МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ВІЗНОВИЧ ОЛЕКСАНДРА ВАСИЛІВНА

УДК 510;519.6;530.1;538.9

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В РАМКАХ СТАТИСТИКИ РЕНІ

Спеціальність 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана на кафедрі прикладної математики Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
КОСТРОБІЙ ПЕТРО ПЕТРОВИЧ,
Національний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри прикладної математики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
СОКОЛОВСЬКИЙ ЯРОСЛАВ ІВАНОВИЧ,
Національний лісотехнічний університет України,
завідувач кафедри інформаційних технологій

доктор технічних наук, професор
ВЛАСЮК АНАТОЛІЙ ПАВЛОВИЧ,
Національний університет "Острозька академія",
завідувач кафедри економіко-математичного моделювання та інформаційних технологій

Захист відбудеться 15 березня 2018 року о 16.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.05 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 226 ауд. головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м.Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат дисертації розіслано "14" лютого 2018 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради, д.т.н., профессор Р. А. Бунь

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний етап розвитку технології на основі гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних нанокомпозитних матеріалів[1], з якими пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, стимулює теоретичні дослідження та математичне моделювання реакційно-електродифузійних процесів у таких системах.

Важливою прикладною задачею є опис напівпровідникових систем зі стадійним упорядкуванням, що виникає у шаруватих структурах при застосуванні методики попередньої інтеркаляції–деінтеркаляції для покращення входження гостьових частинок. У зв'язку із експериментальною складністю створення таких структур для прогнозування необхідних властивостей велике значення має побудова та дослідження математичних моделей дифузійного імпедансу для ієрархічних структур. У таких ієрархічних структурах спостерігаються процеси аномальної (супер-, суб-) дифузії частинок, механізми яких далеко не вивчені. Дійсно, у сучасних дослідженнях процеси переносу, зокрема дифузія частинок у пористих середовищах, неупорядкованих структурах описується співвідношенням для їх середньоквадратичного зміщення: $\langle(\vec{r}(t)-\vec{r}(0))^2\rangle = 2D_\alpha t^\alpha / \Gamma(1+\alpha)$, де D_α − коефіцієнт "аномальної" дифузії, t − час, $\Gamma(1+\alpha)$ − гама-функція, параметр α, що змінюється в інтервалі $0<\alpha\le 1$. При $\alpha=1$ це співвідношення переходить у відоме співвідношення Ейнштейна $\langle(\vec{r}(t)-\vec{r}(0))^2\rangle = 2Dt$, де D − коефіцієнт дифузії, який входить у рівняння дифузії Фіка. Отже, ми маємо нефіковські процеси і виникає питання, які математичні моделі можуть описувати їх.

При дослідженні електрохімічного імпедансу у просторово-неоднорідних системах процеси проходження струму описуються наступним співвідношенням частотної залежності узагальненого опору: $Z(i\omega)\propto(i\omega)^{-\beta/2}$, де параметр β змінюється в інтервалі $0<\beta\le 2$. При $\beta=2$ це співвідношення переходить в електрохімічний імпеданс Варбурга[1] $Z(i\omega)\propto(i\omega)^{-1}$, якому відповідають фіковські процеси дифузії носіїв заряду. Це означає, що існують "аномальні" електрохімічні процеси переносу заряду у просторово-неоднорідних системах. З цієї точки зору побудова математичної моделі дифузійних процесів, що супроводжуються аномальною поведінкою, зокрема для атомів та іонів у ієрархічних структурах є актуальною проблемою і має як теоретичне, так і прикладне значення. Розрахунок просторово-часової залежності неоднорідних коефіцієнтів дифузії у таких процесах є першочерговою проблемою, оскільки вони відповідають за основні механізми.

Для математичного моделювання процесів переносу у різних системах, зокрема з фрактальною структурою актуальними залишаються проблеми послідовного виведення рівнянь переносу (дифузії, гідродинаміки, кінетичних рівнянь) у дробових похідних. Якщо математичне моделювання дифузійних процесів у конденсованих системах у рамках статистики на основі ентропії Гіббса на даний час добре розроблені, то опис суб-, супердифузійних процесів у різних середовищах виходить за рамки статистики Гіббса і розглядається в узагальнених статистиках на основі ентропій Тсалліса, Рені та ін. З цієї точки зору важливою є розробка математичних

---

[1] Григорчак І.І., Костробій П.П., Стасюк І.В., Токарчук М.В., Величко О.В., Іващишин Ф.О., Маркович Б.М. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах. - Львів, Вид. Растр-7, 2015, 285с.

методів моделювання дифузійних процесів у статистиці Рені, для якої характерні степеневі закони для розподілів у часі. При дослідженні складних самоорганізаційних, фрактальних структур та процесів субдифузії у них необхідні нові математичні моделі та рівняння переносу. Вивчення та математичне моделювання нелінійних процесів у пористих середовищах залишаються актуальними у теоретичній і математичній фізиці як на кінетичному, так і на гідродинамічному рівні опису.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основу дисертаційної роботи складають результати теоретичних та практичних досліджень, виконаних автором у межах планових робіт кафедри прикладної математики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету "Львівська політехніка" щодо дослідження математичних моделей конкретних типів систем, а також науково-дослідних робіт, що виконувалися кафедрою, а саме: "Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах" (номер державної реєстрації 01107U001091) 2012-2013р.; "Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії" (номер державної реєстрації 0113U003189) 2013-2015р.; "Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики" (номер державної реєстрації 0113U005296) 2013-2017р.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є побудова та дослідження математичних моделей дифузійних та субдифузійних процесів частинок у просторово-неоднорідних системах на основі узагальнених рівнянь дифузії отриманих методом нерівноважного статистичного оператора (НСО) Зубарєва[2] у рамках статистики на основі ентропії Рені.

У роботі для досягнення вказаної мети були передбачені такі *завдання*:

- для математичного моделювання дифузійних, супер- та субдифузійних процесів отримати неоднорідні рівняння дифузії частинок, використавши метод НСО Зубарєва у рамках статистики на основі ентропії Рені;
- на основі математичного апарату дробового числення отримати узагальнене рівняння дифузії на основі рівняння Ліувілля у дробових похідних;
- побудова нових математичних моделей розрахунку субдифузійного імпедансу у мультишарових наноструктурах та алгоритмів їх числового дослідження;
- побудова моделей та розрахунок просторово-часової залежності неоднорідних коефіцієнтів дифузії в рамках статистики на основі ентропії Рені для частинок у просторово неоднорідних системах;
- для побудови математичної моделі опису кінетичних процесів отримати узагальнені кінетичні рівняння для нерівноважних одно- і двочастинкових функцій розподілу для систем взаємодіючих частинок для станів далеких від рівноваги у статистиці на основі ентропії Рені.

Об'єктом дослідження є процеси дифузії та аномальної дифузії у просторово-неоднорідних системах, субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах.

Предметом дослідження є математичні моделі дифузійних та субдифузійних процесів частинок у просторово-неоднорідних системах.

---
[2] Markiv B.B. Nonequilibrium statistical operator method in Renyi statistics / Markiv B. B. Tokarchuk R. M., Kostrobij P. P., Tokarchuk M. V. // Physica A., 2011, Vol. 390, p. 785.

Методи дослідження. У роботі застосовано метод НСО Зубарєва, математичний апарат фрактального (дробового) числення, методи математичної фізики та підходи до їх використання до побудови рівнянь узагальненої дифузії у дробових похідних для просторово-неоднорідних систем.

Наукова новизна одержаних результатів:

— вперше виведено узагальнені рівняння електродифузії для носіїв заряду, які базуються на математичному апараті фрактального числення та методі НСО Зубарєва, що дало можливість описувати дифузійні та субдифузійні процеси у рамках статистики на основі ентропії Рені;

— вперше отримано узагальнені рівняння електродифузії типу Каттано для систем з просторово-часовою фрактальністю, що уможливило моделювання субдифузійного імпедансу для мультишарових наноструктур та забезпечило якісне узгодження із експериментальними даними для системи GaSe з інкапсульованим β-циклодекстрином;

— вперше отримано рівняння q-дифузії в однокомпонентній системі частинок, які базуються на рівнянні Ліувілля у дробових похідних і методі НСО в статистиці Рені, що дало можливість моделювати просторово-часові залежності коефіцієнта дифузії при відповідних значеннях параметра Рені та встановлювати режими суб-, супер- та нормальної дифузії;

— вперше розроблено математичну модель кінетичних та гідродинамічних процесів у системі взаємодіючих частинок, що перебувають у нерівноважних станах, далеких від рівноваги, яка базується на узагальнених кінетичних рівняннях для нерівноважних одночастинкової та двочастинкової функцій розподілу, отриманих методом НСО оператора Зубарєва для класичних систем далеких від рівноваги у статистиці Рені, що дало можливість досліджувати залежності дифузійних процесів від узагальнених коефіцієнтів дифузії і тертя частинок у просторі координат та імпульсів.

