



HIPERBOLICZNE RÓWNANIE DYFUZJI

TADEUSZ KOSZTOŁOWICZ

STRESZCZENIE. Paraboliczne równanie dyfuzji normalnej ma niefizyczną własność, a mianowicie jego rozwiązanie fundamentalne (funkcja Greena) przyjmuje niezerowe wartości dla dowolnych wartości położenia i czasu. Oznacza to, że w układzie dyfuzyjnym mogą istnieć cząsteczki dla których prędkość propagacji przyjmuje dowolnie dużą wartość. Aby wyeliminować ową własność wprowadzane jest hiperboliczne równanie dyfuzji. W niniejszej pracy rozpatrzmy dyfuzję normalną oraz subdyfuzję w układzie zawierającym cienką membranę oraz w układzie elektrochemicznym, przy analizie procesu impedancji dyfuzyjnej. Paraboliczne i hiperboliczne równania subdyfuzji zawierają pochodne czasowe rzędu ułamkowego. Pokażemy, że różnice pomiędzy funkcjami opisującymi te procesy, wyznaczonymi odpowiednio z równania parabolicznego oraz równania hiperbolicznego, nie różnią się istotnie w przypadku dyfuzji zachodzącej w układzie membranowym, zaś prowadzą do jakościowo różnych wyników w układzie elektrochemicznym, w którym jeden z warunków brzegowych zakłada szybkie oscylacje stężenia w wybranym punkcie. Rozwiązania równań dyfuzji normalnej i subdyfuzji otrzymane zostaną przy wykorzystaniu metody transformaty Laplace'a rozwiązywania równań różniczkowych.

1. WSTĘP

W modelowaniu procesu dyfuzji normalnej (o stałym współczynniku dyfuzji D) w układzie jednowymiarowym najczęściej używane jest równanie paraboliczne mające następującą postać

$$(1.1) \quad \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t),$$

gdzie $C(x, t)$ jest stężeniem dyfundujących cząsteczek; zakładamy tutaj, że współczynnik dyfuzji D jest niezależny od zmiennej przestrzennej i czasu. Równanie to może być wyprowadzone z fenomenologicznego modelu dyfuzji w którym zakładamy, że strumień dyfundujących cząsteczek J jest proporcjonalny do gradientu stężenia

$$(1.2) \quad J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t).$$

Podstawiając (1.2) do równania ciągłości

$$(1.3) \quad \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) ,$$

otrzymamy równanie (1.1). Rozwiązaniem fundamentalnym równania dyfuzji, nazywanym także funkcją Greena, oznaczonym w dalszej części symbolem $P(x, t; x_0)$, jest rozwiązanie równania spełniające warunek początkowy

$$(1.4) \quad P(x, 0; x_0) = \delta(x - x_0) ,$$

gdzie δ oznacza funkcję (dystrybucję) delta-Diraca. Funkcję Greena można interpretować jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia dyfundującej cząsteczki w punkcie x po czasie t pod warunkiem, że w chwili początkowej $t = 0$ znajdowała się ona w punkcie x_0 . Prawdopodobieństwo to może być także interpretowane jako „unormowane” stężenie bardzo dużej ilości N cząsteczek ($N \rightarrow \infty$) rozpoczynających swój ruch dyfuzyjny w chwili $t = 0$ w punkcie x_0 (unormowanie oznacza tutaj stężenie cząsteczek podzielone przez ilość cząsteczek N). Funkcja Greena dla równania dyfuzji jest rozkładem Gaussa z wariancją liniowo zależną od czasu

$$(1.5) \quad P(x, t; x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} .$$

Łatwo zauważyć, że funkcja Greena (1.5) ma pewną niefizyczną własność, a mianowicie jej wartości są różne od zera dla dowolnych wartości $t > 0$ oraz x . Zgodnie z interpretacją tej funkcji oznacza to, że istnieją cząsteczki, które są w stanie przemieścić się ruchem dyfuzyjnym na dowolnie dużą odległość w dowolnie krótkim czasie. Aby wyeliminować tę własność, Cattaneo wprowadził hiperboliczne równanie dyfuzji [1], mające następującą postać

$$(1.6) \quad \tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} C(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) ,$$

gdzie τ jest tzw. parametrem opóźnienia mającym wymiar czasu (parametr ten będzie opisany w dalszej części pracy). Zwróćmy uwagę, że równanie (1.6) jest jednak trudniejsze do rozwiązania od parabolicznego równania dyfuzji (1.1), ponadto wymaga ono przyjęcia dwóch warunków początkowych zakładając konkretne postacie rozwiązania równania i jego pochodnej czasowej w chwili początkowej (w odróżnieniu od równania parabolicznego, gdzie zadawany jest jeden warunek początkowy). O ile warunek początkowy postaci

$$(1.7) \quad C(x, 0) = f(x)$$

jest dobrze umotywowany fizycznie (jest on po prostu stężeniem początkowym substancji), o tyle warunek postaci

$$(1.8) \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \right|_{t=0} = g(x)$$

zazwyczaj takiej motywacji nie posiada i jest raczej wybierany w sposób arbitralny. Zachodzi zatem pytanie: czy warto stosować hiperboliczne równanie dyfuzji zamiast równania parabolicznego? Okazuje się, że nie ma jednoznacznej odpowiedzi na tak postawione pytanie, są bowiem układy, w których rozwiązania dla obu równań różnią się nieznacznie w interesującym fizyków obszarze, są także procesy, w których rozwiązania tych równań prowadzą do wyników jakościowo różnych. W niniejszej pracy opiszemy „fenomenologiczny” sposób wyprowadzenia jednowymiarowego hiperbolicznego równania dyfuzji oraz równania subdyfuzji ze stałymi parametrami.

Zastosujemy równania hiperboliczne do opisu dyfuzji normalnej oraz subdyfuzji w układach fizycznych (w układzie membranowym oraz układzie elektrochemicznym), w których rozwiązania równania hiperbolicznego i parabolicznego prowadzą kolejno do bardzo podobnych rozwiązań oraz do rozwiązań istotnie różniących się od siebie. Opisana zostanie także metoda transformaty Laplace'a rozwiązywania tych równań.

2. HIPERBOLICZNE RÓWNANIE DYFUZJI

Równanie dyfuzji (1.1) można wyprowadzić ze stochastycznego modelu błędzenia losowego [2, 3]. W najprostszym modelu błędzenia losowego cząsteczka wykonuje losowo przemieszczenia $(\Delta x)_n$, n oznacza tutaj kolejny numer przeskoku. Rozkład wartości przemieszczenia spełnia rozkład zmiennej losowej o skończonych momentach (zazwyczaj przyjęty jest rozkład Gaussa). Gdy w układzie nie ma wyróżnionego kierunku ruchu cząsteczek (a taki wyróżniony kierunek ruchu może być wynikiem konwekcji cieczy lub migracji dużych cząsteczek spowodowanej np. polem grawitacyjnym), wówczas zakłada się, że $\langle (\Delta x)_n (\Delta x)_{n+1} \rangle = 0$, gdzie $\langle a \rangle$ oznacza wartość średnią wielkości a uśrednioną po zbiorze wszystkich dyfundujących cząsteczek. Założenie to prowadzi do parabolicznego równania dyfuzji (1.1). Bardziej realistycznym wydaje się jednak założenie, że kolejne przeskoki cząsteczki są ze sobą skorelowane. Bezwładność cząsteczki może powodować, że z większym prawdopodobieństwem zwrot prędkości cząsteczki będzie utrzymany w kolejnym przeskoku, niż jego zmiana. Przy takim założeniu $\langle (\Delta x)_n (\Delta x)_{n+1} \rangle \neq 0$, stochastyczny model błędzenia losowego prowadzi wówczas do hiperbolicznego równania (1.6).

