

СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ВРЕМЕНЕМ ПРИ КОНЕЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

*В. П. Шкилев**

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 2 сентября 2021 г.,
после переработки 16 сентября 2021 г.
Принята к публикации 16 сентября 2021 г.

Выведены нелинейные уравнения, обобщающие модель случайных блужданий с непрерывным временем на случай конечных концентраций. Уравнения учитывают два фактора, ответственных за возникновение аномальной диффузии: нелинейность и нарушение локального равновесия. В локально-равновесных условиях они сводятся к нелинейному уравнению Фоккера–Планка, которое может интерпретироваться как транспортное уравнение для фермионов с множественными энергетическими уровнями. Как следствие нелинейных уравнений, получены два линейных немарковских уравнения с функциями памяти, зависящими от концентрации. Одно уравнение описывает диффузию малого отклонения от равновесного состояния, а второе — диффузию меченых частиц в равновесной системе. Показано, что возникновению аномальной диффузии благоприятствуют низкие концентрации.

DOI: 10.31857/S0044451022010096

1. ВВЕДЕНИЕ

Модель случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ), разработанная Монтроллом и Вейссом [1], является обобщением обычных случайных блужданий и предназначена для описания аномальной диффузии. На практике она впервые была использована для описания дисперсионного переноса заряда в неупорядоченных полупроводниках [2–4]. В дальнейшем эта модель успешно применялась к описанию различных процессов в самых разнообразных областях от физики до финансов [5–7]. В настоящее время модель СБНВ является одним из наиболее популярных и часто используемых средств описания аномальных транспортных процессов [8–10].

В оригинальной модели СБНВ предполагается, что блуждающие частицы не взаимодействуют друг с другом. Но на практике часто встречаются процессы, которые протекают при конечных концентрациях, когда межчастичными взаимодействиями пренебрегать нельзя. Проблема включения нелинейных эффектов, обусловленных взаимодействиями

ми частиц, в уравнения, описывающие аномальные транспортные процессы, рассматривалась в работах [11–14]. Однако для модели СБНВ правильные уравнения до настоящего времени найдены не были.

Физическая интерпретация модели СБНВ может быть разной. Чаще всего ее рассматривают как приближение среднего поля к модели случайных ловушек. В такой интерпретации эта модель адекватно представляет многие процессы как в физике, так и в других областях. Например, недавно авторы работы [15] установили, что аномальная диффузия воды на поверхности протеина обусловлена наличием на этой поверхности ловушек с разными временами задержки.

Приближение среднего поля к модели случайных ловушек может быть сформулировано как в виде немарковской модели СБНВ, так и в виде марковской системы дифференциальных уравнений с частными производными [16–19]. В данной работе именно марковские уравнения берутся в качестве исходных при обобщении модели СБНВ на нелинейные процессы. Включение нелинейных эффектов в эти уравнения выполняется проще, чем непосредственно в модель СБНВ.

Рассматриваемые в данной работе уравнения являются частным случаем более общих уравнений, ранее полученных в работах [16–19]. Из множе-

* E-mail: shkilevv@ukr.net

ства факторов, учитываемых общими уравнениями, здесь принимаются во внимание только короткодействующие силы отталкивания, не позволяющие двум частицам одновременно находиться в одной ловушке. Этот тип межчастичных взаимодействий (именуемый эффектом исключения) во многих случаях является наиболее существенным. Он обычно учитывается при моделировании переноса заряда в неупорядоченных полупроводниках [20]. Эффектом исключения авторы работы [15] объяснили резкий переход от аномальной диффузии воды на поверхности протеина к нормальной.

Используемый в данной работе вывод нелинейных уравнений отличается от предложенного в [16–19] тем, что выводимые уравнения рассматриваются как обобщение модели СБНВ, а не как результат непосредственного применения приближения среднего поля к модели случайных ловушек. Конкретно это отличие выражается в том, что элементарный физический объем представляется не множеством узлов, а одним узлом. Предполагается, что все ловушки, относящиеся к элементарному физическому объему, сосредоточены в одном узле, и что при разных посещениях этого узла частица может попадать в разные ловушки (так называемый annealed disorder). Формально различие двух подходов сводится к тому, что в одном координаты разных ловушек, находящихся в одном элементарном физическом объеме, считаются разными, а в другом — одними и теми же. При переходе к континуальному пределу это различие нивелируется, поэтому окончательные уравнения в обоих подходах получаются одинаковыми.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 выводятся нелинейные уравнения для процессов, проходящих в локально-неравновесных условиях. В разд. 3 рассматриваются условия локального равновесия. В этом случае общие уравнения сводятся к нелинейному уравнению Фоккера–Планка. Для этого уравнения доказывается Н-теорема. В качестве Н-функции используется свободная энергия частиц, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака. Показывается, что это уравнение способно описывать аномальную диффузию. В разд. 4 из общих нелинейных уравнений выводятся линейные немарковские уравнения для диффузии малого отклонения от равновесного состояния и для диффузии меченых частиц. Рассматриваются частные случаи этих уравнений, соответствующие функции распределения времени ожидания с тяжелым степенным хвостом. Показывается, что проявление аномальной диффузии более выражено при низких концентра-

циях. В разд. 5 обсуждаются полученные результаты.

2. НЕЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ

Если модель СБНВ интерпретируется как приближение среднего поля к модели случайных ловушек, то функция распределения времени ожидания, являющаяся ее основным параметром, представляется в виде

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

где N — число типов ловушек, α_i — доля ловушек i -го типа, $\nu_i = 1/\tau_i$, τ_i — среднее время пребывания частицы в ловушке i -го типа. Такое представление означает, что общая функция распределения есть сумма функций распределения, соответствующих разным случайным событиям. Случайное событие состоит в том, что, прибывая в некоторый узел, частица попадает в ловушку i -го типа. Вероятность этого события равна α_i , а соответствующая этому событию функция распределения есть $\nu_i \exp(-\nu_i t)$. Имея такое представление, можно, кроме обычного немарковского уравнения модели СБНВ, записать также детальные марковские уравнения, позволяющие корректным образом включить в модель межчастичные взаимодействия.