Практичне значення одержаних результатів. Математичне моделювання q-дифузії та метод розрахунку функції розсіювання, які вимірюються експериментально, можуть бути застосовані до математичного моделювання дифузійних процесів у просторово-неоднорідних системах. Математична модель для опису нелінійних кінетичних процесів переносу на основі узагальнених кінетичних рівнянь для нерівноважних одночастинкової та двочастинкової функцій розподілу частинок для класичних систем далеких від рівноваги може бути застосована для опису реакційно-дифузійних турбулентних процесів, які характерні для запропонованих у роботі математичних моделей.

Реалізація результатів та впровадження. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу вже знайшло практичне застосування у поясненні експериментальних даних з імпедансної спектроскопії для мультишарових наноструктур, що отримані у дослідженнях на кафедрі прикладної фізики Національного університету "Львівська політехніка". Чисельне моделювання субдифузійного імпедансу на основі розробленої математичної моделі дало можливість проаналізувати та пояснити нелінійну природу явищ переносу заряду у мультишарових наноструктурах з фрактальною структурою на основі частотної залежності дійсної та уявної частин її узагальненого опору. Для практичного використання створено програмний продукт розрахунку імпедансних характеристик для моделювання субдифузійних процесів у реальних електролітичних батареях.

Результати дисертаційної роботи використано:

- в ПАТ "Львівський електроламповий завод "ІСКРА" (для удосконалення технології виробництва освітлювальних приладів на основі світлодіодних пристроїв використано результати дослідження коефіцієнтів дифузії та моделей субдифузії);
- в ТзОВ "Бескид-Біт" (викоритано моделі та підходи до аналізу процесів електодифузії у шаруватих напівпровідникових структурах та програмну технологію розрахунку коефіцієнтів дифузії, що дало можливість проаналізувати деякі результати дифузійних процесів у шаруватих кристалах та розробити нові технології виробництва сенсорів на їх основі).

Результати дисертаційної роботи використовуються також у навчальному процесі у Національному університеті "Львівська політехніка" в лекційних курсах "Стохастичні моделі систем" для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – "Прикладна математика", освітньо-наукова програма "Прикладна математика") та "Випадкові процеси" для студентів 4-го курсу освітньо-кваліфікаційного рівня "бакалавр" (спеціальність 6.040301 – "Прикладна математика"). Акти про використання результатів дисертаційних досліджень наведено у Додатку.

Особистий внесок здобувача. Всі результати, отримані при вирішенні поставлених у дисертаційній роботі завдань, отримані автором самостійно. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, автору належать: чисельне моделювання субдифузійного імпедансу на основі рівняння Кеттано у дробових похідних [1,6]; аналіз частотної залежності дійсної та уявної частин узагальненого опору електролітичної системи, виведення узагальненого рівняння дифузії і рівняння електродифузії у дробових похідних на основі рівняння Ліувілля у дробових похідних для систем взаємодіючих частинок [3,4,7,8,10]; отримання у рамках статистики Рені методом НСО узагальненого рівняння дифузії, чисельний розрахунок коефіцієнта дифузії і функції розсіювання для модельної системи в залежності від параметра Рені [5]; детальний розрахунок та аналіз структури узагальнених функцій пам’яті при побудові математичної моделі опису кінетичних процесів [2,9]; участь у постановці задач, інтерпретація результатів, а також їх висвітлення на конференціях [11-13, 16-20].

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на таких наукових конференціях: VI Intern. Conf. "Physics of disordered systems" (Lviv, 2013); Наук.-техн. конф. "Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент" (INTERPOR'15) (Львів, 2015); Міжнар. міждисциплінарній наук. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених "Science and Scientists" (Дніпропетровськ, 2015); Konf. Międzynar. Nauk.-Prakt. "Inżynieria i Technologia. Osiągnięcia Naukowe, Rozwój, Propozycje na rok 2015" (Warszawa, 2015); VII Всеукр. наук.-практ. конф. за міжнар. участю "Інформатика та системні науки" (ІСН-2016) (Полтава, 2016); 16-й Всеукр. школі-семінарі та Конкурсі молодих вчених із статистичної фізики та теорії конденсованої речовини Інституту фізики конденсованих систем НАН України (Львів, 2016); Bogolyubov

Conf. on Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 2016); Міжвузівському наук. семінарі, присвяченому 100-річчю від дня народження проф. Василя Павловича Рубаника (1917–1993) і 55-річчю кафедри прикладної математики та інформаційних технологій "Прикладні задачі та ІТ-технології" (Чернівці, 2017); XIV Міжнар. конф. "Функціональні та наноструктуровані матеріали" (FNMA’2017) і VII Міжнар. конф. "Фізика невпорядкованих систем" (PDS’2017) (Львів, 2017). Робота проходила апробацію на регулярних наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету "Львівська політехніка" (2012-2017).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 20 роботах, серед яких 1 розділ у монографії [1], 4 статті у наукових фахових виданнях України [5-8], 3 статті у наукових періодичних виданнях інших держав [2-4], 2 статті у наукових виданнях України [9,10] та 10 тез наукових конференцій [11-20].

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 149 сторінок, з них 99 сторінок основного тексту. Робота містить 31 рисунок. Список використаних джерел охоплює 232 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** зазначено актуальність проблем, обгрунтовано мету та основні завдання досліджень. Описано зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Сформульовано наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Зазначено дані про особистий внесок автора, апробацію результатів роботи та публікації.

У **першому розділі** особлива увага приділяється математичним моделям процесів аномальної дифузії у конденсованих системах зі степеневими розподілами відповідних статистик Тсалліса та Рені, а також рівнянням дифузії Фоккера-Планка у дробових похідних. Представлено огляд робіт щодо математичного моделювання субдифузійного імпедансу для електролітичних систем. Подано аналіз робіт щодо побудови рівнянь дифузії, кінетичних рівнянь у дробових похідних та короткий виклад рівняння Ліувілля у дробових похідних за роботами Тарасова[3]. Відображено результати опрацювання основних робіт щодо проблем необхідності побудови математичної моделі узгодженого опису кінетичних та гідродинамічних процесів у густих газах та рідинах далеких від рівноваги, коли багаточастинковими кореляціями, пов'язаними з локальними законами збереження не можна нехтувати. Наприкінці розділу наведено стислий виклад методу НСО Зубарєва у статистиці на основі ентропії Рені, за допомогою якого проводилися дослідження у роботі.

У **другому розділі** розроблено математичні моделі дифузії з використанням рівнянь у дробових похідних, виходячи з рівняння Ліувілля у дробових похідних для просторово-неоднорідної системи. Методом НСО знайдено загальний розв'язок рівняння Ліувілля у дробових похідних, за допомогою якого виводиться узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних. Для математичного моделювання субдифузійних процесів у мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою, виведено також узагальнені рівняння електродифузії для носіїв заряду

[3] Tarasov V. E. Fractional Dynamics: Applications of Fractional Calculus to Dynamics of Particles, Field and Media. Springer., New York, 2011.

у дробових похідних, на основі методу НСО Зубарєва і ентропії Рені. Отримано ряд рівнянь типу дифузії для відповідних значень параметрів фрактальності у просторі та часі.

Розглянуто рівняння Ліувілля для НСО (нерівноважної функції розподілу) $\rho(x^N;t)$ з джерелом

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x^N;t)+iL_\alpha(t)\rho(x^N;t)=-\varepsilon(\rho(x^N;t)-\rho_{rel}(x^N;t)), \qquad (1)$$

(де $\varepsilon\to+0$, після граничного термодинамічного переходу) у дробових похідних для класичної системи частинок, запропоноване Тарасовим[3] з оператором Ліувілля

$$iL_\alpha\rho(x^N;t)=\Big(\sum_{j=1}^{N}D^{\alpha}_{\vec{p}_j}H(\vec{r},\vec{p})D^{\alpha}_{\vec{r}_j}-\sum_{j=1}^{N}D^{\alpha}_{\vec{r}_j}H(\vec{r},\vec{p})D^{\alpha}_{\vec{p}_j}\Big)\rho(x^N;t),$$

