихся соседними друг по отношению к другу (для некоторых видов решеток среди этих пар могут быть и пары соседних узлов; такие пары просто не будут давать вклада в суммы, поскольку соответствующие вероятности будут бесконечно малыми величинами). Следовательно, эти вероятности будут конечными величинами и к ним может быть применено приближение среднего поля.

Подставляя выражение для произведения kP_{nm}^{AB} в уравнение (1), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n^A}{\partial t} = & -zW_n P_n^A + \sum_m \Theta_{nm} W_m P_m^A - \\ & - \sum_m \Theta_{nm} \sum_j \Theta_{mj}(1 - \delta_{nj})W_j P_{nj}^{AB} - \\ & - \sum_m \Theta_{nm} \sum_j \Theta_{nj}(1 - \delta_{mj})W_j P_{mj}^{BA}. \end{aligned} \quad (3)$$

Далее усредняем это уравнение по таким реализациям неоднородной среды, для которых в точке r

находится узел фиксированного типа [14]. Усредненное уравнение представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_i^A(r)}{\partial t} = & -zW_i\theta_i^A(r) + \\ & + z \sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^A(r') \lambda_1(|r-r'|) dr' - \\ & - M\theta_i^A(r) \sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^B(r') \lambda_2(|r-r'|) dr' - \\ & - M \sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^A(r') \lambda_1(|r-r'|) dr' \times \\ & \times \sum_{j=1}^N \alpha_j \int \theta_j^B(r') \lambda_1(|r-r'|) dr'. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь $\theta_i^A(r)$ — усредненная вероятность заполнения узла i -го типа в точке r ; α_j — доля узлов j -го типа среди узлов решетки (предполагается, что узлы разных типов расположены хаотическим образом, поэтому вероятность того, что рядом с узлом i -го типа находится узел j -го типа, равна α_j); $\lambda_1(|r-r'|) dr'$ — вероятность того, что в элементе объема dr' в окрестности точки r' находится узел, соседний к узлу, расположенному в точке r ; $\lambda_2(|r-r'|) dr'$ — вероятность того, что в элементе объема dr' в окрестности точки r' находится узел, имеющий общего соседа с узлом, расположенным в точке r (предполагается, что функции λ_1 и λ_2 не зависят от типов узлов); N — число типов узлов; M — число членов в двойных суммах в уравнении (3). Члены в правой части уравнения (4) получены из соответствующих членов правой части уравнения (3) и записаны в приближении среднего поля. Второй член представлен в виде произведения величины $W_m P_m^A$, усредненной по узлам m , соседним к узлу, находящемуся в точке r , —

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^A(r') \lambda_1(|r-r'|) dr'$$

— на число z членов в сумме. Третий член представлен в виде усредненной вероятности $\theta_i^A(r)$ заполнения узла i -го типа, находящегося в точке r , умноженной на величину $W_j P_j^B$, усредненную по узлам j , имеющим общего соседа с узлом, находящимся в точке r , —

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^B(r') \lambda_2(|r-r'|) dr'$$

— и на число M членов в двойной сумме. Четвертый член представлен в виде величины $W_j P_j^A$, усреднен-

ной по узлам j , соседним к находящемуся в точке r узлу, —

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \int \theta_j^A(r') \lambda_1(|r-r'|) dr',$$

— умноженной на усредненную вероятность заполнения узлов, соседних к узлу, находящемуся в точке r , —

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j \int \theta_j^B(r') \lambda_1(|r-r'|) dr'$$

— и на число M членов в двойной сумме.

Разлагая функции $\theta_j^A(r')$ и $\theta_j^B(r')$ в ряды в окрестности точки r и подставляя полученные разложения в уравнение (4), получим с точностью до членов более высокого порядка следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_i^A(r)}{\partial t} = & -zW_i\theta_i^A(r) + \\ & + \sum_{j=1}^N \alpha_j z W_j \{ \theta_j^A(r) + a^2 \Delta \theta_j^A(r) \} - \\ & - M\theta_i^A(r) \sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \{ \theta_j^B(r) + b^2 \Delta \theta_j^B(r) \} - \\ & - M \sum_{j=1}^N \alpha_j W_j \{ \theta_j^A(r) + a^2 \Delta \theta_j^A(r) \} \times \\ & \times \sum_{j=1}^N \alpha_j \{ \theta_j^B(r) + a^2 \Delta \theta_j^B(r) \}, \quad (5) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a^2 = & \frac{1}{6} \int (r-r')^2 \lambda_1(|r-r'|) dr', \\ b^2 = & \frac{1}{6} \int (r-r')^2 \lambda_2(|r-r'|) dr', \end{aligned}$$