Запишем систему линейных марковских уравнений, эквивалентную немарковской модели СБНВ. Для простоты будем рассматривать случайные блуждания на регулярной одномерной решетке. Уравнение для вероятности нахождения частицы в ловушках i -го типа в узле k , ρ_i^k запишется как

$$\frac{\partial \rho_i^k}{\partial t} = -\nu_i \rho_i^k + \alpha_i F^k. \quad (2)$$

Это уравнение выражает баланс вероятности. Первый член в правой части представляет собой скорость оттока вероятности из ловушек i -го типа, находящихся в узле k , а второй — скорость притока вероятности в эти ловушки из соседних узлов. Суммарная скорость притока в этот узел F^k разделяется между ловушками разных типов в соответствии с их долями α_i . Уравнение для суммарной вероятности

$$\rho^k = \sum_{j=1}^N \rho_j^k \quad (3)$$

запишется как

$$\frac{\partial \rho^k}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k + \sum_{j=1}^N \frac{\nu_j}{2} [\rho_j^{k-1} + \rho_j^{k+1}]. \quad (4)$$

Общий отток вероятности из узла k , представленный первым членом в правой части, равен сумме оттоков из всех ловушек, находящихся в этом узле. Общий приток вероятности, представленный вторым членом, равен сумме притоков из узлов $k-1$ и $k+1$. Предполагается, что вероятности скачков налево и направо одинаковы и равны $1/2$. N уравнений (2) вместе с соотношением (3) и уравнением (4) составляют замкнутую систему уравнений относительно ρ_i^k , ρ^k и F^k . Нетрудно убедиться, что эта система марковских уравнений эквивалентна немарковскому уравнению модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания (1) [21].

Обобщим полученную систему уравнений на случай взаимодействующих частиц, принимая во внимание только эффект исключения. Теперь будем рассматривать величину ρ_i^k не как вероятность, а как концентрацию частиц в элементарном физическом объеме, соответствующем узлу k . Будем учитывать не только диффузию, но и дрейф, обусловленный внешней силой.

В приближении среднего поля учет эффекта исключения заключается в добавлении к каждой скорости перетока множителя равной вероятности того, что целевая ловушка не занята. Этот множитель записывается в виде $(1 - \theta_i^k)$. Здесь θ_i^k — вероятность того, что ловушка i -го типа в узле k занята. Она выражается через концентрацию следующим образом:

$$\theta_i^k = \rho_i^k / \alpha_i \rho_m. \quad (5)$$

В знаменателе здесь стоит концентрация ловушек i -го типа, равная произведению общей концентрации ловушек ρ_m на долю ловушек i -го типа. С учетом сказанного второй член в правой части уравнения (2) преобразуется в

$$\alpha_i (1 - \theta_i^k) F^k. \quad (6)$$

Первый член будет состоять из двух слагаемых, равных потокам из узла k в узлы $k-1$ и $k+1$:

$$q(1 - \theta^{k-1}) \nu_i \rho_i^k + (1 - q)(1 - \theta^{k+1}) \nu_i \rho_i^k. \quad (7)$$

Здесь θ^{k-1} — вероятность того, что узел k занят: $\theta^{k-1} = \rho^k / \rho_m$; θ^{k+1} имеет аналогичный смысл. Параметр q ($0 < q < 1$) равен вероятности того, что скачок будет совершен налево. Таким образом, обобщенное уравнение (2) запишется в виде

$$\frac{\partial \rho_i^k}{\partial t} = - [1 - q\theta^{k-1} - (1 - q)\theta^{k+1}] \nu_i \rho_i^k + \alpha_i (1 - \theta_i^k) F^k. \quad (8)$$

В континуальном пределе отсюда получается

$$\partial \rho_i / \partial t = -(1 - \theta) \nu_i \rho_i + \alpha_i (1 - \theta_i) F. \quad (9)$$

Ради большей наглядности здесь у функций $\rho_i(t, x)$, $\theta(t, x)$, $\theta_i(t, x)$, $F(t, x)$ опущены аргументы.

Чтобы записать уравнение для суммарной концентрации частиц, обобщающее уравнение (4), воспользуемся результатом, полученным Каниадакисом в работе [22] (см. также [23]). В этой работе Каниадакис вывел нелинейное уравнение Фоккера – Планка в рамках решеточной модели при довольно общих предположениях относительно скоростей переходов. Он предположил, что скорость перехода из узла k в узел $k \mp 1$ (знак « $-$ » здесь соответствует переходам налево, а знак « $+$ » — переходам направо) имеет вид

$$W_{k, k \mp 1} = \omega^\mp a(\rho^k) b(\rho^{k \mp 1}), \quad (10)$$

где ω^\mp — частотные множители (в данной работе они будут считаться постоянными); $a(\rho^k)$ и $b(\rho^{k \mp 1})$ — положительные функции, зависящие от концентрации соответственно в исходном и целевом узлах. Это предположение после стандартных преобразований приводит к уравнению Фоккера – Планка следующего вида:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{a(\rho) b(\rho)}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} + b^2(\rho) \frac{\partial}{\partial x} \frac{a(\rho)}{b(\rho)} \right]. \quad (11)$$

Здесь

$$D_0 = \frac{\omega^+ + \omega^-}{2} h^2,$$

h — расстояние между узлами решетки, $U(x)$ — внешний потенциал, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В рассматриваемом нами случае общая (просуммированная по всем ловушкам) скорость перехода из узла k в узел $k-1$ имеет вид

$$W_{k, k-1} = q(1 - \theta^{k-1}) \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k. \quad (12)$$

Частоты ν_j обычно представляются в виде

$$\nu_j = \nu_0 \exp \frac{\epsilon_j}{k_B T},$$

где ν_0 — не зависящий от j множитель, ϵ_j — потенциальная энергия частицы в ловушке j -го типа.