Fenomenologicznie równanie (1.6) można wyprowadzić w następujący sposób. Załóżmy, że strumień cząsteczek jest opóźniony o czas τ w stosunku do gradientu stężenia (stąd τ nazywamy parametrem opóźnienia)

$$(2.1) \quad J(x, t + \tau) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) .$$

Zakładając, że parametr τ przyjmuje małe wartości oraz, że rozpatrujemy czasy $t \gg \tau$, możemy przyjąć następujące przybliżenie

$$(2.2) \quad J(x, t) + \tau \frac{\partial}{\partial t} J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) .$$

Różniczkując (2.2) względem zmiennej x oraz wykorzystując równanie ciągłości (1.3) otrzymamy równanie (1.6).

3. FUNKCJA GREENA DLA HIPERBOLICZNEGO RÓWNANIA DYFUZJI NORMALNEJ

Jak wspominaliśmy wcześniej, funkcja Greena może być definiowana jako rozwiązanie odpowiedniego równania różniczkowego z warunkiem początkowym (1.4); drugi warunek początkowy przyjmijmy w postaci

$$(3.1) \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} P(x, t; x_0) \right|_{t=0} = 0 ,$$

w dalszej części rozważań zakładamy, że $x_0 = 0$. Do rozwiązania równania (1.6) z warunkami początkowymi (1.4) i (3.1) wykorzystamy transformatę Laplace'a $\mathcal{L}[f(t)] \equiv \hat{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt$

i Fouriera $\mathcal{F}[f(t)] \equiv \tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} f(x) dx$, oraz następujące wzory

$$(3.2) \quad \mathcal{L} \left[\frac{d}{dt} f(t) \right] = s\hat{f}(s) - f(0), \quad \mathcal{L} \left[\frac{d^2}{dt^2} f(t) \right] = s^2\hat{f}(s) - sf(0) - f^{(1)}(0),$$

gdzie $f^{(i)}(0)$ oznacza wartość pochodnej rzędu i dla $t = 0$,

$$(3.3) \quad \mathcal{F} \left[\frac{d^2}{dx^2} g(x) \right] = -k^2 \tilde{g}(k), \quad \mathcal{F}[\delta(t)] = 1.$$

Działając operatorami \mathcal{L} i \mathcal{F} na równanie (1.6), po prostych przekształceniach otrzymamy funkcję

$$(3.4) \quad \hat{P}(k, s; 0) = \frac{1 + \tau s}{s + \tau s^2 + Dk^2},$$

która, po wyznaczeniu odwrotnej transformaty Fouriera z użyciem wzoru

$$(3.5) \quad \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{1}{a^2 + k^2} \right] = \frac{1}{2a} e^{-a|x|},$$

$a > 0$, przyjmie postać

$$(3.6) \quad \hat{P}(x, s; 0) = \frac{\sqrt{1 + \tau s}}{2\sqrt{Ds}} e^{-\frac{|x|\sqrt{s}}{\sqrt{D}} \sqrt{1 + \tau s}}.$$

Funkcję (3.6) można przedstawić w równoważnej postaci

$$(3.7) \quad \hat{P}(x, s; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D\tau}} \hat{P}_1(x, s; 0) + \frac{\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D}} \hat{P}_2(x, s; 0),$$

gdzie

$$(3.8) \quad \hat{P}_1(x, s; 0) = \frac{1}{\sqrt{s(s + 1/\tau)}} e^{-\frac{|x|\tau}{\sqrt{D}} \sqrt{s(s + 1/\tau)}},$$

$$(3.9) \quad \hat{P}_2(x, s; 0) = s\hat{P}_1(x, s; 0).$$

Wykorzystując następujący wzór na transformatę odwrotną Laplace'a [4]

$$(3.10) \quad \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{e^{-k\sqrt{s(s+a)}}}{\sqrt{s(s+a)}} \right] = e^{-at/2} I_0 \left(\frac{a}{2} \sqrt{t^2 - k^2} \right) \Theta(t - k),$$

gdzie I_n , $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, są zmodyfikowanymi funkcjami Bessela [5], $k, a > 0$, $\Theta(u) = 1$ dla $u > 0$, $\Theta(u) = 0$ dla $u \leq 0$, otrzymamy

$$(3.11) \quad P_1(x, t; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D\tau}} e^{-\frac{t}{2\tau}} I_0 \left(\frac{1}{2\tau} \sqrt{t^2 - \frac{x^2\tau}{D}} \right) \Theta \left(t - \frac{|x|\tau}{D} \right).$$

Ze wzorów (3.2) i (3.9) wynika, że funkcja P_2 jest wyrażona poprzez pochodną względem czasu funkcji P_1 . Zakładając, że obie funkcje są ciągłe (pomijamy przy tym osobliwości wynikające z obecności w różniczkowanej funkcji (3.11) funkcji Θ), po wykorzystaniu następującego wzoru [5]

$$(3.12) \quad \frac{d}{du} I_0(u) = I_1(u),$$

otrzymamy

$$(3.13) \quad P_2(x, t; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D\tau}} e^{-\frac{t}{2\tau}} \left[I_1 \left(\frac{1}{2\tau} \sqrt{t^2 - \frac{x^2\tau}{D}} \right) \frac{t}{\sqrt{t^2 - \frac{x^2\tau}{D}}} - I_0 \left(\frac{1}{2\tau} \sqrt{t^2 - \frac{x^2\tau}{D}} \right) \right] \Theta \left(t - \frac{|x|\tau}{D} \right).$$

Zgodnie z (3.7), funkcja Greena jest wyrażona wzorem

$$(3.14) \quad P(x, t; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D\tau}} P_1(x, t; 0) + \frac{\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D}} P_2(x, t; 0).$$

Zauważmy, że obecność funkcji Θ w funkcjach P_1 i P_2 powoduje, że funkcja Greena ma nośnik ograniczony $|x| < Dt/\tau$. Wynika z tego, że maksymalna prędkość propagacji v_g dyfundujących cząsteczek wyraża się wzorem $v_g = D/\tau$. Dla przypadku dyfuzji normalnej opisanej równaniem parabolicznym, gdzie $\tau = 0$, znikają ograniczenia na maksymalną prędkość propagacji.

