Краткие сообщения по физике № 8-1987 г.

УДК 539.219.3

ДИФФУЗИЯ НА ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

И.М. Соколов

Рассмотрена задача о диффузии частиц на шероховатой поверхности $z(x,y)$, характеризуемой локальным коэффициентом диффузии D_0. В рамках приближения эффективной среды вычислена зависимость среднего коэффициента диффузии частиц в плоскости (x,y) от степени шероховатости поверхности.

При исследовании скорости поверхностных реакций, например, реакций при гетерогенном катализе, а также в биологии при исследовании свойств клеточной мембраны возникает задача о диффузии частиц на шероховатой поверхности, заданной функцией $z(x,y)$. Сама поверхность характеризуется локальным коэффициентом диффузии D_0. В данной работе определен средний коэффициент диффузии частиц в плоскости (x,y): $D = \lim\limits_{t\to\infty} [\langle x^2 + y^2 \rangle / t]$. Предполагается, что z – гауссова случайная величина, имеющая дисперсию h_0 и парную корреляционную функцию $G_2(r)$.

Рассмотрим движение частиц в проекции на плоскость (x,y). Проекция плотности диффузионного потока частиц на плоскость (x,y) совпадает с величиной этого потока, записанной в ковариантных координатах, и равна $j_i = D_0 g^{ik} \partial n / \partial x^k$, где g^{ik} – тензор, обратный метрическому тензору поверхности. В нашем случае g^{ik} можно записать в виде

$$\hat{g} = \frac{1}{1 + (\frac{\partial z}{\partial x})^2 + (\frac{\partial z}{\partial y})^2} \begin{pmatrix} 1 + (\frac{\partial z}{\partial y})^2 & -\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial y} \\ -\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial y} & 1 + (\frac{\partial z}{\partial x})^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1 + \rho^2 \cos^2\theta}{1+\rho^2} & -\frac{\rho^2 \sin 2\theta}{2(1+\rho^2)} \\ -\frac{\rho^2 \sin 2\theta}{2(1+\rho^2)} & \frac{1+\rho^2 \sin^2\theta}{1+\rho^2} \end{pmatrix},$$

где $\rho = |\mathrm{grad}\, z|$; $\theta = \mathrm{arctg}\, (\frac{\partial z}{\partial y} / \frac{\partial z}{\partial x})$. Матрица g^{ij} имеет $\mathrm{Sp}\, g^{ij} = (2+\rho^2)/(1+\rho^2)$, $\det g^{ij} = (1+\rho^2)^{-1}$, и ее собственные значения равны $g_1 = 1$, $g_2 = (1+\rho^2)^{-1}$. Ориентация ее собственных векторов определяется углом θ: один из них направлен вдоль линии уровня $z = \mathrm{const}$, другой – перпендикулярно к ней, вдоль $\mathrm{grad}\, z$. Для гауссовой случайной величины z распределение $\partial z/\partial x$, $\partial z/\partial y$ также гауссово с дисперсией $S^2 = -h_0^2 \Delta G_2(r)|_{r=0}$ /1/, так что $p(\rho) = \rho \exp(-\rho^2/2S^2)$. Величина θ распределена равномерно на интервале $(0,2\pi)$. Значение S, являющееся важнейшей для данного рассмотрения характеристикой поверхности, назовем степенью шероховатости.

Плотность частиц в проекции на (x,y) равна $\nu(x,y) = n\sqrt{g}$, где $g = 1 + \rho^2$ – определитель метрического тензора. Таким образом, в плоскости (x,y) диффузионный поток определяется уравнением

$$j_i = D_0 g^{ij} \frac{\partial}{\partial x^j} \frac{\nu}{\sqrt{g}}.$$

Равновесное значение концентрации $\nu_0 = n_0\sqrt{g}$ $(n_0 = \mathrm{const})$.

Средний коэффициент диффузии D в плоскости (x,y) можно определить, исследуя отклик системы на внешнее поле и используя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью частиц и, следовательно, проводимостью системы. Локальное значение тензора проводимости пропорционально $\hat{\sigma} \sim \hat{D}\nu_0$, где ν_0 – локальное равновесное значение концентрации, $\hat{D}$ – локальный тензор коэффициента диффузии, в данном случае равный $\hat{D} = D_0 g^{ij}$. Тогда средний коэффициент диффузии определяется из соотношения $D = \langle \nu_0 \hat{D} \rangle_\sigma / \langle \nu_0 \rangle$, где $\langle \nu_0 \rangle$ – среднее по объему значение равновесной концентрации, $\langle \hat{\sigma} \rangle_\sigma$ – макроскопическая проводимость системы с локальной проводимостью $\sigma^{ij} = D_0 g^{ij}(x,y) \nu_0(x,y)$. Таким образом, задача сводится к вычислению макроскопической проводимости неупорядоченной системы, в которой локальный тензор проводимости имеет главные значения $\sigma_1 = \sqrt{1+\rho^2}/\langle\sqrt{1+\rho^2}\rangle$, $\sigma_2 = (\sqrt{1+\rho^2}\langle\sqrt{1+\rho^2}\rangle)^{-1}$ и случайную ориентацию главных осей.