Сумму $\sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k$ можно рассматривать как функцию от суммарной концентрации, поскольку парциальные концентрации ρ_j^k выражаются через нее с помощью уравнений (8) и соотношения (3). Таким образом, если ввести обозначения

$$\omega^- = q\nu_0, \quad a(\rho^k) = \sum_{j=1}^N \kappa_j \rho_j^k,$$

$$b(\rho^{k-1}) = 1 - \theta^{k-1},$$

где $\kappa_j = \exp(\epsilon_j/k_B T)$, то становится очевидным, что скорость перехода (12) имеет требуемый вид (10). То же относится и к скорости перехода из узла k в узел $k+1$. Следовательно, уравнение, обобщающее (4), будет иметь вид (11) со следующими функциями $a(\rho)$ и $b(\rho)$:

$$a(\rho) = \sum_{j=1}^N \kappa_j \rho_j(x), \quad (13)$$

$$b(\rho) = 1 - \theta(x). \quad (14)$$

Но в данном случае уравнение (11) само по себе не определяет общую концентрацию $\rho(x)$, потому что функция $a(\rho)$ выражена через ρ не явно, а посредством парциальных концентраций $\rho_j(x)$. Это уравнение должно решаться совместно с уравнениями (9) и соотношением

$$\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j, \quad (15)$$

которое является континуальным аналогом соотношения (3).

3. НЕЛИНЕЙНОЕ УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА – ПЛАНКА

Уравнения (9) и (11), составляющие рассматриваемую здесь нелинейную, локально-неравновесную модель, отличаются друг от друга в двух отношениях. Во-первых, они описывают разные физические процессы. Уравнения (9) описывают процесс установления локального равновесия, а уравнение (11) является уравнением диффузии-дрейфа, оно описывает распространение концентрации по пространству. Во-вторых, правые части этих уравнений состоят из членов разного порядка величины. Уравнения (9) содержат только безградиентные члены, а уравнение (11) — только градиентные, которые малы по сравнению с безградиентными. Это позволяет различать два этапа в развитии диффузионного

процесса. На первом этапе оба процесса идут параллельно, а на втором этапе диффузия идет в условиях установившегося локального равновесия. На этом втором этапе левая часть уравнения (9) пренебрежимо мала по сравнению с двумя членами правой части, поэтому парциальные концентрации выражаются через общую концентрацию и переменную F с помощью соотношений

$$\rho_i = \rho_m \frac{\alpha_i \lambda}{\kappa_i + \lambda}, \quad (16)$$

где λ — активность:

$$\lambda = \frac{F}{\nu_0 \rho_m (1 - \theta)}. \quad (17)$$

Суммирование этих соотношений дает связь между θ и λ :

$$\theta = 1 - \phi(\lambda), \quad (18)$$

где

$$\phi(\lambda) = \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j \kappa_j}{\kappa_j + \lambda}. \quad (19)$$

С использованием соотношений (16)–(19) уравнение (11) преобразуется в нелинейное уравнение Фоккера – Планка

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho_m D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \theta)^2 \left(\frac{\lambda}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \right], \quad (20)$$

которое должно решаться совместно с соотношением (18). Отметим, что функция $\phi(\lambda)$, фигурирующая в (18), практически совпадает с преобразованием Лапласа функции распределения времени ожидания (1):

$$\phi(\lambda) = \hat{\psi}(\nu_0 \lambda). \quad (21)$$

Преобразование Лапласа функции времени $\psi(t)$ определяется как

$$\hat{\psi}(s) = \int_0^{\infty} \exp(-st) \psi(t) dt.$$

Вводя коэффициент диффузии

$$D = D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \quad (22)$$

и подвижность

$$\alpha = D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{k_B T \theta}, \quad (23)$$

уравнение (20) можно записать в привычной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\alpha \rho \frac{\partial U}{\partial x} + D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right]. \quad (24)$$

Выражения для коэффициента диффузии (22) и подвижности (23) являются частными случаями более общих выражений, ранее полученных в [19, 24, 25].

Если имеется только один тип ловушек, т. е. если $N = 1$, то активность явно выражается через θ по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa_1 \theta}{1 - \theta}$$

и уравнение (20) сводится к уравнению для фермионов с одним энергетическим уровнем [26]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{(1 - \theta) \rho}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial x} \right]. \quad (25)$$

Если $N > 1$, то уравнение (20) может интерпретироваться как уравнение для фермионов с множественными энергетическими уровнями. Действительно, из этого уравнения следует, что в состоянии равновесия при наличии внешнего потенциала активность изменяется вдоль x по закону

$$\lambda(x) = \exp \left(- \frac{U(x) + \text{const}}{k_B T} \right). \quad (26)$$

Подстановка этого выражения в (16) показывает, что вероятность заполнения i -го энергетического уровня имеет вид распределения Ферми – Дирака:

$$\theta_i(x) = \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\epsilon_i + U(x) + \text{const}}{k_B T} \right) \right\}^{-1}. \quad (27)$$

Это распределение является распределением не только по энергетическим уровням, но и по пространственной координате. Покажем, что оно доставляет минимум функционалу свободной энергии частиц, подчиняющихся статистике Ферми – Дирака.

Как известно, энтропия фермионов записывается как [27]

$$S = -k_B \rho_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx \times \sum_{i=1}^N \alpha_i [\theta_i \ln(\theta_i) + (1 - \theta_i) \ln(1 - \theta_i)], \quad (28)$$

а внутренняя энергия как

$$E = \rho_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[U \theta + \sum_{i=1}^N \alpha_i \epsilon_i \theta_i \right]. \quad (29)$$

Следовательно, производная по времени от свободной энергии ($F = E - TS$) запишется как

$$\frac{dF}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[U \frac{\partial \rho}{\partial t} + k_B T \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \ln \left(\frac{\kappa_i \theta_i}{1 - \theta_i} \right) \right]. \quad (30)$$

(Здесь учтено, что $\epsilon_i = k_B T \ln(\kappa_i)$.) Поскольку выражение $\kappa_i \theta_i / (1 - \theta_i)$ равно λ , формулу (30) можно переписать как

$$\frac{dF}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \rho}{\partial t} [U + k_B T \ln \lambda]. \quad (31)$$

Подставляя сюда $\partial \rho / \partial t$ из уравнения (20) и интегрируя по частям, находим, что при соответствующих условиях на бесконечности (или на границах) производная dF/dt будет отрицательной, если производная $\partial \rho / \partial t$ не равна нулю. Это означает, что стационарное состояние (состояние, в котором производная $\partial \rho / \partial t$ равна нулю) доставляет минимум функционалу свободной энергии.