Δ — оператор Лапласа. Вводя вместо степеней заполнения величины $\rho_i = \theta_i \alpha_i \rho^m$, равные концентрациям частиц, расположенных в узлах разных типов, где ρ^m — количество узлов в единице объема среды, приведем уравнения (5) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i^A(t, r)}{\partial t} = & -\nu_i \rho_i^A(t, r) + \alpha_i F^A(t, r) - \\ & - K \rho_i^A(t, r) F^B(t, r) - \alpha_i K \rho^B(t, r) F^A(t, r), \quad (6) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} F^A = & \sum_{j=1}^N \nu_j \{ \rho_j^A + a^2 \Delta \rho_j^A \}, \\ \nu_i = & zW_i, \quad K = M/z\rho^m, \end{aligned}$$

$$\rho^B = \sum_{i=1}^N \rho_i^B$$

— общая концентрация частиц типа В. При переходе от (5) к (6) использованы условия

$$\theta_j^B \gg a^2 \Delta \theta_j^B, \quad \theta_j^B \gg b^2 \Delta \theta_j^B, \quad \theta_j^A \gg a^2 \Delta \theta_j^A,$$

означающие, что концентрации являются медленно меняющимися функциями пространственных переменных. Суммируя уравнения (6), получим уравнение для общей концентрации частиц типа А:

$$\frac{\partial \rho^A(t, r)}{\partial t} = a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^A(t, r) - K \rho^A(t, r) F^B(t, r) - K \rho^B(t, r) F^A(t, r). \quad (7)$$

Уравнения для концентраций частиц типа В получаются из уравнений (6) и (7) в результате перестановки верхних индексов «А» и «В».

Уравнения (6) и (7) отличаются от соответствующих уравнений из работы [15] видом реакционных членов. Вместо произведений концентраций здесь фигурируют произведения концентраций на величину F^A (F^B), являющуюся количеством скачков, совершаемых частицами типа А (В) в единицу времени в единице объема. Число реакционных членов в данном случае вдвое больше. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае частицы различаются не только по типам, но и по тому, находилась ли вступающая в реакцию частица в некотором узле ранее совершения акта реакции или же она прибывает в узел непосредственно перед ним. Предпоследний член в уравнении (6) соответствует ситуации, когда ранее находящаяся в узле i -го типа частица типа А вступает в реакцию с вновь прибывающей в соседний узел частицей типа В. Последний член соответствует противоположной ситуации, когда вновь прибывающая в узел i -го типа частица типа А вступает в реакцию с находящейся в соседнем узле частицей типа В. Следует отметить тот факт, что превращение ранее находящейся в узле частицы и превращение вновь прибывающей частицы в уравнениях для парциальных концентраций описываются членами, имеющими разный функциональный вид. Если в уравнении (7) реакционные члены симметричны по отношению к перестановке индексов А и В, то в уравнении (6) такая симметрия отсутствует.

Формально интегрируя уравнения (6) и подставляя выражения для ρ_i в соотношения

$$\rho^A = \sum_{i=1}^N \rho_i^A,$$

$$F^A = \sum_{i=1}^N \nu_i \{ \rho_i^A + a^2 \Delta \rho_i^A \},$$

получим уравнения

$$\rho^A(t, r) = \rho^{A0}(r) \Phi(t) P(t, 0, r) + \int_0^t \Psi(t-t') \times P(t, t', r) (1 - K \rho^B(t', r)) F^A(t', r) dt', \quad (8)$$

$$F^A(t, r) = \rho^{A0}(r) \varphi(t) P(t, 0, r) + \int_0^t \psi(t-t') P(t, t', r) (1 - K \rho^B(t', r)) F^A(t', r) dt' + a^2 \Delta \left[\rho^{A0}(r) \varphi(t) P(t, 0, r) + \int_0^t \psi(t-t') \times P(t, t', r) (1 - K \rho^B(t', r)) F^A(t', r) dt' \right]. \quad (9)$$