де $D^\alpha_x f(x)=\dfrac{1}{\Gamma(n-\alpha)}\displaystyle\int_0^x\frac{f^n(z)}{(x-z)^{\alpha+1-n}}dz$ − дробова похідна Капуто, $n-1<\alpha<n$, $f^n(z)=\dfrac{d^n}{dz^n}f(z)$. $H(\vec{r},\vec{p})$ − гамільтоніан системи у дробових похідних. Запропоновано один із шляхів отримання узагальненого (немарковського) рівняння дифузії з використанням методу НСО Зубарєва та принципу максимуму ентропії Рені, який базується на степеневих розподілах. Для математичного опису дифузійних процесів у класичних однокомпонентних системах основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина числа частинок $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t_\alpha=\hat{I}^\alpha(1,....,N)\hat{T}(1,....,N)\hat{n}(\vec{r})\rho(x^N;t)$, $\hat{n}(\vec{r})=\sum_{j=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ − мікроскопічна густина числа частинок. Тут для системи N частинок $\hat{I}^\alpha(1,....,N)=\hat{I}^\alpha(1),....,\hat{I}^\alpha(N),\hat{I}^\alpha(j)=\hat{I}^\alpha(\vec{r}_j)\hat{I}^\alpha(\vec{p}_j)$ і означають операції інтегрування: $\hat{I}^\alpha(x)f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}f(x)d\mu_\alpha(x), d\mu_\alpha(x)=\dfrac{|x|^\alpha}{\Gamma(\alpha)}dx.$ Оператор $\hat{T}(1,....,N)=\hat{T}(1),....,\hat{T}(N)$ означає операцію: $\hat{T}(x_j)f(x_j)=\dfrac{1}{2}(f(...x'_j-x_j...)+f(...x'_j+x_j...)).$ Відповідно до методу НСО релевантний статистичний оператор $\rho_{rel}(x^N;t')$ шукаємо із екстремуму функціоналу ентропії Рені при фіксованих значеннях $\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t_\alpha$ і збережені умови нормування $\hat{I}^\alpha(1,....,N)\hat{T}(1,....,N)\rho_{rel}(x^N;t')=1$. В результаті отримаємо, що

$$\rho_{rel}(t)=\frac{1}{Z_R(t)}\left(1-\frac{q-1}{q}\beta\Big(H-\int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*(\vec{r};t)\hat{n}(\vec{r})\Big)\right)^{\frac{1}{q-1}}, \qquad (2)$$

де $Z_R(t)=I^\alpha(1,..,N)T(1,..,N)\left(1-\dfrac{q-1}{q}\beta\Big(H-\int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*(\vec{r};t)n(\vec{r})\Big)\right)^{\frac{1}{q-1}}$ − статистична сума релевантного розподілу (2), $\nu^*(\vec{r};t)=\dfrac{\nu(\vec{r};t)}{1+\dfrac{q-1}{q}\int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu(\vec{r};t)\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle^t_\alpha}$, $\nu(\vec{r};t)$ − нерівноважне значення хімічного потенціалу частинок, що визначається із умови самоузгодження: $\langle n(\vec{r})\rangle^t_\alpha=\langle n(\vec{r})\rangle^t_{\alpha,rel}$. $0<q<1$, q − параметр Рені. У цьому випадку НСО, як розв'язок рівняння (1) має вигляд:

$$\rho(t)=\rho_{rel}(t)+\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}T(t,t')\Big\{\int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*(\vec{r};t)I_n(\vec{r}';t')\Big\}\rho_{rel}(t)dt', \qquad (3)$$

де $I_n(\vec{r};t) = (1 - P(t))\frac{1}{q}\psi^{-1}(t) iL_N n(\vec{r})$ − узагальнений потік, у якому функція $\psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q}\left(\beta(H - \int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*(\vec{r};t)\hat{n}(\vec{r}))\right)$, $P(t)$ − узагальнений проекційний оператор Морі, побудований на змінних $n(\vec{r})$. За допомогою НСО (3) для параметра скороченого опису отримано узагальнене рівняння (немарковське) q-дифузії у дробових похідних:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle_\alpha^t = \frac{\partial^\alpha}{\partial \vec{r}^{\,\alpha}} \cdot \int d\mu_\alpha(\vec{r}\,') \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} D_q(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') \cdot \frac{\partial^\alpha}{\partial \vec{r}\,'^{\alpha}} \beta\nu^*(\vec{r}\,';t')dt', \tag{4}$$

де

$$D_q(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') = \langle\hat{\vec{\mathrm{v}}}(\vec{r})T(t,t')\hat{\vec{\mathrm{v}}}(\vec{r}\,')\rangle_{\alpha,rel}^t = \hat{I}^\alpha(1,..,N)\hat{T}(1,..,N)\hat{\vec{\mathrm{v}}}(\vec{r})T(t,t')\hat{\vec{\mathrm{v}}}(\vec{r}\,')\rho_{rel}(t) \; - \tag{5}$$

узагальнений коефіцієнт q-дифузії в статистиці Рені, у якому усереднення виконується із степеневим розподілом (2). Відповідно, середні значення за релевантною функцією розподілу означаються як $\langle(....)\rangle_{\alpha,rel}^t$ = $\hat{I}^\alpha(1,....,N)\hat{T}(1,....,N)(....)\rho_{rel}(x^N;t)$. $\hat{\vec{\mathrm{v}}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N}\vec{\mathrm{v}}_j\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ − мікроскопічна густина потоку частинок системи. При $q=1$ узагальнене рівняння q-дифузії у статистиці Рені переходить в узагальнене рівняння дифузії статистики Гіббса у дробових похідних. Коли ж $q=1$ і $\alpha=1$, то приходимо до узагальненого рівняння дифузії статистики Гіббса. У наближені Маркова для узагальненого коефіцієнта дифузії у часі і просторовій однорідності: $D_q(\vec{r},\vec{r}\,';t,t') \approx D_q\delta(t-t')\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')$, виключивши параметр $\nu^*(\vec{r}\,';t')$ за допомогою умови самоузгодження, із (4) отримаємо рівняння дифузії у дробових похідних:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle_\alpha^t = D_q\frac{\partial^{2\alpha}}{\partial r^{2\alpha}}\langle\hat{n}(\vec{r})\rangle_\alpha^t.$$

Для математичного моделювання процесів переносу носіїв зарядів (іонів, електронів) у мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою виведено узагальнені рівняння електродифузії для носіїв зарядів у дробових похідних, виходячи із рівняння Ліувілля у дробових похідних на основі методу НСО Зубарєва і ентропії Рені. Для опису електродифузійних процесів переносу носіїв зарядів у неоднорідних середовищах основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина числа носіїв заряду сорту b $n_b(\vec{r};t) = \langle\hat{n}_b(\vec{r})\rangle_\alpha^t$, де $n_b(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_b}\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ − мікроскопічна густина заряджених носіїв заряду сорту b. При такому наборі параметрів скороченого опису релевантна функція розподілу має вигляд:

$$\rho_{rel}(t) = \frac{1}{Z_R(t)}\left(1 - \frac{q-1}{q}\beta\left(H - \sum_b \int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*{}_b(\vec{r};t)\hat{n}_b(\vec{r})\right)\right)^{\frac{1}{q-1}}, \tag{6}$$

де $Z_R(t) = \hat{I}^\alpha(1,..,N)\hat{T}(1,..,N)\left(1 - \frac{q-1}{q}\beta\left(H - \sum_b \int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu^*{}_b(\vec{r};t)\hat{n}_b(\vec{r})\right)\right)^{\frac{1}{q-1}}$,

$$\nu^*{}_b(\vec{r};t) = \frac{\nu_b(\vec{r};t)}{1 + \frac{q-1}{q}\sum_b \int d\mu_\alpha(\vec{r})\nu_b(\vec{r};t)\langle\hat{n}_b(\vec{r})\rangle_\alpha^t}.$$

$\nu_b(\vec{r};t)=\mu_b(\vec{r};t)+Z_b e\varphi(\vec{r};t)$ − електрохімічний потенціал, $\mu_b(\vec{r};t)$ − хімічний потенціал та валентність Z_b носіїв заряду сорту b, $\varphi(\vec{r};t)$ − потенціал електромагнітного поля у системі, що описується рівняннями Максвелла у дробових похідних[3]. За допомогою НСО для параметра скороченого опису отримано узагальнене рівняння q-електродифузії для носіїв заряду:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_\alpha^t=\frac{\partial^\alpha}{\partial\vec{r}^{\,\alpha}}\cdot\sum_b\int d\mu_\alpha(\vec{r}\,')\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\cdot\frac{\partial^\alpha}{\partial\vec{r}\,'^{\alpha}}\beta\nu^*{}_b(\vec{r}\,';t')dt', \tag{7}$$

$$D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')=\langle\hat{\vec{\mathrm{v}}}_a(\vec{r})T(t,t')\hat{\vec{\mathrm{v}}}_b(\vec{r}\,')\rangle_{\alpha,rel}^t=\hat{I}^\alpha(1,..,N)\hat{T}(1,..,N)\hat{\vec{\mathrm{v}}}_a(\vec{r})T(t,t')\hat{\vec{\mathrm{v}}}_b(\vec{r}\,')\rho_{rel}(t)\ -$$