Параметром уравнения (20) является (помимо констант ρ_m и D_0) функция $\phi(\lambda)$, которая практически совпадает с преобразованием Лапласа функции распределения времени ожидания (1). От вида этой функции будет зависеть конкретный вид нелинейного уравнения Фоккера – Планка. Приведем один пример, показывающий, что при некоторых функциях это уравнение может описывать аномальную диффузию. Возьмем такую функцию распределения времени ожидания, которая используется в модели СБНВ при выводе уравнения с дробной производной:

$$\hat{\psi}(s) = \frac{1}{1 + (s/\nu_0)^n}, \quad 0 < n < 1. \quad (32)$$

Этой функции соответствует уравнение Фоккера – Планка (24) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{D_0}{n} \theta^{1/n-1} (1 - \theta)^{1-1/n} \quad (33)$$

и подвижностью

$$\alpha = \frac{D_0}{k_B T} \theta^{1/n-1} (1 - \theta)^{2-1/n}. \quad (34)$$

При малых заполнениях ловушек ($\theta \ll 1$) коэффициент диффузии и подвижность будут зависеть от концентрации по степенному закону: $D, \alpha \propto \rho^{1/n-1}$. Как известно, в отсутствие внешней силы диффузионное уравнение с коэффициентом диффузии такого вида описывает аномальную диффузию [28].

4. ЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В данном разделе из общей системы уравнений, полученной во втором разделе, выводятся два линейных немарковских уравнения. Одно из них описывает диффузию малого отклонения от равновесного состояния. Оно может использоваться при моделировании эксперимента, в котором измеряется диффузионный импеданс. Второе уравнение описывает диффузию меченых частиц в равновесной системе. Его можно использовать для моделирования эксперимента по восстановлению флуоресценции после обесцвечивания. Анализ этих уравнений показывает, что если среда проявляет аномальные диффузионные свойства, то это будет более ярко выражаться при малых концентрациях, чем при больших.

4.1. Диффузия малого возмущения

Рассмотрим состояние равновесия в отсутствие внешней силы. Оно описывается уравнениями (9), (15), а также уравнением (11) с функциями $a(\rho)$ и $b(\rho)$, задаваемыми соотношениями (13) и (14). В отсутствие внешней силы последнее уравнение может быть приведено к виду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2}(1 - \theta) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j + \frac{h^2}{2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta. \quad (35)$$

(В предыдущих разделах было удобнее вместо частот ν_j оперировать безразмерными параметрами κ_j , поэтому множитель ν_0 был объединен с $h^2/2$ в их произведение D_0 . В данном разделе удобнее оперировать частотами.) Из этих уравнений следует, что

1) равновесное состояние однозначно определяется заданием суммарной концентрации $\bar{\rho}$ (равновесную величину будем обозначать соответствующим символом с чертой над ним);

2) активность $\bar{\lambda}$ выражается через $\bar{\rho}$ с помощью соотношения, аналогичного соотношению (18):

$$\bar{\rho} = \rho_m \left[1 - \hat{\psi}(\sigma) \right], \quad (36)$$

где $\sigma = \nu_0 \bar{\lambda}$;

3) парциальные концентрации $\bar{\rho}_i$ выражаются через $\bar{\lambda}$ с помощью соотношений, аналогичных соотношению (16):

$$\bar{\rho}_i = \rho_m \frac{\alpha_i \sigma}{\nu_i + \sigma}. \quad (37)$$

Остальные равновесные характеристики ($\bar{\theta}$, $\bar{\theta}_i$, \bar{F}) обычным образом выражаются через равновесные концентрации и активность.

Если в системе имеются малые отклонения от равновесного состояния, то эволюция этих отклонений должна описываться линейными уравнениями. Чтобы получить эти уравнения, представим каждую величину в виде суммы ее равновесного значения и малого возмущения:

$$\rho(t, x) = \bar{\rho} + \delta\rho(t, x), \quad \rho_i(t, x) = \bar{\rho}_i + \delta\rho_i(t, x)$$

и т. д. Подставляя эти представления в уравнения (35), (9), (15) и пренебрегая произведениями малых возмущений, получим следующую систему уравнений относительно $\delta\rho$, $\delta\rho_i$, δF :

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2}(1 - \bar{\theta}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \delta\rho_j + \frac{h^2}{2} \sum_{j=1}^N \nu_j \bar{\rho}_j \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta\theta, \quad (38)$$

$$\frac{\partial \delta\rho_i}{\partial t} = -(1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma) \delta\rho_i + \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + \sigma} (\delta F + \sigma \delta\rho), \quad (39)$$

$$\delta\rho = \sum_{j=1}^N \delta\rho_j. \quad (40)$$

Эта система уравнений эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания

$$\psi_1(t) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \nu_j \exp[-(1 - \bar{\theta})(\nu_j + \sigma)t]. \quad (41)$$

Проще всего в этом можно убедиться, если переписать уравнения (38) и (39) в виде

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \gamma_j \delta\rho_j, \quad (42)$$

$$\frac{\partial \delta\rho_i}{\partial t} = -\gamma_i \delta\rho_i + \beta_i \delta G. \quad (43)$$

Здесь частоты γ_i , коэффициенты β_i и функция $\delta G(t, x)$ выражаются формулами

$$\gamma_i = (1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma), \quad (44)$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i \nu_i}{(1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma)}, \quad (45)$$

$$\delta G(t, x) = (1 - \bar{\theta}) [\delta F(t, x) + \sigma \delta \rho(t, x)]. \quad (46)$$

Как известно, система уравнений (42), (43), (40) эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания равной [21]

$$\sum_{j=1}^N \beta_j \gamma_j \exp[-\gamma_j t].$$

Нетрудно видеть, что это выражение совпадает с (41).