Dla dużych wartości argumentu zmodyfikowaną funkcję Bessela można przybliżyć wzorem [5]

$$(3.15) \quad I_n(u) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi u}} e^u \left[1 - \frac{4n^2 - 1}{8u} \right].$$

Ze wzorów (3.11), (3.13), (3.14) i (3.15) wynika, że dla $|x| \ll t\sqrt{D/\tau}$ funkcja Greena może być wyrażona następującym wzorem

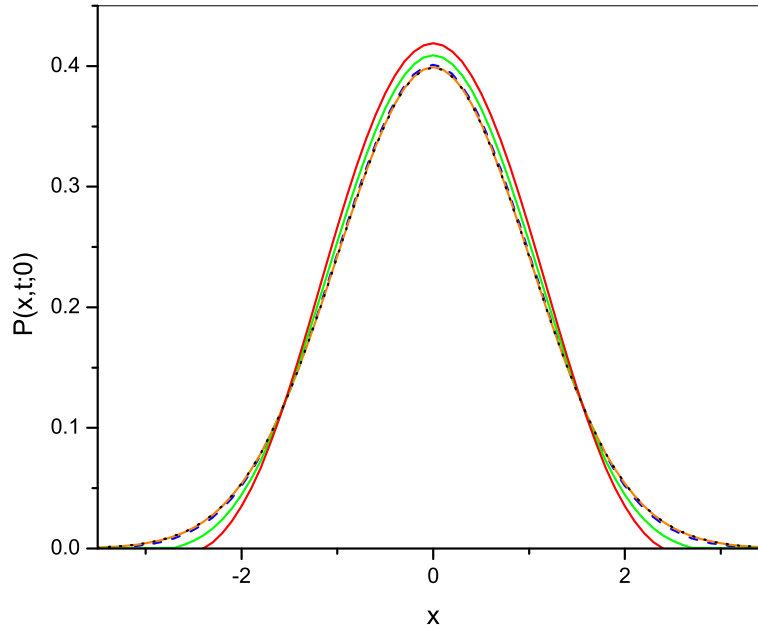
$$(3.16) \quad P(x, t; 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{\tau}{4\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Funkcję Greena postaci (3.16) można interpretować jako fundamentalne rozwiązanie równania (1.6) w obszarze położonym względnie blisko początkowego położenia cząsteczki, w którym rozwiązanie jest „zauważalnie” większe od zera.

Przykładowe wykresy funkcji (3.14) przedstawione są na Rys. 1. Jak widać, rozwiązania otrzymane dla dyfuzji opisanej równaniem parabolicznym (gdy $\tau = 0$) i rozwiązania dla $\tau = 1$, a także dla $\tau = 10$ mało różnią się od siebie gdy czas jest znacznie większy od parametru τ . Zauważalne różnice będą widoczne przy względnie dużych wartościach parametru τ (w porównaniu do czasu t), które jednak nie wydają się zbyt realistyczne. Zwróćmy uwagę, że przyjmując jednostkę długości jako milimetr oraz jednostkę czasu jako sekundę, wartość współczynnika dyfuzji D przyjęta do obliczeń jest rzędu „typowych” współczynników dyfuzji dla dyfuzji różnych substancji w wodzie. W tym przypadku założenie, że strumień jest opóźniony w stosunku do gradientu stężenia choćby o jedną sekundę wydaje się mało realistycznym założeniem. Można zatem zaryzykować stwierdzenie, że rozkład prawdopodobieństwa znalezienia dyfundującej cząsteczki w różnych punktach jednorodnego rzeczywistego układu, otrzymane z parabolicznego równania dyfuzji, praktycznie nie różni się od rozkładu otrzymanego z równania hiperbolicznego.

4. HIPERBOLICZNE RÓWNANIE SUBDYFUZJI

Subdyfuzja różni się od dyfuzji normalnej tym, że ruch cząsteczek w ośrodku subdyfuzyjnym jest znacząco utrudniony w porównaniu do ośrodka, w którym występuje dyfuzja normalna. Subdyfuzja ma miejsce w przypadku transportu względnie dużych cząsteczek w ośrodku o skomplikowanej strukturze, takim jak żel lub ośrodek porowaty. Stochastyczny model błędzenia losowego



RYSUNEK 1. Wykresy funkcji Greena (3.14) dla dyfuzji normalnej, dla różnych wartości parametru τ : czarna przerywana linia odpowiada $\tau = 0$, linia pomarańczowa $\tau = 1$, przerywana niebieska $\tau = 10$, zielona $\tau = 50$, czerwona $\tau = 100$, wartości pozostałych parametrów: $t = 500$, $D = 0.001$.

opisujący subdyfuzję zakłada, że średni czas oczekiwania na przeskok cząsteczki jest nieskończony (gęstość prawdopodobieństwa czasu oczekiwania na przeskok jest rozkładem z „grubym ogonem” postaci $t^{-1-\alpha}$ dla $t \rightarrow \infty$, $0 < \alpha < 1$), podczas gdy dla dyfuzji normalnej czas ten przyjmuje skończoną wartość.

Zazwyczaj subdyfuzję opisuje się liniowym równaniem cząstkowym z czasową pochodną ułamkową Riemanna-Liouville’a rzędu $1 - \alpha$ [6]

$$(4.1) \quad \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t),$$

$0 < \alpha < 1$, D_α jest współczynnikiem subdyfuzji wyrażonym w jednostkach $\text{metr}^2/\text{sekunda}^\alpha$; dla $\alpha = 1$ otrzymamy równanie dyfuzji normalnej. Pochodna ułamkowa Riemanna-Liouville’a dla $\beta > 0$ jest następującym operatorem całkowym [7]

$$(4.2) \quad \frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n - \beta)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t (t - t')^{n-\beta-1} f(t') dt',$$

n jest liczbą naturalną, $\beta \leq n < \beta + 1$. Równanie (4.1) można fenomenologicznie wyprowadzić definiując subdyfuzyjny strumień cząsteczek wzorem

$$(4.3) \quad J(x, t) = -D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t),$$

a następnie podstawiając (4.3) do równania ciągłości (1.3). Dla $0 < \beta < 1$, gdy funkcja f jest ograniczona dla $t \geq 0$, transformata Laplace'a pochodnej Riemanna-Liouville'a wyraża się wzorem

$$(4.4) \quad \mathcal{L} \left[\frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t) \right] = s^\beta \hat{f}(s) .$$

Transformata Laplace'a równania (4.1) jest wyrażona wzorem

$$(4.5) \quad s \hat{C}(x, s) - C(x, 0) = s^{1-\alpha} \frac{d^2}{dx^2} \hat{C}(x, s) .$$

Przekształcając równanie (4.5) do postaci

$$(4.6) \quad s^\alpha \hat{P}(x, s) - s^{\alpha-1} P(x, 0) = \frac{d^2}{dx^2} \hat{P}(x, s) ,$$

oraz wykorzystując następującą transformatę Laplace'a (a właściwie transformatę odwrotną do niej)

$$(4.7) \quad \mathcal{L} \left[\frac{d_C^\beta}{dt^\beta} f(t) \right] = s^\beta \hat{f}(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\beta-k-1} f^{(k)}(0) ,$$

gdzie $n - 1 < \beta \leq n$, symbol d_C^β/dt^β oznacza pochodną ułamkową Caputo, otrzymamy postać równania subdyfuzji równoważną równaniu (4.1)

$$(4.8) \quad \frac{\partial_C^\alpha}{\partial t^\alpha} C(x, t) = D_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) .$$

Pochodna ułamkowa Caputo jest zdefiniowana następującym wzorem (dla $\beta > 0$) [7]

$$(4.9) \quad \frac{d_C^\beta}{dt^\beta} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\beta)} \int_0^t (t-t')^{n-\beta-1} \frac{d^n}{dt'^n} f(t') dt' ,$$

$n - 1 < \beta \leq n$. Równania (4.1) oraz (4.8) będziemy nazywać „parabolicznym ułamkowym równaniem subdyfuzji”.