узагальнений коефіцієнт взаємної q-дифузії носіїв заряду сортів a і b у статистиці Рені, в якому усереднення виконується із степеневим розподілом (6), де $\hat{\vec{\mathrm{v}}}_a(\vec{r})=\sum_{j=1}^{N_a}\vec{\mathrm{v}}_j\delta(\vec{r}-\vec{r}_j)$ – мікроскопічна густина потоку носіїв заряду сорту a. При $q=1$ узагальнене рівняння електродифузії в статистиці Рені переходить в узагальнене рівняння електродифузії статистики Гіббса у дробових похідних. Коли ж $q=1$ і $\alpha=1$, то приходимо до узагальненого рівняння електродифузії статистики Гіббса. У наближені Маркова для узагальненого коефіцієнта взаємної дифузії у часі і просторовій неоднорідності: $D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')\approx D_q^{ab}\delta(t-t')\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')$, із (7) отримуємо рівняння електродифузії у дробових похідних:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_\alpha^t=\sum_b D_q^{ab}\frac{\partial^{2\alpha}}{\partial r^{2\alpha}}\nu^*{}_b(\vec{r}\,';t').$$

Узагальнене рівняння електродифузії (7) враховує просторову фрактальність системи та ефекти пам'яті в узагальненому коефіцієнті дифузії носіїв заряду $D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')$ у статистиці Рені. Просторова фрактальність системи очевидно впливає на процеси переносу носіїв заряду, що може проявлятися як часова мультифрактальність із характерними часами релаксації. Для розкриття часової мультифрактальності в узагальненому рівнянні електродифузії використано наступне наближення для узагальненого коефіцієнта взаємної дифузії носіїв заряду $D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,';t,t')=W_\alpha(t,t')\bar{D}_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,')$, де $W_\alpha(t,t')$ можна означити як функцію пам'яті у часі. З врахуванням цього наближення рівняння (7), можна подати у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_\alpha^t=\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}W_\alpha(t,t')\Psi_a(\vec{r};t')dt', \tag{8}$$

де $\Psi_a(\vec{r};t)=\frac{\partial^\alpha}{\partial\vec{r}^{\,\alpha}}\cdot\sum_b\int d\mu_\alpha(\vec{r}\,')D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,')\cdot\frac{\partial^\alpha}{\partial\vec{r}\,'^{\alpha}}\beta\nu^*{}_b(\vec{r}\,';t')$. Застосовуючи перетворення Фур'є до рівняння (8), у результаті, у частотному зображенні отримуємо, що

$$i\omega\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_\alpha^\omega=W_\alpha(\omega)\Psi_a(\vec{r};\omega). \tag{9}$$

Ввівши час релаксації τ (який характеризує процеси переносу носіїв заряду у системі) частотну залежність функції пам'яті подаємо у вигляді:

$$W_\alpha(\omega)=\frac{(i\omega)^{1-\xi}}{1+i\omega\tau_\alpha},0<\xi\le 1.$$

Тоді рівняння (9) можна записати так:

$$(1+i\omega\tau_\alpha)i\omega\langle\hat{n}_a(\vec{r})\rangle_\alpha^\omega=(i\omega)^{1-\xi}\Psi_a(\vec{r};\omega). \tag{10}$$

Далі використаємо перетворення Фур'є до дробових похідних від функцій: $L({}_0D_t^{1-\xi} f(t);i\omega) = (i\omega)^{1-\xi} L(f(t);i\omega)$. З його використанням, зворотній перехід у рівнянні (10) до часової залежності дає узагальнене рівняння електродифузії типу Кеттано з врахуванням просторово-часової фрактальності:

$$\tau_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\vec{r};t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\vec{r};t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_b \int d\mu_\alpha(\vec{r}\,') \frac{\partial^\alpha}{\partial \vec{r}^{\,\alpha}} \cdot D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,') \cdot \frac{\partial^\alpha}{\partial \vec{r}\,'^{\alpha}} \beta \nu^*{}_b(\vec{r}\,';t). \tag{11}$$

При $q=1$ із (11) отримуємо узагальнене рівняння типу Кеттано в статистиці Гіббса із просторово-часовою фрактальністю. Рівняння (11) містять суттєву просторову неоднорідність у $D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,')$. Якщо знехтувати просторовою неоднорідністю: $D_q^{ab}(\vec{r},\vec{r}\,') = \overline{D}_q^{ab} \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')$, то отримуємо:

$$\tau_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\vec{r};t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\vec{r};t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_b \overline{D}_q^{ab} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \vec{r}^{\,2\alpha}} \beta \nu^*{}_b(\vec{r};t) \; - \tag{12}$$

рівняння дифузії типу Кеттано із просторово-часовою фрактальністю із сталими коефіцієнтами взаємної дифузії в статистиці Рені. При $q=1,\ \alpha=1$ із (12) отримуємо рівняння дифузії типу Кеттано, що подано у роботі[4]

$$\tau_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\vec{r};t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\vec{r};t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_b \overline{D}^{ab} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^{\,2}} \beta \nu^*{}_b(\vec{r};t). \tag{13}$$

У третьому розділі подано результати математичного моделювання субдифузійних процесів в електролітичній системі для пояснення діаграм Найквіста експериментальних досліджень[1] для системи GaSe з інкапсульованим β-циклодекстрином. Експериментальні дослідження імпедансних характеристик даних систем показали, що процеси переносу носіїв заряду мають нелінійний стадійний характер із складною поведінкою релаксаційних процесів у часі. Для моделювання таких релаксаційних процесів застосовано рівняння дифузії типу Кеттано (13).

Для математичного моделювання субдифузійних процесів рівняння (13) для носіїв заряду подаємо у вигляді:

$$\tau \frac{\partial^2 c(x;t)}{\partial t^2} + \frac{\partial c(x;t)}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial^2 c(x;t)}{\partial x^2}, \tag{14}$$

у якому параметри D_α-коефіцієнт субдифузії і τ (час, на який потік затримується відносно градієнту концентрації носіїв заряду $c(x,t)$) розглядаються як незалежні один від одного.

Проведено моделювання імпедансу електрохімічної системи $Z(i\omega)$, що знаходиться з співвідношення $Z(i\omega) = R_W \dfrac{c(0,i\omega)}{j(0,i\omega)}$ (де R_W − опір Варбурга, $j(0,i\omega)$ − потік заряду, ω − частота), коли процес перенесення носіїв заряду описується узагальненим рівнянням Кеттано (14) з наступними початковими і граничними умовами (на границі L): $c(x,0) = \dfrac{\partial}{\partial t} c(x,t)_{|t=0} = 0,\ \ a_j\, j(L,t+\tau) + b_L c(L,t) = 0$.

У результаті, на основі розв'язків рівняння Кеттано (14) із застосуванням перетворення Лапласа був розрахований імпеданс із зміною частоти $\omega \epsilon (10^{-1}, 10^5)$, при $R_W = 1,\ L = 1$ і подано на рис. 1 – рис. 4. Було проведено розрахунки діаграм Найквіста

[4] Kosztolowicz T. Hyperbolic subdiffusion impedanse / Kosztolowicz T., Lewandowska K.D. // J.Phys. A: Math. Theor., 2009, V. 42, p.055004

для $\alpha = 0.6$, $\alpha = 0.8$ та $\alpha = 1$ при відповідних значеннях субдифузійного коефіцієнта $D_\alpha = 0.5$ і $D_\alpha = 1$ із зміною часу τ. Як бачимо із рисунків, поведінка діаграм Найквіста із зміною параметрів τ, α та коефіцієнта дифузії D_α дуже сильно змінюється. Ми спостерігаємо певну стадійність процесів переносу носіїв заряду, яка якісно відтворює результати експериментальних досліджень[1].

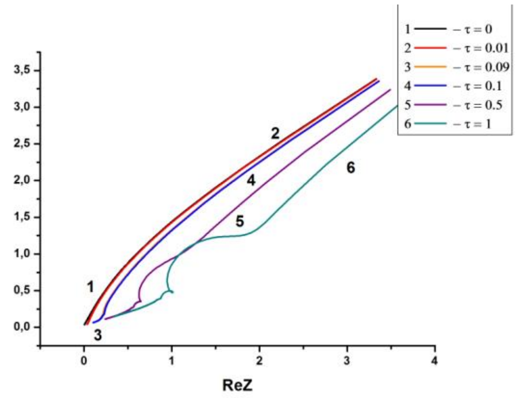

Рис. 1. Діаграма Найквіста $D_\alpha = 0.5$, $\alpha = 0.6$ при різних значеннях τ

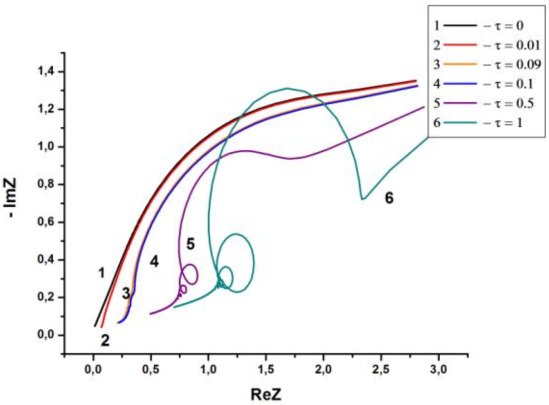

Рис. 2. Діаграма Найквіста $D_\alpha = 0.5$, $\alpha = 0.8$ при різних значеннях τ