Изображение Лапласа функции памяти, фигурирующей в модели СБНВ (обозначим ее через $\hat{\Phi}_1(s)$), выражается через изображение Лапласа функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}_1(s)$ следующим образом:

$$\hat{\Phi}_1(s) = \frac{s \hat{\psi}_1(s)}{1 - \hat{\psi}_1(s)}. \quad (47)$$

Записывая $\hat{\psi}_1(s)$, соответствующую функции (41), как

$$\hat{\psi}_1(s) = \frac{1}{\hat{\psi}(\sigma)} \hat{\psi}(\sigma + g), \quad (48)$$

приведем $\hat{\Phi}_1(s)$ к более удобному для анализа виду:

$$\hat{\Phi}_1(s) = \frac{g \hat{\psi}(\sigma) \hat{\psi}(\sigma + g)}{\hat{\psi}(\sigma) - \hat{\psi}(\sigma + g)}. \quad (49)$$

Здесь $g = s/\hat{\psi}(\sigma)$, $\hat{\psi}(s)$ — изображение Лапласа функции распределения времени ожидания (1).

Покажем, что функция памяти (49) дает значение локально-равновесного коэффициента диффузии, совпадающее с (22). В рассматриваемой модели локальное равновесие устанавливается в пределе больших времен. Соответствующий этому пределу коэффициент диффузии равен произведению квадрата длины скачка ($h^2/2$) на предельное значение средней частоты скачков ($\lim_{s \rightarrow 0} \hat{\Phi}_1(s)$):

$$D = \frac{h^2}{2} \frac{\hat{\psi}^2(\sigma)}{-d\hat{\psi}(\sigma)/d\sigma}. \quad (50)$$

Используя соотношения $\hat{\psi}(\sigma) = 1 - \bar{\theta}$ и $\sigma = \nu_0 \bar{\lambda}$, находим, что (50) совпадает с (22).

Если в качестве функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}(s)$ взять функцию (32), которая традиционно используется при моделировании аномальной диффузии, то функция памяти (49) принимает вид

$$\hat{\Phi}_1(s) = K_1 \frac{s}{(r + s)^n - r^n}, \quad (51)$$

где

$$K_1 = \frac{\nu_0^n}{(1 - \bar{\theta})^{1-n}}, \quad r = \frac{\nu_0^n \bar{\theta}^{1/n}}{(1 - \bar{\theta})^{1/n-1}}.$$

Такая функция памяти ранее использовалась для описания переходной субдиффузии в работах [29–31] в рамках феноменологического подхода. Отличие рассматриваемой здесь модели состоит в том, что параметры K_1 и r выражены как функции концентрации.

Из формулы (51) следует, что параметр $1/r$ является характерным масштабом времени, разделяющим два этапа в развитии диффузионного процесса. Первый этап соответствует малым временам ($0 < t \ll 1/r$) и большим частотам ($s \gg r$), а второй — большим временам ($t \gg 1/r$) и малым частотам ($0 < s \ll r$). На первом этапе диффузия имеет аномальный характер, а на втором — нормальный. Продолжительность первого этапа увеличивается с увеличением параметра $1/r$. Учитывая, что параметр $1/r$ увеличивается с уменьшением концентрации, можем сделать вывод, что аномальная диффузия будет выражена тем сильнее, чем меньше будет концентрация.

4.2. Диффузия меченых частиц

Пусть в равновесной системе присутствуют два сорта частиц, имеющих одинаковые диффузионные свойства, но различающихся каким-либо признаком, например, способностью флуоресцировать. Если частицы одного сорта (назовем их мечеными) распределены в пространстве неравномерно, то с течением времени их концентрация будет выравниваться. Уравнения, описывающие процесс выравнивания, в рассматриваемой модели конструируются аналогично тому, как это делается в модели многократного захвата [32]. Они будут состоять из уравнений (35), (9), (15), в которых под $\rho(t, x)$ и $\rho_i(t, x)$ нужно понимать концентрации меченых частиц, а под $\theta(t, x)$ и $\theta_i(t, x)$ — степени заполнения, найденные с учетом как меченых, так и немеченых частиц. Поскольку рассматривается равновесное состояние, степени заполнения будут равны их равновесным значениям $\bar{\theta}$, $\bar{\theta}_i$ и, следовательно, уравнения (35), (9), (15) могут быть записаны как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2} (1 - \bar{\theta}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j, \quad (52)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(1 - \bar{\theta}) \nu_i \rho_i + \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + \sigma} F, \quad (53)$$

$$\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j. \tag{54}$$

Уравнения (52) и (53) имеют вид уравнений (42) и (43), в которых частоты γ_i , коэффициенты β_i и функция $\delta G(t, x)$ задаются формулами

$$\gamma_i = (1 - \bar{\theta})\nu_i, \tag{55}$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i \nu_i}{(1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma)}, \tag{56}$$

$$\delta G(t, x) = (1 - \bar{\theta})F(t, x). \tag{57}$$

Следовательно, система уравнений (52)–(54) эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания

$$\psi_2(t) = \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j \nu_j^2}{\nu_j + \sigma} \exp[-(1 - \bar{\theta})\nu_j t]. \tag{58}$$

Следует отметить, что аналогичное выражение было получено в работе [15]. Отличие выражения, полученного в [15], от (58) состоит в том, что авторы работы [15] записали свое выражение не в терминах частот ν_j , а в терминах времен пребывания $\tau_j = 1/\nu_j$, причем они взяли не дискретное распределение этих величин, а непрерывное. Но по существу их подход дает тот же самый результат, что и подход, используемый в данной работе.