Równanie subdyfuzji (4.8) można otrzymać z parabolicznego równania dyfuzji normalnej stosując „techniczny trick” polegający na zamianie operatorów

$$(4.10) \quad \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \longrightarrow \frac{\partial_C^\alpha}{\partial t^\alpha} C(x, t) ,$$

lub zamieniając strumień dyfuzyjny (1.2) na subdyfuzyjny (4.3) w równaniu ciągłości. Powyższy „trick” nie jest oczywiście formalnym wyprowadzeniem równania subdyfuzji, chociaż bywa on stosowany (często bezkrytycznie) przy uogólnianiu cząstkowych równań różniczkowych opisujących różne procesy fizyczne do ich bardziej „ogólnej” postaci zawierającej pochodną ułamkową. Taki sposób działania obserwowany był przy próbach uogólniania hiperbolicznego równania dyfuzji normalnej (1.6) na ułamkowe równanie subdyfuzji [8]. Problemem jest tutaj wybór, która z pochodnych czasowych rzędu naturalnego ma być zamieniona na pochodną rzędu ułamkowego. Może być dokonana zamiana tylko pierwszej pochodnej występującej po lewej stronie równania (1.6), bądź zamienione zostaną obie pochodne czasowe występujące w równaniu (1.6) kolejno na pochodne ułamkowe Caputo rzędu 2α i α . Możliwe jest także wstawienie strumienia subdyfuzyjnego (4.3) do równania (2.1), co w praktyce wyraża się dopisaniem pochodnej czasowej Riemanna-Liouville'a do prawej strony tego równania i zamiany $D \longrightarrow D_\alpha$. W naszej opinii

ostatni scenariusz otrzymania równania jest najlepiej umotywowany „fizycznie”. Prowadzi on do równania

$$(4.11) \quad J(x, t) + \tau \frac{\partial}{\partial t} J(x, t) = -D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t),$$

które wraz z równaniem ciągłości (1.3) prowadzi do następującego równania

$$(4.12) \quad \tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} C(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t).$$

Równanie (4.12) można zapisać w równoważnej postaci

$$(4.13) \quad \tau \frac{\partial_C^{1+\alpha}}{\partial t^{1+\alpha}} C(x, t) + \frac{\partial_C^\alpha}{\partial t^\alpha} C(x, t) = D_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t).$$

Równania (4.12) oraz (4.13), używane w dalszej części niniejszej pracy, nazwiemy „hiperbolicznymi równaniami subdyfuzji”.

5. FUNKCJA GREENA DLA HIPERBOLICZNEGO RÓWNANIA SUBDYFUZJI

Transformata Laplace’a pochodnej ułamkowej Riemanna-Liouville’a dowolnego dodatniego rzędu wyraża się wzorem

$$(5.1) \quad \mathcal{L} \left[\frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t) \right] = s^\beta \hat{f}(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k f^{(\beta-k-1)}(0),$$

$\beta > 0$, gdzie $f^{(\beta-k-1)}(0)$ oznacza wartość ułamkowej pochodnej Riemanna-Liouville’a rzędu $\beta - k - 1$ dla $t = 0$. Porównując transformaty Laplace’a pochodnych ułamkowych (4.7) oraz (5.1) można zauważyć, że lepiej używać równania hiperbolicznego z pochodną Caputo, gdyż wówczas przy rozwiązywaniu tego równania – przy zastosowaniu transformaty Laplace’a – należy przyjąć warunki początkowe takie, jak przy rozwiązywaniu równania hiperbolicznego z pochodnymi rzędu naturalnego. Rozwiązanie równania hiperbolicznego z pochodną Riemanna-Liouville’a wymaga zadania warunków początkowych w postaci pochodnych rzędu ułamkowego, warunki takie nie mają jasnej interpretacji fizycznej. Dokonując transformaty Laplace’a i Fouriera równania (4.13) przy wykorzystaniu wzorów (1.4), (3.1), (3.2), (3.3) oraz (4.7) otrzymamy po prostych przekształceniach

$$(5.2) \quad \hat{P}(k, s; 0) = \frac{1 + \tau s}{s + \tau s^2 + D_\alpha s^{1-\alpha/2} k^2}.$$

Wykorzystując wzór (3.5), ze wzoru (5.2) dostaniemy

$$(5.3) \quad \hat{P}(x, s; 0) = \frac{\sqrt{1 + \tau s}}{2\sqrt{D_\alpha} s^{1-\alpha/2}} e^{-\frac{|x|}{\sqrt{D_\alpha}} \sqrt{s^\alpha(1 + \tau s)}}.$$

Uwzględniając tylko człony liniowe względem parametru τ , wzór funkcji (5.3) przyjmie postać

$$(5.4) \quad \hat{P}(x, s; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D_\alpha} s^{1-\alpha/2}} \left(1 + \frac{\tau s^{\alpha/2}}{2} - \frac{\tau |x| s^\alpha}{2\sqrt{D_\alpha}} \right) e^{-\frac{|x| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D_\alpha}}}.$$

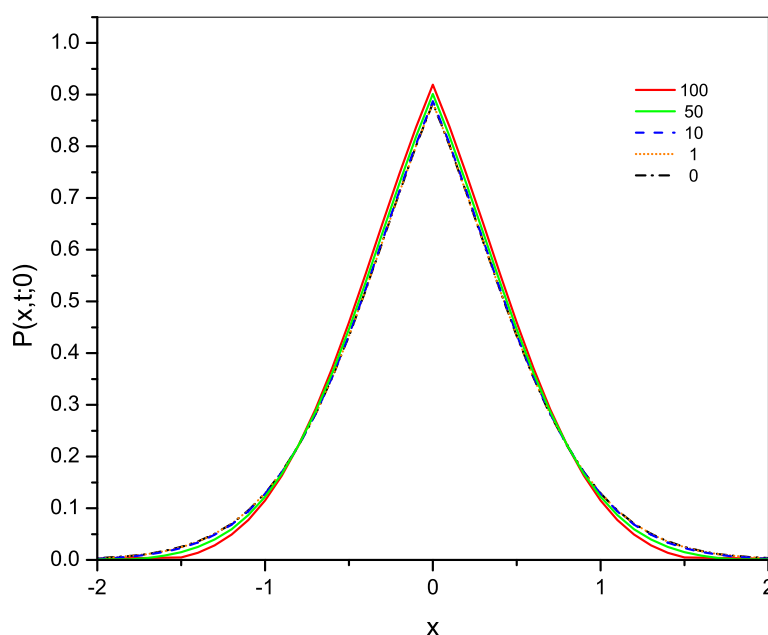
Funkcję Greena uzyskamy z powyższego wzoru wykorzystując następujący wzór [9]

$$(5.5) \quad \mathcal{L}^{-1} [s^\nu e^{-as^\gamma}] \equiv f_{\nu, \gamma}(t; a) = \frac{1}{t^{\nu+1}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(-k\gamma - \nu)} \left(-\frac{a}{t^\gamma} \right)^k,$$