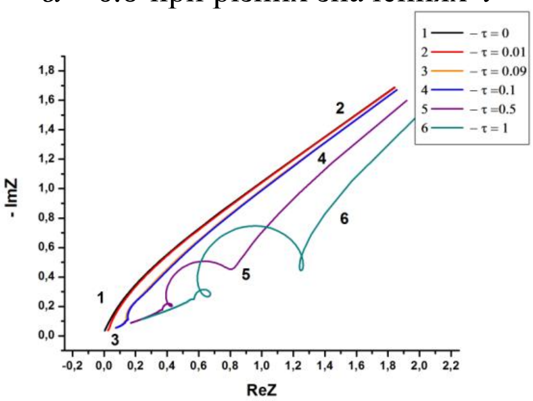

Рис. 3. Діаграм Найквіста $D_\alpha = 1$, $\alpha = 0.6$ при різних значеннях τ

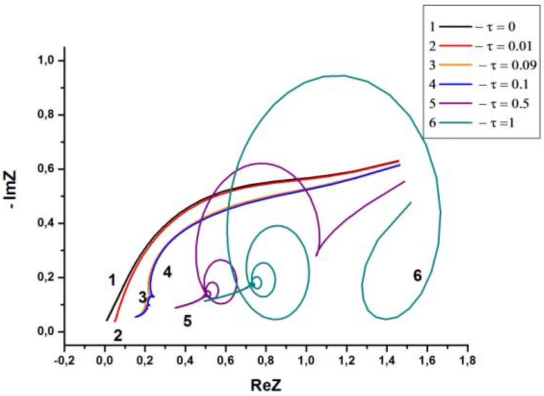

Рис. 4. Діаграма Найквіста $D_\alpha = 1$, $\alpha = 0.8$ при різних значеннях τ

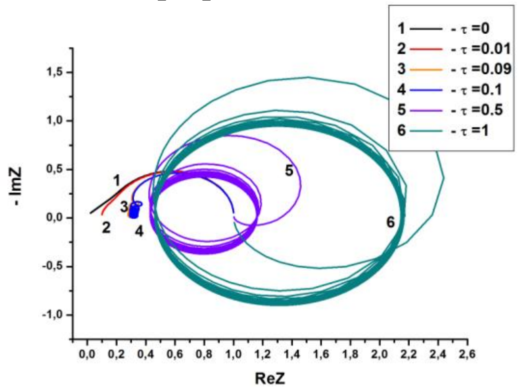

Рис. 5. Діаграма Найквіста $D_\alpha = 1$, $\alpha = 1$ при різних значеннях τ

На рис. 5 подані діаграми Найквіста, коли значення коефіцієнтів дифузії фіксовані, а змінюється час, на який потік затримується відносно градієнту концентрації. Як бачимо, при $\tau = 0$ і $\tau = 0.01$ маємо дифузійний Варбург, при $\tau = 0.09$ і $\tau = 0.1$ різко змінюється характер і далі при $\tau = 0.5$ і $\tau = 1$ частотна залежність імпедансу набирає коливного характеру.

З аналізу діаграм Найквіста на рис. 6 випливає, що ріст τ закономірно викликає ріст як дійсної, так і уявної складових імпедансу (зауважимо, що годографи імпедансу для τ = 1.5÷5 практично не залежать від значення субдифузійного коефіцієнта з інтервалу D_α = 0.5÷1); при $\alpha \neq 1$ функція ImZ(α) має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значеннях τ при однакових значеннях α з інтервалу $0.6 < \alpha \le 0.8$; частотна дисперсія $Z(i\omega)$ зростає тільки зі збільшенням α, незалежно від τ; низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \le 0.2$) вказують на суттєві затруднення у процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

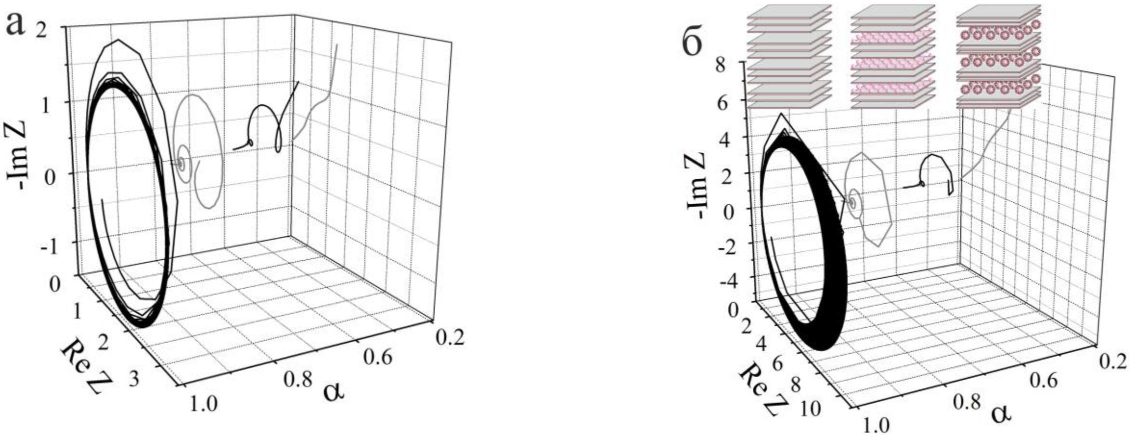

Рис. 6. Діаграми Найквіста, розраховані на основі розв'язків рівняння Кеттано для різних значень параметрів субдифузії α при часі затримки τ 1,5 (а) та 5(б)

Аналіз наведених діаграм Найквіста приводить до дещо неочікуваного результату: спостережуваний на експерименті ріст частотної дисперсії годографа імпедансу при синтезі в електричному полі з одночасним освітленням зумовлений не, як очікувалося, ростом τ, а зміною часової фрактальної розмірності α. Це стосується і появи індуктивного відгуку у високочастотній області. Ріст частотної дисперсії $Z(i\omega)$ при освітленні, яке передбачає фотоіндуковану поляризацію у таких системах, також корелює насамперед зі зміною α. Для вияснення такої поведінки параметрів τ, α, D_α і їх впливу на імпедансні залежності необхідний розвиток мікроскопічного моделювання процесів переносу, яке б враховувало характер взаємодії носіїв заряду у мультишарових наноструктурах при дії зовнішніх полів (магнітного, електромагнітного). Така мікроскопічна теорія, викладена в [1], приводить до узагальнених рівнянь переносу, що описують нефіковські дифузійні процеси (в рамках статистики Рені) для носіїв заряду у мультишарових наноструктурах.

У **четвертому розділі** розглянуто один із шляхів отримання узагальненого (немарковського) рівняння дифузії з використанням методу НСО Зубарєва та принципу максимуму ентропії Рені, який базується на степеневих розподілах. Такі підходи важливі з точки зору математичного моделювання дифузійних процесів у випадкових та регулярних структурах. Обгрунтовано один із шляхів розрахунків коефіцієнтів q-дифузії, які відображають механізми процесів переносу і які входять у відповідні рівняння (4) та (7). Проведено чисельний розрахунок функції розсіювання для модельної системи частинок, що зв'язана з динамічним структурним фактором, який може вимірюватися експериментально у процесах розсіювання нейтронів.

Для чисельного розрахунку узагальненого коефіцієнта q-дифузії використано методику роботи (метод кумулянтів)[5] для модельної системи частинок і отримано:

[5] Boon I.P. Generalized diffusion equation / Boon I.P., Lutsko J. F.// Physica A. – 2006. – V. 368. – p. 55–62.

— для $q'>1$

$$\frac{D_{q'}(r;t)}{D}=\frac{q'-1}{2}\frac{N(r;t)}{M(r;t)}, \tag{15}$$

де $N(r;t)=\frac{r^*}{\sqrt{(q'-1)}}\frac{K_{\nu+1}(\frac{r^*}{\sqrt{(q'-1)}})}{K_\nu(\frac{r^*}{\sqrt{(q'-1)}})}-1-2\nu$, $M(r;t)=1+\frac{(q'-1)}{r^{*2}}(1-2\nu)(N(r;t)+1)$,

K_ν − модифіковані функції Бесселя, $r^*=\frac{r}{\sqrt{Dt}}$, $\nu=\frac{1}{(q'-1)}-\frac{1}{2}$;

— для $q'<1$

$$\frac{D_{q'}(r;t)}{D}=\frac{1-q'}{2}\frac{N'(r;t)}{M'(r;t)}, \tag{16}$$

де $N'(r^*;t)=\frac{r^*}{\sqrt{(1-q')}}\frac{J_{\mu+1}(\frac{r^*}{\sqrt{(1-q')}})}{J_\mu(\frac{r^*}{\sqrt{(1-q')}})}-1$, $M'(r^*;t)=-1+\frac{(1-q')}{r^{*2}}(1-2\mu)(N'(r^*;t)+1)$, J_μ − функції Бесселя $\mu=\frac{1}{1-q'}+\frac{1}{2}$.