Здесь

$$P(t, t', r) = \exp \left(- \int_{t'}^t K F^B(y, r) dy \right), \quad (10)$$

$$\varphi(t) = \sum_{i=1}^N \nu_i \beta_i \exp(-\nu_i t),$$

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^N \nu_i \alpha_i \exp(-\nu_i t),$$

$$\Phi(t) = \sum_{i=1}^N \beta_i \exp(-\nu_i t),$$

$$\Psi(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \exp(-\nu_i t),$$

$\beta_i = \rho_i^{A0} / \rho^{A0}$ — коэффициенты, характеризующие распределение частиц по узлам разных типов в начальный момент времени. Комбинируя уравнения (8) и (9), можно получить уравнение, имеющее вид уравнения диффузии-реакции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^A(t, r)}{\partial t} = & a^2 \Delta \left\{ \int_0^t \Theta(t-t') \rho^A(t', r) \times \right. \\ & \times \exp \left[- \int_{t'}^t K F^B(t'', r) dt'' \right] dt' \Big\} - \\ & - K \rho^A(t, r) F^B(t, r) - K \rho^B(t, r) F^A(t, r) + \\ & + a^2 \Delta \left\{ \left[\varphi(t) - L^{-1} [\hat{\Theta}(s) \hat{\Phi}(s)] \right] \rho^{A0}(r) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left(- \int_0^t K F^B(y, r) dy \right) \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

где $\Theta(t)$ — функция, которая в пространстве изображений Лапласа представляется в виде $\hat{\Theta}(s) = \hat{\psi}(s)/\hat{\Psi}(s)$ [10, 15]. Если в начальный момент времени частицы распределены по узлам разных типов случайным образом, т.е., если $\beta_i = \alpha_i$, то последний член, зависящий от начального распределения частиц по узлам разных типов, будет тождественно равен нулю. Поскольку в уравнении (11) кроме концентраций фигурируют величины F^A и F^B , замкнутая система уравнений должна содержать по два уравнения для каждого типа частиц. В частности, для частиц типа А это могут быть уравнения (11) и (8).

3. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ В РАМКАХ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ С НЕПРЕРЫВНЫМ ВРЕМЕНЕМ

Вывод уравнений в рассматриваемом здесь случае в некоторых моментах отличается от аналогичного вывода, рассмотренного в работах [9] и [10], поэтому для ясности мы приводим его полностью.

В качестве основных переменных в нелинейной модели СБНВ используются концентрации частиц различных типов, имеющих определенный возраст $\xi^A(t, \tau, r)$. Здесь t — время, τ — возраст частицы, r — координата, индекс А обозначает тип частицы. Под возрастом частицы понимается время, прошедшее с момента, когда частица совершила свой последний диффузионный скачок. Обычные концентрации выражаются как

$$\rho^A(t, r) = \int_0^\infty \xi^A(t, \tau, r) d\tau. \quad (12)$$

Функции $\xi^A(t, \tau, r)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \xi^A(t, \tau, r) = & - \xi^A(t, \tau, r) \times \\ & \times \int_{r'} W^A(\tau, r \rightarrow r') dr' - \frac{\xi^A(t, \tau, r)}{\rho^A(t, r)} R_-^A(t, r), \quad (13) \end{aligned}$$

где $W^A(\tau', r \rightarrow r')$ — скорость, с которой частицы типа А, имеющие возраст τ , перемещаются из точки r в точку r' ; $R_-^A(t, r)$ — скорость, с которой частицы типа А поглощаются в результате химических реакций. Последний член в правой части уравнения (13) записан в предположении, что в реакции с равной вероятностью могут принимать участие частицы любого возраста. Характеристиками уравнений (13) являются прямые $t = \tau + C$, где константа C может быть любым действительным числом. Изменение функций $\xi^A(t, \tau, r)$ вдоль характеристик описывается соотношениями

$$\begin{aligned} \xi^A(t, \tau, r) = & \xi^A(t - \tau, 0, r) \times \\ & \times \exp \left\{ - \int_0^\tau \int_{r'} W^A(\tau', r \rightarrow r') dr' d\tau' - \right. \\ & \left. - \int_{t-\tau}^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

при $t \geq \tau$,

$$\begin{aligned} \xi^A(t, \tau, r) = & \xi^A(0, \tau - t, r) \times \\ & \times \exp \left\{ - \int_{\tau-t}^\tau \int_{r'} W^A(\tau', r \rightarrow r') dr' d\tau' - \right. \\ & \left. - \int_0^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

при $\tau \geq t$.