Макроскопическую проводимость этой системы можно вычислить с помощью приближения эффективной среды. Рассмотрим круговую область небольшого размера (так что внутри нее $\hat{\sigma} = \mathrm{const}$)*. При вычислении тока в этой области полагаем, что выделенный участок среды помещен в поле, равное среднему макроскопическому полю $\mathcal{E}$, и окружен средой с проводимостью, равной средней макроскопической проводимости σ. Вводя оси координат, совпадающие с главными осями тензора $\hat{\sigma}$, в полной аналогии с задачей о диэлектрическом эллипсоиде /3/ получим:

$$j_i = 2\sigma_i \sigma \mathcal{E}_i / (\sigma_i + \sigma), \tag{1}$$

где j_i – плотность тока в рассматриваемой области; σ_i – главное значение тензора $\hat{\sigma}$, соответствующее рассматриваемой оси. Из определения σ имеем, что в среднем по среде

$$\langle j \rangle - \sigma \langle \mathcal{E} \rangle = 0. \tag{2}$$

Усредняя по ориентации главных осей и по распределению главных значений σ_i, из (1) и (2) получим

$$\sum_{i=1,2} \langle \sigma_i / (\sigma_i + \sigma) \rangle = 1, \tag{3}$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению соответствующего собственного значения. Уравнение (3) может быть решено только численно. Заметим однако, что распределение $\sigma_{1,2}$ достаточно узкое. Заменяя значения σ_i в (3) их средними значениями $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = \langle (1+\rho^2)^{-1} \rangle \langle 1+\rho^2 \rangle^{-1}$, получим $\sigma = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$. Зависимость $\sigma(S)$ в этом случае дается формулой

$$D/D_0 = \sigma = \left(S\sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2S^2}\right)\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}S}\right)\right)^{-1} + S^2\right)^{-1/2}.$$

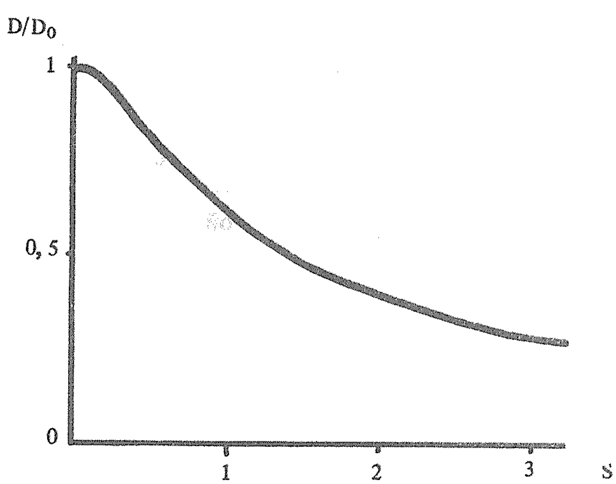

Рис. 1. Зависимость среднего коэффициента диффузии от степени шероховатости поверхности S.

* При таком выборе области результат совпадает с получаемым при использовании решеточной аппроксимации квадратной сеткой сопротивлений (см., напр., /2/).

При $S \to 0$ $\sigma \approx 1 - 2S^2$, при $S \to \infty$ $\sigma \approx S^{-1}$. График этой функции показан на рис. 1. Следует отметить, что при $S \to \infty$, т.е. при большом беспорядке, точность приближения эффективной среды падает. При этом одной только степени шероховатости может оказаться недостаточно для адекватного описания поведения системы: σ может оказаться существенно зависящим от более тонких корреляционных свойств функции $z(x,y)$.

Автор благодарен А.С. Соболеву, обратившему его внимание на рассмотренную задачу в связи с ее биологическими приложениями, и Л.В. Келдышу за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Займан Дж. Модели беспорядка. М., Мир, 1982.
2. Kirkpatrick S. Rev. Mod. Phys., 45, 574 (1973).
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982.

Поступила в редакцию 21 апреля 1987 г.