Для удобства дальнейшего анализа выразим изображение Лапласа функции $\psi_2(t)$ через изображение Лапласа функции $\psi(t)$:

$$\hat{\psi}_2(s) = \frac{g\hat{\psi}(g) - \sigma\hat{\psi}(\sigma)}{\hat{\psi}(\sigma)(g - \sigma)}. \tag{59}$$

Соответствующая функция памяти $\hat{\Phi}_2(s) = s\hat{\psi}_2(s)/(1 - \hat{\psi}_2(s))$ запишется как

$$\hat{\Phi}_2(s) = \hat{\psi}(\sigma) \frac{g\hat{\psi}(g) - \sigma\hat{\psi}(\sigma)}{\hat{\psi}(\sigma) - \hat{\psi}(g)}. \tag{60}$$

Эта функция памяти дает следующее выражение для локально-равновесного коэффициента диффузии $D_J = (h^2/2) \lim_{s \rightarrow 0} \hat{\Phi}_2(s)$:

$$D_J = \frac{h^2}{2} \frac{\sigma\hat{\psi}^2(\sigma)}{1 - \hat{\psi}(\sigma)} = D_0(1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{\theta}. \tag{61}$$

Из формулы (23) следует, что этот коэффициент диффузии связан с подвижностью соотношением Эйнштейна

$$\alpha = D_J/k_B T. \tag{62}$$

В литературе его обычно называют прыжковым коэффициентом диффузии (jump diffusion coefficient) [20], либо коэффициентом диффузии центра масс (centre of mass diffusion coefficient) [33]. От химического коэффициента диффузии D он отличается множителем $(\theta/\lambda) \partial\lambda/\partial\theta$, который именуется термодинамическим фактором (обычно этот множитель выражают не через активность, а через химический потенциал) [20, 33].

Если в качестве функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}(s)$ взять функцию (32), то функция памяти (60) оказывается сложной. Чтобы получить простое выражение, используем стандартный прием: рассмотрим эту функцию при малых s . Представим $\hat{\psi}(g)$ в виде

$$\hat{\psi}(g) = 1 - \left(\frac{g}{\nu_0}\right)^n,$$

подставим это в (60) и выделим два главных члена по s . В результате получим

$$\hat{\Phi}_2(s) = K_2 [1 + (s/r)^n], \tag{63}$$

где

$$K_2 = \nu_0(1 - \bar{\theta})^{2-1/n} \bar{\theta}^{1/n-1}, \quad r = \frac{\nu_0^n \bar{\theta}^{1/n}}{(1 - \bar{\theta})^{1/n-1}}.$$

Такая двучленная функция памяти подробно анализировалась в работе [34].

Из формулы (63) следует, что так же, как и в предыдущем подразделе, диффузия будет аномальной при $t \ll 1/r$ и нормальной при $t \gg 1/r$. Поскольку параметр $1/r$ увеличивается с уменьшением концентрации, можем, как и в предыдущем подразделе, сделать вывод, что аномальная диффузия будет выражена тем сильнее, чем меньше будет концентрация.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Нелинейные немарковские уравнения

Покажем, как нелинейные уравнения для локально-неравновесных условий должны интерпретироваться в рамках модели СБНВ. Для этого формально проинтегрируем уравнения (9) и подставим полученный результат в формулу (15), а также в выражение для исходящего потока

$$I = \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j$$

(этот поток с точностью до множителя ν_0 равен функции $a(\rho)$, определяемой формулой (13)). В результате получим

$$\rho(t, x) = \rho_0(x)\Omega(t, x)P(t, x) + \int_0^t dt' \Omega(t-t', x)P(t-t', x)F(t', x), \quad (64)$$

$$I(t, x) = \rho_0(x)\omega(t, x)P(t, x) + \int_0^t dt' \omega(t-t', x)P(t-t', x)F(t', x). \quad (65)$$

Здесь

$$\Omega(t, x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \exp \left[-\nu_j \left(t - \int_0^t dt' \theta(t', x) \right) \right], \quad (66)$$

$$\omega(t, x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \nu_j \times \exp \left[-\nu_j \left(t - \int_0^t dt' \theta(t', x) \right) \right], \quad (67)$$

$$P(t, x) = \exp \left[-\int_0^t dt' \frac{F(t', x)}{\rho_m} \right]. \quad (68)$$

Соотношения (64), (65) являются обычными соотношениями модели СБНВ, дающими выражения концентрации и исходящего потока через падающий поток $F(t, x)$. При их записи мы для простоты предположили, что в начальный момент времени частицы распределены по ловушкам разного типа случайным образом: $\rho_i(0, x) = \alpha_i \rho^0(x)$. Функция $\Omega(t, x)$, фигурирующая в этих соотношениях, есть функция выживания процесса случайных блужданий, а $\omega(t, x)$ — соответствующая функция распределения времени ожидания. Функция $P(t, x)$ должна интерпретироваться как функция выживания, соответствующая мономолекулярной реакции с константой скорости $F(t, x)/\rho_m$ [35–38]. Соотношение (64) показывает, что концентрация в точке x в момент времени t равна сумме двух членов. Первый член равен концентрации в этой точке в начальный момент времени, умноженной на вероятность того, что к моменту t частица не совершит скачка $\Omega(t, x)$ и на вероятность того, что она не будет утрачена в результате реакции $P(t, x)$. Этот член дает вероятность