Введем в рассмотрение функции $F^A(t, r)$, равные числу частиц типа А, прибывающих в точку r в момент времени t в результате диффузионных скачков:

$$F^A(t, r) = \int_{r'} \int_0^\infty \xi^A(t, \tau, r') W^A(\tau, r' \rightarrow r) d\tau dr'. \quad (16)$$

Подстановка соотношений (14), (15) в (12) и (16) дает

$$\begin{aligned} \rho^A(t, r) = & \int_0^t \xi^A(t - \tau, 0, r) l^A(\tau, r) \times \\ & \times \exp \left[- \int_{t-\tau}^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right] d\tau + \\ & + \rho^{A0}(r) l^{A0}(t, r) \exp \left[- \int_0^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right], \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} F^A(t, r) = & \int_{r'} \int_0^t \xi^A(t - \tau, 0, r) \psi^A(\tau, r' \rightarrow r) \times \\ & \times \exp \left[- \int_{t-\tau}^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right] d\tau dr' + \\ & + \int_{r'} \left\{ \rho^{A0}(r) \psi^{A0}(t, r' \rightarrow r) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left[- \int_0^t \frac{R_-^A(\tau', r)}{\rho^A(\tau', r)} d\tau' \right] \right\} dr'. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь $\rho^{A0}(r)$ — концентрация частиц в нулевой момент времени,

$$l^A(\tau, r) = \exp \left\{ - \int_0^\tau \int_{r'} W^A(\tau', r \rightarrow r') dr' d\tau' \right\},$$

$$\psi^A(\tau, r \rightarrow r') = W^A(\tau, r \rightarrow r') l^A(\tau, r),$$

$$l^{A0}(t, r) = \frac{1}{\rho^{A0}(r)} \int_0^\infty \xi^A(0, \tau, r) \frac{l^A(\tau + t, r)}{l^A(\tau, r)} d\tau,$$

$$\begin{aligned} \psi^{A0}(t, r' \rightarrow r) = & \frac{1}{\rho^{A0}(r)} \times \\ & \times \int_0^\infty \xi^A(0, \tau, r) \frac{\psi^A(\tau + t, r' \rightarrow r)}{l^A(\tau, r)} d\tau. \end{aligned}$$

Из соотношения (14) следует, что $l^A(\tau, r)$ — функция выживания и $\psi^A(\tau, r \rightarrow r')$ — функция распределения скачков. Функции $l^{A0}(t, r)$ и $\psi^{A0}(t, r' \rightarrow r)$ могут интерпретироваться как функция выживания и функция распределения скачков, соответствующие первому скачку, отсчитываемому от нулевого момента времени.

Предположим, что функция $\psi^A(\tau, r \rightarrow r')$ предствима в следующем виде:

$$\psi^A(\tau, r \rightarrow r') = \lambda(r - r') \psi(\tau).$$

Тогда остальные функции распределения запишутся как

$$\begin{aligned} l^A(\tau, r) &= \Psi(\tau), \\ \psi^{A0}(\tau, r \rightarrow r') &= \lambda(r - r') \varphi(\tau), \\ l^{A0}(\tau, r) &= \Phi(\tau). \end{aligned}$$

Далее стандартным образом перейдем к континуальному пределу в уравнении (18) и приведем уравнения (17), (18) к виду

$$\begin{aligned} \rho^A(t, r) = & \rho^{A0}(r) \Phi(t) P(t, 0, r) + \\ & + \int_0^t \Psi(t - t') \xi^A(t', 0, r) P(t, t', r) dt', \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} F^A(t, r) = & \rho^{A0}(r) \varphi(t) P(t, 0, r) + \\ & + \int_0^t \psi(t - t') \xi^A(t', 0, r) P(t, t', r) dt' + \\ & + a^2 \Delta \left[\rho^{A0}(r) \varphi(t) P(t, 0, r) + \right. \\ & \left. + \int_0^t \psi(t - t') \xi^A(t', 0, r) P(t, t', r) dt' \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь a^2 — коэффициент в разложении преобразования Фурье функции $\lambda(r)$: $\lambda(k) = 1 - a^2 k^2 + \dots$;

$$P(t, t', r) = \exp \left[- \int_{t'}^t \frac{R_-^A(\tau, r)}{\rho^A(\tau, r)} d\tau \right]. \quad (21)$$