($f_{\nu,\gamma}$ jest szczególnym przypadkiem funkcji H-Foxa), co prowadzi do funkcji

$$(5.6) \quad P(x, t; 0) = \frac{1}{2\sqrt{D_\alpha}} \left[f_{\alpha/2-1, \alpha/2} \left(t; \frac{|x|}{\sqrt{D_\alpha}} \right) + \frac{\tau}{2} f_{\alpha/2, \alpha/2} \left(t; \frac{|x|}{\sqrt{D_\alpha}} \right) - \frac{\tau|x|}{\sqrt{D_\alpha}} f_{\alpha, \alpha/2} \left(t; \frac{|x|}{\sqrt{D_\alpha}} \right) \right].$$

Ponieważ subdyfuzja jest procesem znacznie wolniejszego rozprzestrzeniania się cząsteczek w porównaniu z dyfuzją normalną, maksymalna prędkość propagacji subdyfuzyjnej cząsteczek jest zatem mniejsza niż ma to miejsce w przypadku dyfuzji normalnej.



RYSUNEK 2. Funkcja Greena (5.6) dla różnych wartości parametru τ podanych w legendzie, $\alpha = 0.8$, $t = 500$, $D_\alpha = 0.001$.

Przykładowe wykresy funkcji (5.6) są pokazane na Rys. 2. Wynika z nich, że różnice pomiędzy rozwiązaniami fundamentalnymi równania parabolicznego i równania hiperbolicznego są jeszcze mniejsze niż dla dyfuzji normalnej, czego należało się raczej spodziewać, gdyż jak wspominaliśmy, subdyfuzja jest procesem bardzo powolnym w porównaniu z dyfuzją normalną.

6. SUBDYFUZJA W UKŁADZIE MEMBRANOWYM

Rozpatrzmy dyfuzję w układzie przedzielonym bardzo cienką częściowo przepuszczalną membraną umieszczoną w punkcie $x = 0$. Niech membrana rozdziela w chwili początkowej jednorodny roztwór o stężeniu C_0 od czystego rozpuszczalnika, układy takie są często wykorzystywane

do eksperymentalnego badania czasowej ewolucji stężeń dyfundującej substancji [10]. Warunek początkowy w tym przypadku wyraża się wzorem

$$(6.1) \quad C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & x < 0, \\ 0, & x > 0. \end{cases}$$

Oznaczmy indeksem 1 funkcje określone w obszarze $x < 0$, zaś indeksem 2 – funkcje określone w obszarze $x > 0$. Przyjmujemy następujące warunki brzegowe na membranie: warunek ciągłości strumienia cząsteczek na membranie

$$(6.2) \quad J_1(0^-, t + \tau) = J_2(0^+, t + \tau) \equiv J(0, t + \tau),$$

oraz warunek zapisany w ogólnej postaci

$$(6.3) \quad b_1 C_1(0^-, t) + b_2 C_2(0^+, t) + b_3 J(0, t + \tau) = 0.$$

Warunek (6.3) mieści w sobie kilka interesujących nas warunków brzegowych, np. dla nieprzepuszczalnej membrany mamy $b_1 = b_2 = 0, b_3 \neq 0$, dla całkowicie absorbującej ściany $b_2 = b_3 = 0, b_1 \neq 0$, dla częściowo absorbującej ściany $b_2 = 0, b_1, b_3 \neq 0$. W dalszej części pracy pokażemy rozwiązania (w granicy małego parametru τ) dla dwóch często używanych warunków brzegowych, które mają prostą interpretację fizyczną. Pierwszy z nich zakłada stały iloraz stężeń po obu stronach membrany (wówczas $b_1 > 0, b_2 < 0, b_3 = 0$), w drugim strumień przepływający przez membranę jest proporcjonalny do różnicy stężeń określonych na powierzchniach membrany (w tym przypadku $b_1 = -b_2 > 0, b_3 < 0$).

Z równania (4.11) wynika, że transformata Laplace'a strumienia wyraża się wzorem

$$(6.4) \quad \hat{J}(x, s; 0) = -D_\alpha \frac{s^{1-\alpha}}{1 + \tau s} \frac{d}{dx} \hat{C}(x, s).$$

Ogólne rozwiązanie równania (4.13) dla warunku początkowego (6.1) oraz warunku początkowego wyrażonego wzorem

$$(6.5) \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \right|_{t=0} = 0,$$

można przedstawić – po niezbyt długich obliczeniach – w postaci następujących transformat Laplace'a

$$(6.6) \quad \hat{C}_1(x, s) = \frac{C_0}{s} \left[1 - \frac{b_1}{b_1 - b_2 - b_3 s^{1-\alpha/2} \sqrt{1 + \tau s}} e^{x \sqrt{\frac{s^\alpha}{D}} \sqrt{1 + \tau s}} \right],$$

$$(6.7) \quad \hat{C}_2(x, s) = \frac{C_0}{s} \frac{b_1}{b_1 - b_2 - b_3 s^{1-\alpha/2} \sqrt{1 + \tau s}} e^{-x \sqrt{\frac{s^\alpha}{D}} \sqrt{1 + \tau s}}.$$

Zakładając $b_1 > 0, b_2 < 0, b_3 = 0$ otrzymamy warunek brzegowy

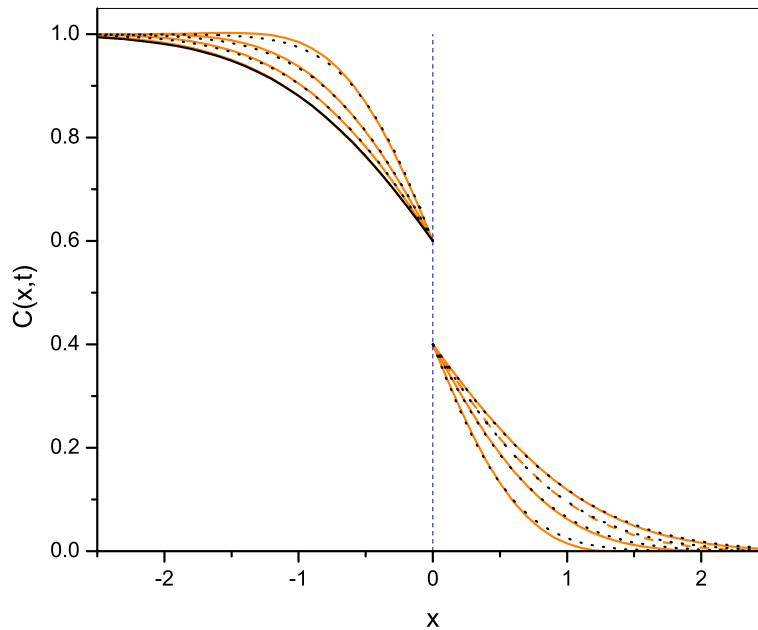
$$(6.8) \quad C_1(0, t) = \gamma C_2(0, t),$$