того, что частица, находящаяся в данной точке в начальный момент, останется в ней до текущего момента. Второй член аналогичен, он дает вероятность того, что частица, прибывшая в данную точку в момент t' , останется в этой точке до момента t . Соотношение (65) отличается от соотношения (64) тем, что вместо функции выживания в нем фигурирует функция распределения времени ожидания. Оно дает величину потока, создаваемого в момент t частицами, которые либо с самого начала находились в данной точке, либо прибыли в эту точку в момент t' и не были утрачены к моменту t в результате реакции. Появление множителя, связанного с реакцией $P(t, x)$ объясняется следующим образом. Вследствие эффекта исключения фактическое число частиц, прибывающее в точку x в момент времени t , равно не $F(t, x)$, а $(1 - \theta)F(t, x)$. Последнее выражение может интерпретироваться так, будто прибывает количество равное $F(t, x)$, но часть частиц тут же теряется в результате мономолекулярной реакции со скоростью $-F(t, x)\rho(t, x)/\rho_m$. Поскольку в действительности частицы не теряются, реакционный член в основном уравнении (11) отсутствует. Вместо этого потеря частиц компенсируется за счет модифицирования функций Ω и ω . Модифицирование заключается в замене аргумента t на

$$t - \int_0^t dt' \theta(t').$$

Как следствие, функции Ω и ω оказываются связанными соотношением

$$\frac{d\Omega}{dt} = -(1 - \theta)\omega,$$

а не соотношением

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\omega,$$

которым они были бы связаны в отсутствие эффекта исключения. Такая связь означает, что за время dt функция выживания уменьшается не на ωdt а на $(1 - \theta)\omega dt$. Последнее выражение можно интерпретировать так, будто за время dt частица совершает скачок с вероятностью ωdt , но тут же возвращается в исходную точку с вероятностью $\theta \omega dt$. Именно за счет этого происходит компенсация потери частиц вследствие реакции. Таким образом, с точки зрения модели СБНВ эффект исключения состоит в том, что скачок в занятую ловушку совершается, но одновременно с ним совершается и обратный скачок, возвращающий частицу в исходное положение.

5.2. Концепция обобщенной энтропии

Сравним нелинейное уравнение Фоккера–Планка, полученное в данной работе, с уравнениями, основанными на предположении, что небольшие неравновесные распределения, наблюдающиеся в сложных системах, должны объясняться посредством введения обобщенных энтропий. Существует обширная литература, посвященная таким уравнениям [22, 23, 26, 39–43].

Будем отталкиваться от установленного в неравновесной термодинамике положения, гласящего, что термодинамической силой, сопряженной с потоком массы, является градиент обобщенного химического потенциала $\bar{\mu} = \mu + U$. Здесь μ — обычный химический потенциал, а U — потенциал внешней силы. Из этого положения следует, что в условиях применимости линейной неравновесной термодинамики уравнение переноса массы должно иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\chi \frac{\partial}{\partial x} (\mu + U) \right], \quad (69)$$

где χ — феноменологический коэффициент. Такой вид должны иметь все конкретные нелинейные уравнения Фоккера–Планка. Отличаться друг от друга они могут только выражениями для химического потенциала и коэффициента χ .

Полученное в данной работе уравнение (20) имеет требуемый вид. Это следует из того, что активность и химический потенциал связаны соотношением

$$\lambda = \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right].$$

Коэффициент χ в этом случае равен

$$\rho_m D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{k_B T},$$

а химический потенциал выражается через концентрацию неявным образом с помощью соотношения (18).

Уравнения, основанные на концепции обобщенной энтропии, разными авторами записываются в разной форме. Будем придерживаться формы, принятой в работе [26]. В этой работе уравнение записывается как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D h \frac{\partial \rho}{\partial x} + \kappa g \frac{\partial U}{\partial x} \right]. \quad (70)$$

Здесь D и κ — постоянные коэффициенты, связанные соотношением $D = \kappa T$, T — абсолютная температура, h и g — некоторые функции концентрации.

Легко видеть, что это уравнение будет иметь требуемый вид (69), если функции h и g будут связаны соотношением

$$Th/g = d\mu/d\rho. \quad (71)$$

Однако в подходе, основанном на концепции обобщенной энтропии, эти функции связываются другим соотношением:

$$\frac{h}{g} = -\frac{d^2 s}{d\rho^2}, \quad (72)$$

где s — энтропия (ее пространственная плотность). Сравнивая формулы (71) и (72), мы видим, что в рассматриваемом подходе отождествляются $d\mu/d\rho$ и $-Td^2 s/d\rho^2$. В общем случае эти величины отличаются на вторую производную от внутренней энергии по концентрации, что следует из термодинамических тождеств

$$\mu = \frac{dF}{d\rho} = \frac{dE}{d\rho} - T \frac{dS}{d\rho}.$$

Следовательно, их равенство означает, что вторая производная от внутренней энергии по концентрации равна нулю, т. е. что внутренняя энергия пропорциональна концентрации. Последнее выполняется в том случае, когда все положения частицы внутри элементарного физического объема энергетически эквивалентны. Это означает, что рассматриваемый подход справедлив только по отношению к диффузии в энергетически однородных средах.

Таким образом, подход, основанный на концепции обобщенной энтропии, не учитывает возможную энергетическую неоднородность сложной среды. Он принимает во внимание только ее сложную пространственную структуру. Подход, использованный в данной работе, наоборот, учитывает энергетическую неоднородность среды, но не принимает во внимание ее возможную сложную пространственную структуру. Первый подход учитывает только наличие пространственных ограничений, т. е. барьеров, а второй — только наличие энергетических ловушек. Поскольку реальные неупорядоченные среды часто содержат одновременно как барьеры, так и ловушки, соответствующая модель должна была бы учитывать наличие и тех и других. В случае невзаимодействующих частиц, когда уравнения являются линейными, такая модель существует [44–47]. В нелинейном случае построение подобной модели затрудняется отсутствием конструктивных моделей, описывающих диффузию в средах с барьерами. Подход, основанный на концепции обобщенной энтропии, в этом смысле ничего не дает, поскольку он является чисто феноменологическим.