Наконец введем предположение относительно скорости химической реакции. Основываясь на результате предыдущего раздела, предположим, что скорость убыли частиц типа А в результате реакции равна

$$K \rho^A(t, r) F^B(t, r) + K \rho^B(t, r) F^A(t, r). \quad (22)$$

Первый член в этой сумме соответствует ситуации, когда в реакцию вступает частица типа А, некоторое время находящаяся в одной и той же точке пространства. При этом вероятность того, что данная частица прореагирует, не зависит от времени, которое частица провела в этой точке пространства. Следовательно, этот член может трактоваться как член $R_-^A(t, r)$ в уравнении (13). Второй член соответствует ситуации, когда частица типа А вступает в реакцию сразу по прибытии в данную точку. Этот член мы можем учесть, записывая соотношение

$$\xi^A(t, 0, r) = F^A(t, r) - K \rho^B(t, r) F^A(t, r). \quad (23)$$

Данное соотношение означает, что концентрация частиц типа А с нулевым возрастом, переносимая вдоль характеристики согласно уравнению (14), равна числу частиц, прибывающих в данную точку, за вычетом тех частиц, которые сразу по прибытии вступили в реакцию. Подставляя соотношение (23) в уравнения (19) и (20), а соотношение

$$R_-^A(t, r) = K\rho^A(t, r)F^B(t, r)$$

— в соотношение (21), получаем уравнения, совпадающие с уравнениями, полученными в предыдущем разделе.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

При выводе уравнений в рамках решеточной модели помимо приближения среднего поля использовались предположения модели случайных ловушек. Эти предположения необходимы для перехода от микроскопических уравнений к макроскопическим. Однако, как показывает вывод, проведенный в рамках модели СБНВ, вид окончательных уравнений не связан с предположениями модели случайных ловушек, а определяется лишь выражением (22) для скорости химической реакции. Отсюда следует, что полученные уравнения могут использоваться не только в тех случаях, когда модель случайных ловушек является адекватной. Область их применимости зависит от корректности выражения (22), которое может рассматриваться в качестве аналога закона действующих масс, примененного в случае мгновенной бимолекулярной реакции, протекающей в неоднородной среде.

Учет в полученных уравнениях реакционных членов, соответствующих рождению новых частиц, не представляет проблемы. Так же, как в работе [15], могут быть рассмотрены различные способы распределения новых частиц по узлам разных типов. Если новые частицы появляются в узлах, тип которых является случайным (в рамках модели СБНВ это означает, что возраст новых частиц равен нулю), то исключение парциальных концентраций и переход к уравнениям относительно функций ρ^i и F^i осуществляется точно так же, как в рассмотренном здесь случае. Если новые частицы появляются на месте старых частиц, из которых они образуются (в рамках модели СБНВ это означает, что новая частица наследует возраст старой), то процесс исключения парциальных концентраций усложняется, так же как усложняются и окончательные уравнения. В частности, в уравнениях, аналогичных уравне-

нию (11), будут появляться перекрестные диффузионные члены, подобно линейному случаю, рассмотренному в работах [4, 8]. Очевидно, численное решение этих уравнений будет представлять собой еще более сложную проблему, чем решение уравнений, рассмотренных в работе [16]. Авторы этой работы указывают на отсутствие таких численных методов для решения нелинейных немарковских уравнений, которые бы гарантировали точность и устойчивость вычислительного процесса. Один из возможных выходов в этой ситуации — это численное интегрирование систем уравнений относительно парциальных концентраций, таких как уравнения (6) и (7). Эти уравнения являются марковскими и могут решаться при помощи хорошо разработанных численных методов. Как показано в работе [17] на примере аналогичной линейной системы уравнений, для моделирования аномальной диффузии достаточно небольшого числа типов узлов, так что размерность системы уравнений может быть небольшой. Эти же уравнения могут использоваться при качественном анализе решений, в частности, при исследовании неустойчивости Тьюринга.