$\gamma = -b_2/b_1$. Ze wzorów (6.6) i (6.7), po zastosowaniu odwrotnej transformaty Laplace'a (5.5) dostaniemy

$$(6.9) \quad C_1(x, t) = C_0 - \frac{C_0}{1 + \gamma} \left[f_{-1, \alpha/2} \left(t; \frac{-x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) - \frac{\tau x}{2\sqrt{D_\alpha}} f_{\alpha/2, \alpha/2} \left(t; \frac{-x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) \right],$$

$$(6.10) \quad C_2(x, t) = \frac{C_0}{1 + \gamma} \left[f_{-1, \alpha/2} \left(t; \frac{x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) - \frac{\tau x}{2\sqrt{D_\alpha}} f_{\alpha/2, \alpha/2} \left(t; \frac{x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) \right].$$

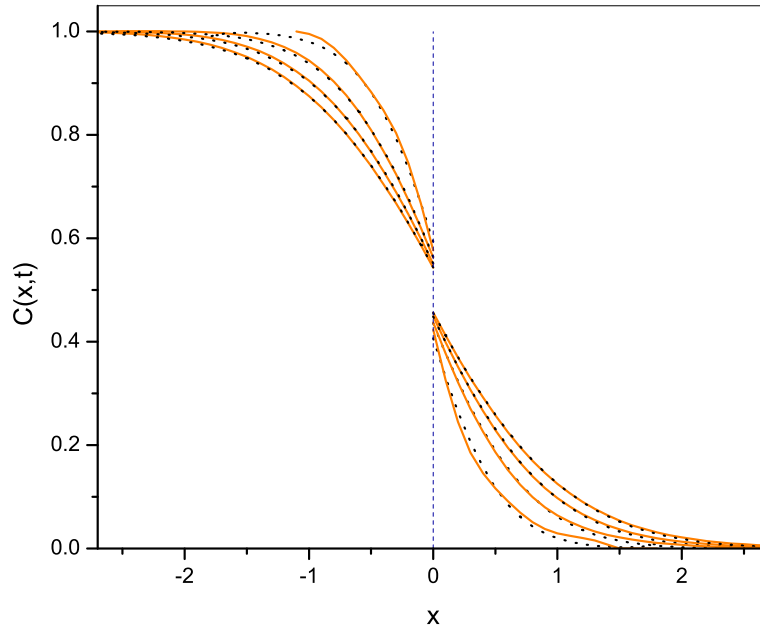
Przykładowe wykresy funkcji (6.9) i (6.10) znajdują się na Rys. 3.



RYSUNEK 3. Wykresy funkcji (6.9) i (6.10) dla warunku brzegowego (6.8), czarne przerywane krzywe odpowiadają $\tau = 0$, pomarańczowe ciągłe odpowiadają $\tau = 100$, wartości pozostałych parametrów: $\gamma = 1.5$, $\alpha = 0.9$, $D_\alpha = 0.0005$, $C_0 = 1$, dla czasów $t = 500, 1000, 1500, 2000$ (większym czasom odpowiadają krzywe leżące „bliżej” osi OX w lewej części układu i „dalej” od tej osi w prawej części układu), linia $x = 0$ reprezentuje cienką membranę.

Podstawiając $b_1 = -b_2 > 0$, $b_3 < 0$ we wzorze (6.3) otrzymamy następujący warunek brzegowy na cienkiej membranie

$$(6.11) \quad J(0, t + \tau) = \lambda [C_1(0, t) - C_2(0, t)],$$



RYSUNEK 4. Wykresy funkcji (6.12) i (6.13) dla warunku brzegowego (6.11) dla $\lambda = 0.001$, wartości pozostałych parametrów i opis wykresu jest taki sam jak dla Rys. 3.

gdzie $\lambda = -b_1/b_3$, zaś dokonując tego podstawienia w funkcjach (6.6) oraz (6.7), po rozwinięciu ich w szereg potęgowy względem parametru τ oraz zastosowaniu wzoru (5.5), otrzymamy

$$(6.12) \quad C_1(x, t) = C_0 - \frac{C_0}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{\sqrt{D_\alpha}}{2\lambda} \right)^n \left[f_{n(1-\alpha/2)-1, \alpha/2} \left(t; \frac{-x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) - \frac{n\tau}{2} f_{n(1-\alpha/2), \alpha/2} \left(t; \frac{-x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) + \frac{\tau x}{2\sqrt{D_\alpha}} f_{n(1-\alpha/2)+\alpha/2, \alpha/2} \left(t; \frac{-x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) \right],$$

$$(6.13) \quad C_2(x, t) = \frac{C_0}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{\sqrt{D_\alpha}}{2\lambda} \right)^n \left[f_{n(1-\alpha/2)-1, \alpha/2} \left(t; \frac{x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) + \frac{n\tau}{2} f_{n(1-\alpha/2), \alpha/2} \left(t; \frac{x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) - \frac{\tau x}{2\sqrt{D_\alpha}} f_{n(1-\alpha/2)+\alpha/2, \alpha/2} \left(t; \frac{x}{\sqrt{D_\alpha}} \right) \right].$$

Przykładowe wykresy funkcji (6.12) i (6.13) znajdują się na wykresie Rys. 4.