Параметри q' і q обернено пропорційні: $q'=\frac{1}{q}$, $1-q'=\frac{q}{q-1}$. Для дослідження поведінки коефіцієнта q-дифузії за аналітичними виразами (15) і (16) проведено числові оцінки при $\frac{1}{2}\langle(\vec{r}(t)-(\vec{r}(0))^2\rangle\approx Dt=0.5$. Результати окремих розрахунків подано на рис. 7 та рис. 8.

За чисельними розрахунками коефіцієнта q-дифузії були проведені розрахунки функції розсіювання $G(r;t)$ заданої рівнянням:

$$\frac{\partial}{\partial t}G_{q'}(r;t)=D_{q'}(r;t)\frac{\partial^2}{\partial r^2}G_{q'}(r;t). \tag{17}$$

Функція розсіювання (густина-густина) $G_{q'}(r;t)$ у частотному зображені зв'язана з динамічним структурним фактором, який може вимірюватися експериментально у процесах розсіювання нейтронів. Результати розрахунків $G(r;t)$ подано на рис. 9 та рис. 10. Поведінка функції розсіювання зображена на рис. 11 та рис. 12 при різних q' і при зміні параметра $r^*=\frac{r}{\sqrt{Dt}}$, співпадає із даними роботи [5].

Проведені числові оцінки коефіцієнта q-дифузії при $q'>1$ і $q'<1$ вказують на складну поведінку і очевидно на різні механізми дифузійних (суб- чи супер) процесів, які можуть протікати у аналізованих системах. При $q'=1$ отримуємо результати, які відповідають процесам нормальної дифузії. Важливо зазначити, що у часовій залежності коефіцієнтів q-дифузії спостерігається від'ємна ділянка залежності, що співпадає з результатами[6] отриманими іншими методами.

---

[6] Lesnicki D., and Vuilleumier R., Carof A., and Rotenberg B.// Phys. Rev. Letters, 2016, V. 116, p. 147804.

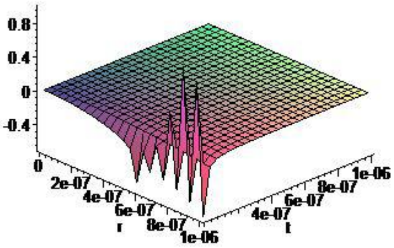

Рис. 7. Залежність $D_q(r;t)/D$ від параметра $r=10^{-8}..10^{-6}$ см, $t=10^{-8}..10^{-6}$ с, коли $q=0.95$

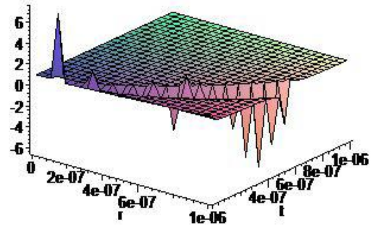

Рис. 8. Залежність $D_q(r;t)/D$ від параметра $r=10^{-8}..10^{-6}$ см, $t=10^{-8}..10^{-6}$ с, коли $q=1.05$

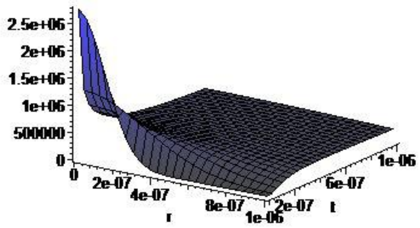

Рис. 9. Залежність $G(r;t)$ від параметра $r=10^{-8}..10^{-6}$ см, $t=10^{-8}..10^{-6}$ с, коли $q=0.95$

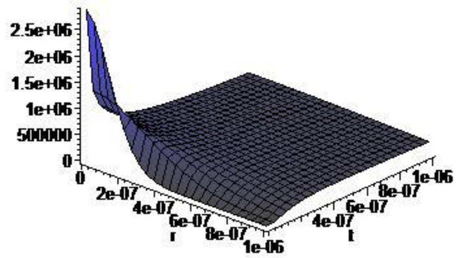

Рис. 10. Залежність $G(r;t)$ від параметра $r=10^{-8}..10^{-6}$ см, $t=10^{-8}..10^{-6}$ с, коли $q=1.05$

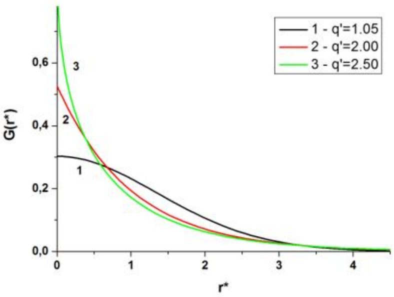

Рис. 11. Залежність фнкції $G(r^*)$ від параметра $r^*=\dfrac{r}{\sqrt{Dt}}$, коли $q'>1$

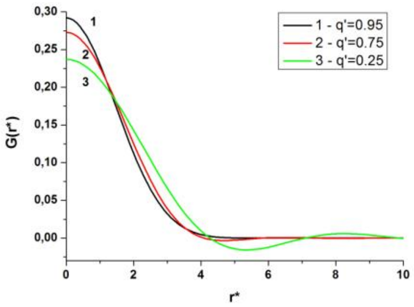

Рис. 12. Залежність фнкції $G(r^*)$ від параметра $r^*=\dfrac{r}{\sqrt{Dt}}$, коли $q'<1$

У **п’ятому розділі** подано модель опису кінетичних та гідродинамічних процесів для системи, що перебуває у нерівноважних станах, далеких від рівноваги. Виходячи із принципу максимуму ентропії Рені отримано релевантну функцію розподілу і на основі неї нерівноважну функцію розподілу частинок, як розв'язок рівняння Ліувілля. За допомогою нерівноважної функції розподілу отримано узагальнені кінетичні рівняння для нерівноважних одно- та двочастинкових функцій розподілу. Розкрито внутрішню структуру узагальнених функцій пам'яті і встановлено їх зв’язок із узагальненими коефіцієнтами дифузії та тертя у просторі координат та імпульсів, що характерно для систем далеких від рівноваги.

Виходячи із принципу максимуму ентропії Рені і методу НСО[2], коли за основні параметри скороченого опису можуть бути вибрані нерівноважні одно- та двочастинкова функції розподілу $f_1(x;t)=\langle\hat{n}_1(x)\rangle^t$, $f_2(x,x';t)=\langle\hat{n}_2(x,x')\rangle^t$ (де $\hat{n}_1(x)=\sum_{j=1}^{N}\delta(x-x_j)$, $\hat{n}_2(x,x')=\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}\delta(x-x_j)\delta(x'-x_l)$ − мікроскопічні густини числа частинок у фазовому просторі, $x=\{\vec{p},\vec{r}\}$ − імпульси та координати частинок), отримано узагальнені кінетичні рівняння:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_1(x)\rangle^t=\int dx'\Phi_{nn}^{11}(x,x';t)a(x';t)+\int dx'\int dx''\Phi_{nn}^{12}(x;x',x'';t)b(x',x'';t)+ \tag{18}$$

$$\int dx'\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nn}^{11}(x,x';t,t')a(x';t')dt'+\int dx'\int dx''\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nn}^{12}(x;x',x'';t,t')b(x',x'';t')dt',$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_2(x,x')\rangle^t=\int dx''\Phi_{nn}^{21}(x,x';x'';t)a(x'';t)+\int dx''\int dx'''\Phi_{nn}^{22}(x;x';x'',x''';t)b(x'',x''';t)+ \tag{19}$$

$$\int dx''\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nn}^{21}(x,x';x''t,t')a(x'';t')dt'+\int dx''\int dx'''\int_{-\infty}^{t}e^{\varepsilon(t'-t)}\varphi_{nn}^{22}(x;x';x'',x''';t,t')b(x'',x''';t')dt',$$

де $\Phi_{nn}^{ij}(x,x';t)=\int d\Gamma_N\hat{n}_i(x)\frac{1}{q}\psi^{-1}iL_N\hat{n}_j(x')\rho_{rel}(x^N;t),\ i,j=1,2$, $n_j=\hat{n}_1(x),\hat{n}_2(x',x'')$,

$$\varphi_{nn}^{ij}(x;x';t,t')=\int d\Gamma_N iL_N\hat{n}_i(x)T(t,t')I_n^{(j)}(x';t')\rho_{rel}(x^N;t')\ - \tag{20}$$

узагальнені кінетичні ядра переносу, $I_n^{(1)}(x;t)=\left(1-P(t)\right)\frac{1}{q}\psi^{-1}(t)iL_N\hat{n}_1(x)$, $I_n^{(2)}(x;t)=\left(1-P(t)\right)\frac{1}{q}\psi^{-1}(t)iL_N\hat{n}_2(x,x')$ − узагальнені потоки, у яких функція $\psi(t)=1-\frac{q-1}{q}\left(\int dxa(x;t)\delta\hat{n}_1(x;t)+\int dx\int dx'b(x,x';t)\delta\hat{n}_2(x,x';t)\right)$. Знайдено $\rho_{rel}(x^N;t')$ із екстему-му функціоналу ентропії Рені при фіксованих параметрах скороченого опису і збережені умови нормування $\int d\Gamma_N\rho_{rel}(x^N;t')=1$ і має наступний вигляд:

$$\rho_{rel}(t)=\frac{1}{Z_R(t)}\left(1-\frac{q-1}{q}\left\{\int dxa(x;t)\delta\hat{n}_1(x;t)+\int dx\int dx'b(x,x';t)\delta\hat{n}_2(x,x';t)\right\}\right)^{\frac{1}{q-1}}, \tag{21}$$