5.3. Термодинамический фактор

Рассмотрим вопрос об отношении между химическим и прыжковым коэффициентами диффузии. Как видно из их определений (22) и (61), они отличаются множителем $(\theta/\lambda) d\lambda/d\theta$, который принято называть термодинамическим фактором:

$$D = D_J \frac{\theta}{\lambda} \frac{d\lambda}{d\theta}. \quad (73)$$

В рассматриваемой здесь модели термодинамический фактор всегда больше единицы. Это становится очевидным, если раскрыть выражения для θ/λ и $d\lambda/d\theta$:

$$\frac{\theta}{\lambda} = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i + \lambda}, \quad (74)$$

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \nu_i}{(\nu_i + \lambda)^2} \right]^{-1}. \quad (75)$$

Из этих выражений следует, что термодинамический фактор равен отношению двух сумм, причем каждый член суммы, стоящей в числителе, больше соответствующего члена суммы, стоящей в знаменателе. Физически неравенство $D > D_J$ объясняется тем, что химический коэффициент диффузии относится к процессам, в которых кроме градиента исходящего потока

$$I = \sum_i \nu_i \rho_i$$

имеется градиент блокирующего фактора $(1 - \theta)$ и оба этих градиента действуют в одном и том же направлении. Это видно из уравнения (35). В то же время прыжковый коэффициент диффузии относится к процессам, в которых имеется только градиент исходящего потока. Это следует из уравнения (52). При одном и том же градиенте исходящего потока (т.е. градиенте диффундирующего вещества) диффузионный поток в первом случае оказывается больше, чем во втором.

Имеется подтверждение правильности полученных здесь формул. В работе [48] рассматривалась диффузия в среде с экспоненциальным распределением энергий ловушек. Известно, что для таких сред изображение Лапласа функции распределения времени ожидания при малых значениях переменной Лапласа s ведет себя как

$$1 - \left(\frac{s}{\nu_0} \right)^n,$$

т.е. так же, как в формуле (32). Путем численного моделирования авторы показали, что при малых концентрациях термодинамический фактор постоянен и равен $1/n$ (в работе [48] показатель степени n обозначен как α). Такое же поведение термодинамического фактора они обнаружили в реальном эксперименте. Полученные в данной работе формулы (33), (34) при малых концентрациях ($\theta \ll 1$) дают такой же результат.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
2. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev. B* **7**, 4491 (1973).
3. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev. B* **7**, 4502 (1973).
4. H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975).
5. J. P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
6. R. Metzler and J. Klafter, *J. Phys. A* **37**, R61 (2004).
7. R. Kutner and J. Masoliver, *Eur. Phys. J. B* **90**, 50 (2017).
8. I. M. Sokolov, *Soft Matter* **8**, 9043 (2012).
9. F. Höfling and T. Franosch, *Rep. Prog. Phys.* **76**(4), 046602 (2013).
10. V. Uchaikin and R. Sibatov, *Fractional Kinetics in Solids. Anomalous Transport in Semiconductors, Dielectric and Nanosystems*, World Scientific (2013).
11. M. Bologna, C. Tsallis, and P. Grigolini, *Phys. Rev. E* **62**, 2213 (2000).
12. D. Schertzer, M. Larcheveque, J. Duan, V. V. Yanovsky, and S. Lovejoy, *J. Math. Phys.* **42**, 200 (2001).
13. C. Tsallis and E. K. Lenzi, *Chem. Phys.* **284**, 341 (2002).
14. P. Straka and S. Fedotov, *J. Theor. Biol.* **366**, 71 (2015).
15. P. Tan, Y. Liang, Q. Xu, E. Mamontov, J. Li, X. Xing, and L. Hong, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 248101 (2018).
16. В. П. Шкилев, *Химическая физика* **24**, 85 (2005).
17. В. П. Шкилев, *ЖЭТФ* **132**, 1214 (2007).
18. В. П. Шкилев, *Электрохимия* **44**, 1305 (2008).
19. В. П. Шкилев, *Химическая физика* **27**, 65 (2008).

20. J. Bisquert, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1 (2008).
21. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **128**, 655 (2005).
22. G. Kaniadakis, Phys. A Stat. Mech. Appl. **296**, 405 (2001).
23. G. Kaniadakis and D. T. Hristopoulos, Entropy **20**, 426 (2018).
24. В. П. Жданов, *Элементарные физико-химические процессы на поверхности*, Наука, Сибирское отделение (1988).
25. V. Pereyra, G. Zgrablich, and V. P. Zhdanov, Langmuir **6**, 691 (1990).
26. P. H. Chavanis, Eur. Phys. J. B **62**, 179 (2008).
27. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики*. Том 2, Наука, Москва (1990).
28. C. Tsallis and D. J. Bukman, Phys. Rev. E **54**, R2197 (1996).
29. А. И. Саичев, С. Г. Уткин, ЖЭТФ **126**, 502 (2004).
30. J. Gajda and M. Magdziarz, Phys. Rev. E **82**, 011117 (2010).
31. T. Miyaguchi and T. Akimoto, Phys. Rev. E **87**, 032130 (2013).
32. B. L. Sprague, R. L. Pego, D. A. Stavreva, and J. G. McNally, Biophys. J. **86**, 3473 (2004).
33. T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying, Adv. Phys. **51**, 949 (2002).
34. I. Goychuk, Phys. Rev. E **86**, 021113 (2012).
35. M. O. Vlad and J. Ross, Phys. Rev. E **66**, 061908 (2002).
36. A. Yadav and W. Horsthemke, Phys. Rev. E **74**, 066118 (2006).
37. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **136**, 984 (2009).
38. S. B. Yuste, E. Abad, and K. Lindenberg, Phys. Rev. E **82**, 061123 (2010).
39. A. Plastino and A. Plastino, Physica A **222**, 347 (1995).
40. T. D. Frank and A. Daffertshofer, Physica A **272**, 497 (1999).
41. V. Schwämmle, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, Phys. Rev. E **76**, 041123 (2007).
42. J. S. Andrade, G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, Phys. Rev. Lett. **105**, 260601 (2010).
43. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, and C. Tsallis, Phys. Rev. E **89**, 052135 (2014).
44. W. Schirmacher, Sol. State Comm. **39**, 893 (1981).
45. B. Movaghar, M. Grünwald, B. Pohlmann, D. Würtz, and W. Schirmacher, J. Stat. Phys. **30**, 315 (1983).
46. K. Godzik and W. Schirmacher, J. de Phys. (Paris) **42**, 127 (1981).
47. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **160**, 107 (2021).
48. J. van de Lagemaat, N. Kopidakis, N. R. Neale, and A. J. Frank, Phys. Rev. B **71**, 035304 (2005).