7. HIPERBOLICZNA IMPEDANCJA SUBDYFUZYJNA

Metoda pomiaru impedancji (czyli, w uproszczeniu, zależność natężenia prądu od przyłożonego zmiennego napięcia, częstotliwość zmian napięcia jest tutaj parametrem) jest jedną z podstawowych metod eksperymentalnego badania układów elektrochemicznych [11]. Impedancja Z

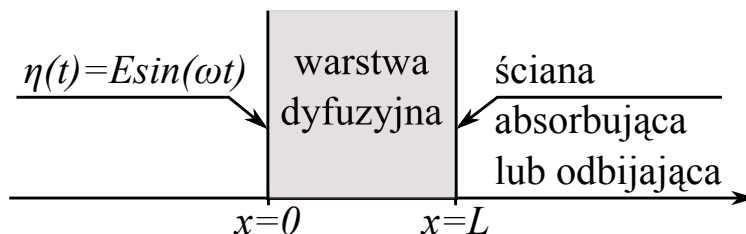
(przyjmująca wartości zespolone) jest najczęściej przedstawiana w postaci wykresów Nyquista ($\text{Re}Z, -\text{Im}Z$) w postaci krzywych, na których większym wartościom częstotliwości zmian napięcia odpowiadają punkty położone bliżej początku układu współrzędnych. Przy elektrodach tworzą się warstwy dyfuzyjne, w warstwie tej transport jonów odbywa się głównie poprzez dyfuzję. Natężenie prądu jest wówczas proporcjonalne do strumienia dyfuzyjnego w warstwie dyfuzyjnej. Impedancja układu wyraża się wzorem [11]

$$(7.1) \quad Z(s) = \frac{\hat{\eta}(s)}{\hat{I}(s)},$$

gdzie $\hat{\eta}(s), \hat{I}(s)$ są transformacjami Laplace'a odpowiednio tzw. nadnapięcia oraz natężenia przepływających ładunków, $s = i\omega$, i jest tutaj jednostką urojoną, $\omega = 2\pi\nu$ oznacza pulsację, ν jest częstotliwością zmian nadnapięcia. Nadnapięcie powoduje pojawienie się określonego stężenia ładunków na powierzchni elektrody $x = 0$ (patrz Rys. 5)

$$(7.2) \quad \eta(t)|_{x=0} = \kappa C(0, t),$$

parametr κ zależny jest od własności układu, np. od rodzaju elektrody, wielkości jej powierzchni czy ładunku pojedynczego jonu przepływającego w warstwie dyfuzyjnej.



RYSUNEK 5. Schemat warstwy dyfuzyjnej tworzącej się przy elektrodzie, płaszczyzna $x = 0$ jest powierzchnią elektrody.

Natężenie prądu na płaszczyźnie $x = 0$ jest związane ze strumieniem dyfuzyjnym zależnością

$$(7.3) \quad I(t) = qAJ(0, t),$$

gdzie q jest ładunkiem pojedynczego jonu, A – polem powierzchni elektrody. Impedancja wyraża się wówczas wzorem [11]

$$(7.4) \quad Z(s) = R \frac{\hat{C}(0, s)}{\hat{J}(0, s)},$$

gdzie $R = \kappa/(qA)$. Nadnapięcie przyłożone do płaszczyzny $x = 0$ ma charakter oscylujący

$$(7.5) \quad \hat{\eta}(s) = E \sin(\omega t + \varphi),$$

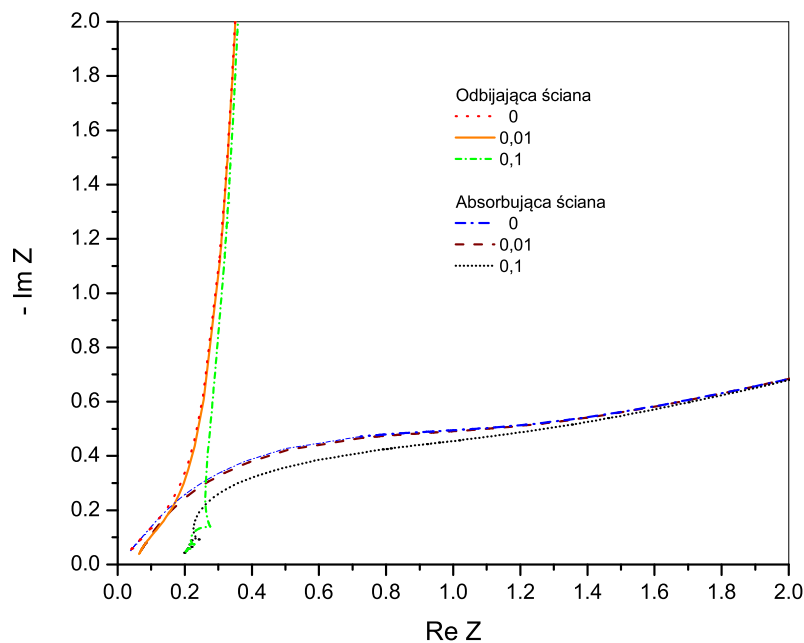
co powoduje oscylacje stężenia ładunków na tej płaszczyźnie

$$(7.6) \quad C(0, t) = C_0 \sin(\omega t + \varphi),$$

$C_0 = E/(RqA)$. Ogólny warunek brzegowy na ścianie $x = L$ ma postać

$$(7.7) \quad a_L J(x, 0) + b_L C(x, 0) = 0.$$

Płaszczyzna $x = L$ najczęściej jest traktowana jako odbijająca ściana, dla której $b_L = 0$ lub absorbująca ściana, gdzie $a_L = 0$. Jak wspominaliśmy poprzednio, równanie subdyfuzji z pochodną



RYSUNEK 6. Wykresy Nyquista dla $\alpha = 0.8$ i dla wartości parametru τ przedstawionych w legendzie dla układu, w którym w punkcie $x = L$ występuje odpowiednio odbijająca lub absorbująca ściana, punkty na wykresie Nyquista odpowiadające większym wartościom pulsacji ω znajdują się bliżej początku układu.

Caputo jest bardziej dogodne dla postawienia warunków początkowych. Przyjmijmy następujące warunki początkowe

$$(7.8) \quad C(x, 0) = \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0 .$$

Uwzględniając powyższe warunki początkowe transformata Laplace'a równania subdyfuzji (4.13) daje równanie

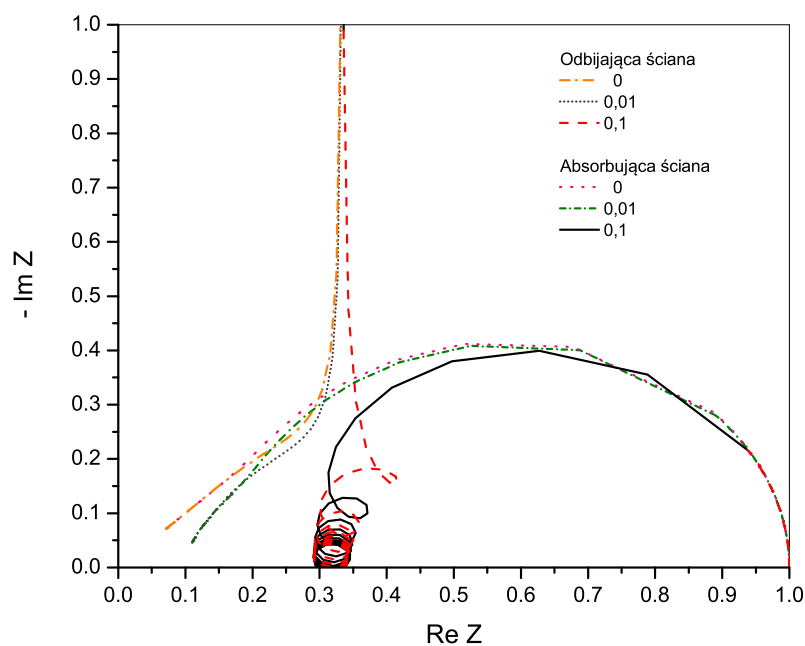
$$(7.9) \quad \tau s^{1+\alpha} \hat{C}(x, s) + s^\alpha \hat{C}(x, s) = D_\alpha \frac{d^2}{dx^2} \hat{C}(x, s) .$$

Rozwiązanie ogólne równania (7.9) ma postać

$$(7.10) \quad \hat{C}(x, s) = A_1 e^{\mu(s)x} + A_2 e^{-\mu(s)x} ,$$

gdzie

$$(7.11) \quad \mu(s) = \frac{s^{\alpha/2}}{\sqrt{D_\alpha}} \sqrt{1 + \tau s} .$$



RYSUNEK 7. Wykresy Nyquista dla dyfuzji normalnej ($\alpha = 1$), pozostały opis i wartości parametrów są takie same jak na Rys. 6.