де $Z_R(t)=\int d\Gamma_N\left(1-\frac{q-1}{q}\left\{\int dxa(x;t)\delta\hat{n}_1(x;t)+\int dx\int dx'b(x,x';t)\delta\hat{n}_2(x,x';t)\right\}\right)^{\frac{1}{q-1}}$ − статистична сума релевантної функції розподілу, а параметри $a(x;t)$ та $b(x,x';t)$ визначаються із умов самоузгодження: $\langle\hat{n}_1(x)\rangle^t=\langle\hat{n}_1(x)\rangle^t_{rel}$, $\langle\hat{n}_2(x,x')\rangle^t=\langle\hat{n}_2(x,x')\rangle^t_{rel}$. При $q=1$ узагальнені кінетичні рівняння у статистиці Рені переходять в узагальнені кінетичні рівняння статистики Гіббса. Розкрито внутрішню структуру узагальнених функцій пам'яті, які дали можливість показати, що кінетичні рівняння є типу Фоккера-Планка, які містять кореляційні функції другого і вищих порядків за динамічними згінними: мікроскопічними густинами числа частинок, їх імпульсу та сили у просторі координат та імпульсів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне наукове завдання – розроблення та дослідження нових математичних моделей "аномальних" дифузійних процесів у просторово-неоднорідних конденсованих системах (включаючи мультишарові наноструктури), для яких суттєва просторово-часова фрактальність. При цьому отримано такі наукові та практичні результати:

1. Із застосуванням математичного апарату фрактального числення виведено узагальнене (немарковське) рівняння дифузії у дробових похідних на основі рівняння Ліувілля у дробових похідних, запропонованого Тарасовим в методі НСО. При $q=1$ узагальнене рівняння електродифузії у статистиці Рені переходить в узагальнене рівняння електродифузії статистики Гіббса у дробових похідних. У випадку нехтування ефектами пам'яті та просторовою неоднорідністю і коли параметр Рені $q=1$, отримуємо відомі рівняння дифузії у дробових похідних із сталими коефіцієнтами дифузії.

2. Вперше отримано узагальнені рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з просторово-часовою фрактальністю, які при $q=1,\ \alpha=1$ переходять у відомі рівняння дифузії.

3. Проведено математичне моделювання субдифузійного імпедансу та отримано якісне погодження із експериментальними дослідженнями для мультишарових наноструктур. Чисельне моделювання субдифузійного імпедансу на основі розробленої математичної моделі дало можливість проаналізувати нелінійну природу явищ у мультишарових наноструктурах на основі частотної залежності дійсної та уявної частин узагальненого опору.

4. Для математичного моделювання дифузійних процесів вперше отримано рівняння q-дифузії для однокомпонентної системи взаємодіючих частинок у методі НСО. Проведено числовий розрахунок просторово-часової залежності функції розсіювання та коефіцієнта q-дифузії при відповідних значеннях параметра Рені q для модельної системи. Встановлено режими суб-, супер- та нормальної дифузії. Показано, що часова поведінка коефіцієнта q-дифузії має від'ємну ділянку залежності, яка спостерігається на експерименті.

5. Вперше побудовано математичну модель для опису нелінійних кінетичних процесів переносу на основі узагальнених кінетичних рівнянь для нерівноважних одночастинкової та двочастинкової функцій розподілу частинок для класичних систем далеких від рівноваги, отриманих методом НСО Зубарєва у статистиці на основі ентропії Рені. Показано, що у структуру рівнянь входять узагальнені коефіцієнти дифузії і тертя частинок у просторі координат та імпульсів, що характерно для систем далеких від рівноваги.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділ монографії

1. Костробій П. П. Субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах: експеримент, моделювання, теорія / Костробій П. П., Токарчук М. В., Григорчак І. І., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М., Візнович О. В. // Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних

клатратах : Монографія / Григорчак І. І., Кostробій П. П., Стасюк І. В., Токарчук М. В., Величко О. В., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М. – Львів : Вид. Растр-7, 2015. – С. 276-285.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав

2. Kostrobij P. Generalized kinetic equations for dense gases and liquids in the Zubarev nonequilibrium statistical operator method and Renyi statistics / Kostrobij P., Viznovych O., Markiv B., Tokarchuk M. // Theoret. Math. Phys. – 2015. – Vol. 184, No. 1. – P. 1020-1032.
3. Kostrobij P. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // J. Math. Phys. – 2016. − Vol. 57. – P. 093301.
4. Grygorchak I. I. Modification of properties of GaSe β-cyclodexterin $FeSO_4$ clathrat by synthesis in superposed electric and light-wave fields / Grygorchak I. I., Ivashchyshyn F. O., Tokarchuk M. V., Pokladok N. T., Viznovych O. V. // J.Appl. Phys. – 2017. − Vol. 121. – P. 185501(1-6).

Статті у наукових фахових виданнях України

5. Кostробій П. П. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені / Кostробій П. П., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. // Фіз.-матем. модел. інформ. техн. – 2015. – Вип. 21, № 2. – С. 117-124.
6. Kostrobij P. P. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures / Kostrobij P. P., Grygorchak I. I., Ivaschyshyn F. O., Markovych B. M., Viznovych O. V., Tokarchuk M. V. // Math. Model. Comp. – 2015. – Vol. 2, No 2. – P. 154-159.
7. Кostробій П. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних у статистиці Рені / Кostробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. // Фіз.-матем. модел. інформ. техн. – 2016. – Вип. 23. – С. 108-118.
8. Kostrobij P. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space-time / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // Math. Model. Comp. – 2016. – Vol. 3, No 2. – P. 163-172.

Статті у наукових виданнях України

9. Kostrobij P. P. Generalized kinetic equations for dense gases and liquids far from equilibrium in Renyi statistics / Kostrobij P. P., Viznovych O. V., Markiv B. B., Tokarchuk M. V. // Актуальні проблеми математичної фізики та її застосувань. Збірник праць Інституту математики НАН України. – 2014. − Том 11, № 1. – С. 108-122.
10. Кostробій П. П., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. / Узагальнені рівняння електродифузії з просторово-часовою фрактальністю. – Львів, 2017. – 21 с. (Препринт ICMP-17-03U).

Матеріали конференцій

11. Візнович О. Узагальнені кінетичні рівняння для густих газів та рідин у статистиці Рені / Візнович О., Кostробій П., Марків Б., Токарчук М. // Proc. VI

Intern. Conf. "Physics of Disordered Systems”, October 14-16, 2013. – Lviv, 2013. – P. 15.

12. Костробій П. П. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичних системах / Костробій П. П., Григорчак І. І., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. // Науково-технічна конференція "Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент" (INTERPOR’15). Збірник матеріалів, Львів, 22-24 вересня 2015. – Львів, 2015. − С. 54-56.
13. Костробій П. П. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені / Костробій П. П., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. // Науково-технічна конференція "Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент" (INTERPOR’15). Збірник матеріалів. – Львів, 22-24 вересня 2015. – Львів, 2015. − С. 57-59.
14. Візнович О. В. Математичне моделювання аномальної дифузії / Візнович О. В. // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Science and Scientists" : Збірник матеріалів, 21-22 грудня 2015. – Дніпропетровськ : Об’єднання науковців GlobalNauka, 2015. – С. 80-83.
15. Візнович О. В. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу у мульти-шарових наноструктурах / Візнович О. В. // Inżynieria i Technologia. Osiągniecia naukowe, rozwój, propozycja na rok 2015 : Zbiór artykułów naukowych, Warszawa, 30.12.2015-03.01.2016. – Warszawa, 2016. − С. 120-122.
16. Костробій П. П. До проблем математичного моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичних системах / П. П. Костробій, Б. М. Маркович, М. В. Токарчук, О. В. Візнович // Інформатика та системні науки (ІСН-2016): матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю, м. Полтава, 10–12 березня 2016 р. – Полтава : ПУЕТ, 2016. – С. 163.
17. Костробій П. П. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних в статистиці Рені / Костробій П. П., Візнович О. В. // 16-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених із статистичної фізики та теорії конденсованої речовини / Інститут фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів, 9-10 червня 2016р. – Львів, 2016. – С. 32.
18. Kostrobij P. P. / Generalized diffusion equation in the fractional derivatives in Renyi statistics / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, M. V. Tokarchuk, O. V. Viznovych // Bogolyubov Conference on Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, May 24 - 26, 2016. – Kyiv, 2016. − P. 53.
19. Костробій П. Узагальнені рівняння електродифузії з просторово-часовою фрактальністю / Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. // Прикладні задачі та ІТ-технології :. Матеріали міжвузівського наукового семінару, присвяченого 100-річчю від дня народження професора Василя Павловича Рубаника (1917–1993) і 55-річчю кафедри прикладної математики та інформаційних технологій, Чернівці, 9–10 червня 2017. – Чернівці : Яворський С. Н., 2017. – С. 58-59.