Покажем на примере реакции коагуляции, что полученные уравнения могут приводить к результатам, которые нельзя получить с помощью уравнений, основанных на законе действующих масс. В стационарном состоянии уравнения (6), (7) принимают вид (верхний индекс, указывающий тип частиц, не ставим, так как все частицы принадлежат к одному типу)

$$0 = -\nu_i\rho_i + \alpha_i F - KF\rho_i - KF\alpha_i\rho,$$

$$0 = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta \rho_i - 2KF\rho.$$

Если функция

$$\psi(KF) = \sum_{i=1}^N \frac{\nu_i \alpha_i}{\nu_i + KF}$$

при малых KF представима в виде

$$\psi(KF) = 1 - (\eta KF)^n,$$

где n — параметр, лежащий в интервале (0,1) (это предположение всегда используется при рассмотрении субдиффузии), то эти уравнения сводятся к одному уравнению относительно общей концентрации:

$$a^2 \Delta \rho^{1/n} = 2K\rho^{1+1/n}.$$

Согласно закону действующих масс скорость бимолекулярной реакции должна быть квадратичной

функцией концентрации. Здесь же реакционный член содержит дробную степень концентрации, что является следствием двух факторов: нелинейности среды и предположения о бесконечно большой скорости реакции.

Чтобы получить уравнения с реакционными членами, содержащими дробные производные, нужно предположить, что концентрации частиц малы, и решение уравнений ищется на небольшом интервале времени. Тогда уравнения (8) и (11) можно упростить, заменяя член

$$\exp\left(-\int_{t'}^t K F^B(y, r) dy\right)$$

единицей и пренебрегая величиной $K\rho^B$ по сравнению с единицей. Из уравнения (8) переменную F^A можно выразить через ρ^A и исключить ее из уравнения (11). Если функция $\psi(t)$ удовлетворяет условию $\psi(t) \approx \text{const}/t^{1+n}$, то уравнение (11) переходит в следующее:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \Delta D^{1-n} \rho^A - K \rho^B D^{1-n} \rho^A - K \rho^A D^{1-n} \rho^B,$$

где символ D^{1-n} означает дробную производную Римана–Лиувилля:

$$D^{1-n} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(y)}{(t-y)^{1-n}} dy.$$

Это уравнение отличается от уравнений, использованных в работах [7] и [12], видом реакционных членов. В работах [7] и [12] оператор дробной производной применяется к произведению концентраций, здесь же он действует только на одну из концентраций.

В заключение отметим, что в данной работе не учитывались межчастичные столкновения, не приводящие к химическим превращениям (в рассмотренном здесь случае это столкновения частиц типа А с частицами типа А и с продуктами реакции). Это было сделано с целью упрощения математических выражений. В случае необходимости соответствующие члены могут быть легко включены в полученные уравнения. Такая необходимость может возникать, в частности, при расчете стационарных профилей концентраций [18]. Необычные профили, найденные в работе [11], по-видимому, появились имен-

но вследствие неучета межчастичных столкновений, не приводящих к химическим превращениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hornung, B. Berkowitz, and N. Barkai, Phys. Rev. E **72**, 041916 (2005).
2. I. M. Sokolov, M. G. W. Schmidt, and F. Sagues, Phys. Rev. E **73**, 031102 (2006).
3. M. G. W. Schmidt, F. Sagues, and I. M. Sokolov, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 06511 (2007).
4. F. Sagues, V. P. Shkilev, and I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **77**, 032102 (2008).
5. B. I. Henry and S. I. Wearne, Physica A **276**, 448 (2000).
6. B. I. Henry, T. A. M. Langlands, and S. I. Wearne, Phys. Rev. E **74**, 031116 (2006).
7. T. A. M. Langlands, B. I. Henry, and S. I. Wearne, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 065115 (2007).
8. T. A. M. Langlands, B. I. Henry, and S. I. Wearne, Phys. Rev. E **77**, 021111 (2008).
9. M. O. Vlad and J. Ross, Phys. Rev. E **66**, 061908 (2002).
10. A. Yadav and W. Horsthemke, Phys. Rev. E **74**, 066118 (2006).
11. D. Froemberg and I. M. Sokolov, Phys. Rev. Lett. **100**, 108304 (2008).
12. S. B. Yuste, L. Acedo, and K. Lindenberg, Phys. Rev. E **69**, 036126 (2004).
13. K. Seki, M. Wojcik, and M. Tachija, J. Chem. Phys. **119**, 2165 (2003).
14. I. M. Sokolov, S. B. Yuste, J. Ruiz-Lorenzo, and K. Lindenberg, arXiv:cond-mat/0811.4131v3.
15. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **135**, 403 (2009).
16. A. Yadav, S. M. Milu, and W. Horsthemke, Phys. Rev. E **78**, 026116 (2008).
17. M. S. Mommer and D. Lebedz, www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/7168.
18. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **132**, 1214 (2007).