Z powyższych wzorów, po prostych przekształceniach otrzymamy [12]

$$(7.12) \quad Z(s) = \frac{R\mu(s)}{s} \left[\frac{b_L\mu(s)\sinh(\mu(s)L) - sa_L\cosh(\mu(s)L)}{b_L\mu(s)\cosh(\mu(s)L) - sa_L\sinh(\mu(s)L)} \right],$$

$s = i\omega$. Dla $\omega \rightarrow \infty$ otrzymamy

- Dla $\tau \neq 0$

$$(7.13) \quad Z(i\omega) = \frac{R\sqrt{\tau}}{\sqrt{D_\alpha\omega^{(1-\alpha)/2}}} \left[\cos\left(\pi\frac{1-\alpha}{4}\right) - i\sin\left(\pi\frac{1-\alpha}{4}\right) \right].$$

Wykres Nyquista odpowiadający (7.13) to odcinek nachylony do osi $\text{Re}Z$ pod kątem

$$(7.14) \quad \varphi = \pi\frac{1-\alpha}{4}.$$

- Dla $\tau = 0$

$$(7.15) \quad Z(i\omega) = \frac{R}{\sqrt{D_\alpha\omega^{1-\alpha/2}}} \left[\cos\left(\pi\frac{1-\alpha/2}{2}\right) - i\sin\left(\pi\frac{1-\alpha/2}{2}\right) \right].$$

Wykres Nyquista odpowiadający (7.15) to odcinek nachylony do osi $\text{Re}Z$ pod kątem

$$(7.16) \quad \varphi = \pi\frac{1-\alpha/2}{2}.$$

Przykładowe wykresy Nyquista zaprezentowane są na Rys. 6 (dla subdyfuzji) oraz na Rys. 7 (dla dyfuzji normalnej). Z wykresów tych oraz ze wzorów (7.14) i (7.16) wynika, że parametr τ ma bardzo wyraźny wpływ na kształt wykresów.

8. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Procesy dyfuzji opisane równaniem hiperbolicznym można interpretować jako procesy, w których strumień jest opóźniony w stosunku do gradientu stężenia. W układach, w których warunki brzegowe mają charakter „statyczny”, rozwiązania równania hiperbolicznego różnią się nieznacznie od rozwiązań równania parabolicznego, czego przykładami są funkcje Greena dla układu jednorodnego oraz rozkłady stężeń dla układu membranowego. Jak można zauważyć na wykresach Rys. 1 – Rys. 4, rozwiązania te różnią się w „zauważalny” sposób dla nierealistycznie dużych wartości parametru opóźnienia τ . Wynika stąd wniosek, że procesy dyfuzji w takich układach mogą być opisane przez paraboliczne równanie dyfuzji, dla którego potrzeba jednego warunku początkowego (w odróżnieniu od równania hiperbolicznego gdzie wymagane są dwa takie warunki) i które jest zazwyczaj łatwiejsze do rozwiązania od równania hiperbolicznego. W układach, w których warunek brzegowy zakłada na brzegu układu szybkie zmiany w czasie funkcji będącej rozwiązaniem równania, rozwiązania równania hiperbolicznego silnie zależą od parametru τ i prowadzą do rezultatów odmiennych od wyników otrzymanych z rozwiązań równania parabolicznego. Przykładem tego jest impedancja dyfuzyjna w układzie elektrochemicznym. Wykresy Nyquista dla tej impedancji, przedstawione na Rys. 6 i Rys. 7, silnie zależą od parametru τ w obszarze odpowiadającym dużym częstotliwościom zmian napięcia (obszar położony w pobliżu początku układu współrzędnych). Łatwo zauważyć, że w obszarze małych częstotliwości wykresy te nie zależą od parametru τ , zależą jedynie od warunków brzegowych na ścianie ograniczającej warstwę dyfuzyjną. Przedstawione wnioski dotyczą hiperbolicznego i parabolicznego równania dyfuzji normalnej jak również równań subdyfuzji z pochodnymi czasowymi rzędu ułamkowego. Dodajmy, że funkcje Greena, będące rozwiązaniami równania subdyfuzji–reakcji typu Cattaneo, również silnie zależą od parametru τ [13].

LITERATURA

- [1] C. Cattaneo, *Sulla conduzione del calore*, Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena 3: 83–101, 1948.
- [2] G.H. Weiss, *Aspects and applications of the random walk*, Nord-Holland, Amsterdam 1994.
- [3] J.W. Haus, K.W. Kehr, *Diffusion in regular and disordered lattices*, Phys. Rep. 150: 263–406, 1987.
- [4] F. Oberhettinger, L. Badii, *Tables of Laplace transforms*, Springer, Berlin 1973.
- [5] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, National Bureau of Standards, Washington 1972.
- [6] R. Metzler and J. Klafter, *The random walk's guide to anomalous diffusion: A fractional dynamic approach*, Phys. Rep. 339: 1–77, 2000.
- [7] I. Podlubny, *Fractional differential equations*, Academic Press, San Diego 1999.
- [8] A. Compte, R. Metzler, *The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport properties*, J. Phys. A 30: 7277–7289, 1997.
- [9] T. Kosztołowicz, *From the solutions of diffusion equation to the solutions of subdiffusive one*, J. Phys. A 37: 10779–10789, 2004.
- [10] T. Kosztołowicz, *Zastosowanie równań różniczkowych z pochodnymi ułamkowymi do opisu subdyfuzji*, Wyd. UJK Kielce 2008.
- [11] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald (eds.), *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, Wiley, Hoboken, NJ 2005.

- [12] T. Kosztołowicz, K.D. Lewandowska, *Hyperbolic subdiffusive impedance*, J. Phys. A 42: 055004-1–055004-14, 2009.
- [13] T. Kosztołowicz, *Cattaneo-type subdiffusion–reaction equation*, Phys. Rev. E 90: 042151-1–042151-11, 2014.

TADEUSZ KOSZTOŁOWICZ

INSTYTUT FIZYKI, UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, UL. ŚWIĘTOKRZYSKA 15, 25-406
KIELCE

Adres e-mail: tadeusz.kosztolowicz@ujk.edu.pl