20. Kostrobij P. P. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych, O. V. Viznovych, M. V. Tokarchuk // XIV Міжнародна конференція "Функціональні та наноструктуровані матеріали" (FNMA'2017) і VII Міжнародна конференція "Фізика невпорядкованих систем" (PDS'2017), Львів, 25-29 вересня 2017р. – Львів, 2017. − С. 86.

АНОТАЦІЇ

Візнович О. В. Математичне моделювання дифузійних процесів в рамках статистики Рені. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата техічних наук за спеціальністю 01.05.02 − математичне моделювання та обчислювальні методи, Національний університет "Львівська політехніка", Львів, 2018.

Дисертація присвячена побудові та дослідженню математичних моделей дифузійних та субдифузійних процесів частинок у просторово-неоднорідних системах на основі узагальнених рівнянь дифузії, отриманих методом нерівноважного статистичного оператора Зубарєва у рамках статистики на основі ентропії Рені. Виведено узагальнені рівняння q-дифузії та електродифузії (для носіїв заряду) у дробових похідних на основі рівняння Ліувілля у дробових похідних, запропонованого Тарасовим у методі нерівноважного статистичного оператора. Вперше отримано узагальнені рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з просторово-часовою фрактальністю. Проведено чисельне моделювання субдифузійного імпедансу на основі рівняння Кеттано у дробових похідних, що дало можливість проаналізувати нелінійну природу явищ переносу заряду в мультишарових наноструктурах на основі частотної залежності дійсної та уявної частин загальненого опору. Отримано якісне погодження із експериментальними дослідженнями для мультишарових наноструктур. Проведено числовий розрахунок просторово-часової залежності функції розсіювання та коефіцієнта q-дифузії при відповідних значеннях параметра Рені q для модельної системи із застосуванням кумулянтних розкладів. Запропоновано математичну модель опису кінетичних та гідродинамічних процесів для системи взаємодіючих частинок, що перебувають у нерівноважних станах, далеких від рівноваги, на основі узагальнених кінетичних рівнянь для нерівноважних одночастинкової та двочастинкової функцій розподілу, отриманих методом нерівноважного статистичного оператора Зубарєва для класичних систем далеких від рівноваги у статистиці Рені. Показано, що у структуру рівнянь входять узагальнені коефіцієнти дифузії і тертя частинок у просторі координат та імпульсів.

Ключові слова: математична модель, дифузійний процес, статистика Рені, коефіцієнт q-дифузії, рівняння Ліувілля, нерівноважний статистичний оператор, рівняння Кеттано, мультишарова наноструктура.

Визнович А. В. Математическое моделирование диффузионных процессов в рамках статистики Рени. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностью 01.05.02 – математическое моделлирование и вычислительные методы, Национальный университет "Львивська политэхника", Львов, 2018.

Диссертация посвячена построению и исследованию математических моделей диффузионных и субдиффузионных процессов частиц в пространственно-неоднородных системах на основании обобщенных уравнений диффузии, полученых методом неравновесного статистического оператора Зубарева в рамках статистики на основе энтропии Реньи. Выведено обобщенное уравнение q-диффузии и электродиффузии (для носителей заряда) в дробных производных на основании уравнения Лиувилля в дробных производных, предложенного Тарасовым в методе неравновесного статистического оператора. Впервые получено обобщенные уравнения электродиффузии типа Каттано для систем с пространственно-временной фрактальностью. Проведено чисельное моделирование субдиффузионного импеданса на основании уравнения Кеттано в дробных производных. Это дало возможность проанализировать нелинейную природу явлений переноса зарядов в мультислоистых наноструктурах на основе частотной зависимости действительной и мнимой частей обобщенного сопротивления. Получено качественное согласование с экспериментальными исследованиями для мультислоистых наноструктур. Проведен чисельный расчет функции рассеяния и коэффициента q-диффузии при соответствующих значениях параметра Реньи q для модельной системы с применением куммулянтных разложений. Предложена математическая модель описания кинетических и гидродинамических процессов для системы взаимодействующих частиц, что находятся в неравновесных состояниях далеких от равновесия на основании обобщенных кинетических уравнений для неравновесных одночастичной и двучастичной функций распределения, полученных методом неравновесного статистического оператора Зубарева для классических систем, далеких от равновесия в статистике Реньи. Показано, что в структуру уравнений входят обобщенные коэффициенты диффузии и трения частиц в пространстве координат и импульсов.

Ключевые слова: математическая модель, диффузионный процесс, статистика Реньи, коэффициент q-диффузии, уравнение Лиувилля, неравновесный статистической оператор, уравнение Кеттано, мультислоистая наноструктура.

Viznovych A. V. Mathematical modeling of diffusion processes within Renyi statistics. – On the rights of manuscript.

Thesis for PhD degree on technical sciences in specialty 01.05.02 – mathematical modeling and computational methods, Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to the construction and research of mathematical models of diffusion and subdiffusion processes of particles in spatially inhomogeneous systems on the basis of generalized diffusion equations obtained by the method of the non-equilibrium statistical operator Zubarev in the framework of statistics on the basis of Renyi entropy. The generalized equation (non-Markovian) of the diffusion in fractional derivatives was obtained using the NSO method. With $q=1$ the generalized equation of q-diffusion in the Renyi statistics goes into a generalized equation of the diffusion of Gibbs statistics in fractional derivatives. The generalized equations of q-diffusion and electrodifusion (for ions, electrons) in fractional derivatives have been established on the basis of the Liouville equation in fractional derivatives in the non-equilibrium statistical operator method. For the first time, generalized Kettano-type electrodiffusion equations for systems with spatial-temporal fractality have been obtained.

A numerical modelling of the sub-diffusion impedance on the basis of Kettano equation in fractional derivatives has been carried out, enabling to analyse the nonlinear nature of charge transfer phenomena in multi-layer nanostructures based on the frequency dependence of the real and imaginary parts of its generalized resistance. A qualitative coordination with the experimental studies for multi-layer nanostructures has been obtained. The analysis of the outlined Nyquist diagrams has led to a somewhat unexpected result: the increase of the frequency dispersion of the impedance hodograph, observed in the experiment, in the synthesis in an electric field with simultaneous illumination is not due to the growth of τ, as it was expected, but due to the change in the temporal fractal dimension α. This also applies to the appearance of inductive response in the high-frequency area. The increase in the frequency dispersion $Z\ (i\omega)$ under illumination, which involves photoinduced polarization in such systems, also correlates primarily with the change of α.

For mathematical modelling of diffusion processes, the *q*-diffusion equation for an one-component system of interacting particles in the non-equilibrium statistical operator method has been obtained and a numerical calculation of the spatial-temporal dependence of the scattering function and the *q*-diffusion coefficient with the corresponding values of the Renyi *q* parameter for the model system with applying cumulative decompositions has been carried out. With $q=1$ the results are obtained that correspond to the processes of normal diffusion. It is important to note that in the temporal dependence of the correlation functions, a negative area of dependence has been observed which is actively researched by other methods, in particular by the Mori projection operators' method in the Gibbs statistics.

A mathematical model for describing kinetic and hydrodynamic processes for a system of interacting particles in non-equilibrium states distant from equilibrium based on generalized kinetic equations for non-equilibrium single-particle and two-particle distribution functions obtained by Zubarev's method of a non-equilibrium statistical operator for classical systems distant from equilibrium in the Renyi statistics has been proposed. It has been shown that the structure of the equations includes generalized coefficients of diffusion and friction of particles in the space of coordinates and impulses. The internal structure of the generalized memory functions has been revealed, which made it possible to show that the kinetic equations are of Fokker-Planck type, which contain the correlation functions of the second and higher orders according to the dynamic variables: the microscopic densities of the number of particles, their impulse and power in the space of coordinates and impulses. The fourth-order memory functions according to variables allow for approximations corresponding to the ideology of the theory of interacting modes and can be used to model nonlinear processes.

Key words: mathematical model, diffusion process, Renyi statistics, *q*-diffusion coefficient, the Liouville equation, non-equilibrium statistical operator, Kettano equation, multi-layer nanostructure.

Підписано до друку 06.02.2018 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Умовн. друк. арк. 0,9. Фіз. друк. арк. 1,25
Наклад 100 прим. Зам. № 20

ТзОВ «Растр-7»
79005, м. Львів, вул. Кн. Романа, 9/1
тел./факс: (032) 235-52-05
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ЛВ №22 від 19.11.2002 р.