应用数学和力学, 第 21 卷 第 10 期(2000 年 10 月)
Applied Mathematics and Mechanics

应用数学和力学编委会编
重 庆 出 版 社 出 版

文章编号: 1000_0887(2000) 10_1033_06

分形多孔介质中的奇异扩散

王子亭

(石油大学 应用数学系, 山东 东营 257062)

(谢和平推荐)

摘要: 分形多孔介质和均质多孔介质相比具有许多特殊的性质, 它在各个不同的尺度上有相互钳套的自相似结构 孔隙分形中的粒子扩散和经典的 Fick 扩散不同, 其均方位移服从分形幂律关系 据此对孔隙分形中的粒子扩散利用随机过程的统计方法建立了奇异扩散的理论模型, 讨论了奇异扩散的非马尔可夫性质和分形性质

关 键 词: 分形; 奇异扩散; 多孔介质
中图分类号: O241 7 文献标识码: A

引 言

大量的实验数据表明许多的多孔介质系统在不同的尺度上具有不同的非均质结构, 这些非均质的结构相互关联相互嵌套, 表现出某种形式的自相似性 这种具有复杂结构的多孔介质系统在许多尺度上具有精细结构 我们把这种在多个尺度上具有自相似非均质结构的多孔介质系统称为分形多孔介质 分形多孔介质由于在在不同的尺度上表现出相似的几何结构, 因而没有特征尺度 描述非均匀介质中的输运过程的一个重要方面是研究多孔介质的等效扩散系数和介质拓扑结构之间的联系

分形几何和渗滤理论已经被用于研究多孔介质的等效介质近似 这种近似方法假设经典的传输方程成立, 用依赖于多孔介质拓扑结构的等效扩散系数代替分子扩散系数 Mohanty 和 Mo 和 Wei(1986) 应用多孔介质的渗滤模型研究了多孔介质网络的等效扩散系数 分形多孔介质的扩散和均匀介质中的扩散具有不同的规律

本文的目的就是对分形多孔介质推导扩散方程, 研究多孔介质的扩散规律 模型研究了粒子扩散和速度自相关函数之间的内在联系 本文所用的方法是以粒子 Brown 运动的 Langevin_Fokker_Plank(LFP) 描述为基础, 通过广义 Langevin 方程(GLE) 描述粒子动力学过程 广义 Langevin 方程通过摩擦核来反应粒子运动的记忆效应, 这是推导扩散方程的出发点

1 奇异扩散的速度自相关函数

在偏微分方程理论中, 粒子的扩散可通过反应_扩散方程, 对流_弥散方程来描述, 这种模

收稿日期: 1999_01_23; 修订日期: 2000_06_29
基金项目: 石油大学自然科学研究基金资助项目
作者简介: 王子亭(1956) , 男, 山东冠县人, 教授, 系主任, 博士, 主要从事应用数学和渗流力学的研究.

型是从宏观上描述扩散过程的平均性质，适用于体相流体中的粒子的扩散　粒子在多孔介质中的扩散过程要比体相中的粒子扩散复杂得多，通常的对流_扩散方程，对流_弥散方程不足以表征粒子在多孔介质中的扩散过程，特别是粒子的轨迹和粒子所构成的构型　把粒子在多孔介质中的扩散视为随机过程，进而研究样本轨迹的结构和统计性质，这就是扩散的随机过程理论的基本思想

根据非平衡统计力学的Onsage 扰动回归假设，支配宏观输运过程的规律等同于热平衡系统中相应动态变量的关联规律　对于相互作用的粒子的扩散，其扩散规律与描述密度的时间空间关联的规律相同　这个时间空间相关函数可表示为

$$C(r, t) = \quad (r, t) \quad (0, 0) \ ,$$

表示热平衡平均，(r, t) 为粒子密度，$(r, t) = \quad (r, t) - \quad ,$ 为平衡密度，假设为常数

对于弱相互相作用的稀和系统，$(r, t) \quad (0, 0)$ 和标示粒子的概率密度成比例，扩散方程可以从单个粒子随机运动的Lagrange 分析中推导出来　随机运动的运动学描述就是速度自相关函数(VACF)　对于一维情况，标准的VACF 可表示为

$$(t) = \frac{V(0)\,V(t)}{V^2}, \tag{1}$$

$V(t)$ 表示 t 时刻粒子的速度，　表示平稳系综平均　VACF 度量速度扰动的凝聚程度　在短时间内，扩散粒子和其它粒子的相互作用很弱，速度变化很小，因此 $(0) = 1$　随着时间的增加，扩散粒子和其它粒子要进行大量的随机碰撞，最终使速度和初始速度不再相关　这意味着当 t 　时，VACF 的绝对值减小到零　扩散的均方位移和VACF 的关系为

$$\frac{X^2(t)}{2\ V^2\ t} = \int_0^t (s)\,ds - t^{-1}\int_0^t s\ (s)\,ds, \tag{2}$$

对于充分大的时间 t 和

$$D = \quad V^2 \int_0 \ (s)\,ds \qquad (\text{零阶矩})$$

为正的有限数的情况下，当 VACF 的衰减速度比 t^{-2} 快时即为经典的扩散过程　如果取 $(t) = \exp(- \ t)$，则经典的扩散系数为 $D = \ V^2 /$ 　从物理的观点来看，粒子在大于 $^{-1}$ 的时间段上的位移可视为是相互独立的，粒子的移动为随机游动，属于经典的扩散过程

当VACF 对于较大的时间的衰减比 t^{-2} 慢，即对应于远程关联的情况，其扩散将表现出奇异的性质　从分形上观测到的奇异扩散其对应的经典扩散系数为零，即

$$\int_0 \ (s)\,ds = 0, \tag{3}$$

这是奇异扩散的必要条件　奇异扩散的充分条件是均方位移服从幂律关系

$$(t) \sim - a t^{-(1+ \ )}, \qquad a > 0, t \tag{4}$$

这个VACF 是负的拖尾的，因为对于充分大的时间它以很慢的速度趋于零　在二维渗滤网络中的盲蚁随机游动就对应于这种拖尾的VACF

经典扩散的VACF 服从指数衰减，而奇异扩散的VACF 具有长的拖尾特征，这是二者的本质区别　服从指数衰减的Langevin 粒子的特征松弛时间是 $^{-1}$，其粒子位移是短程相关的，时间间隔大于特征时间上的位移可视为相互独立的　对于奇异扩散，VACF 有较慢的衰减，其衰减时间为无穷，这样就对应于远程关联　奇异扩散的负的拖尾说明扩散是反持续的，即如

果粒子在当前时刻沿 x 正向移动, 则在下一步更可能向相反的方向移动　实际上, 在分形介质中, 粒子在任何方向都不可能扩散到较为显著的程度, 因为它在运动过程会遇到许多的死孔　在经典扩散中, 任何持续性和反持续性, 只能在一个具有阶为 $^{-1}$ 的短的时间尺度上表现出来

2　广义 Langevin 动力学模型

经典的 Langevin 方程(CLE) 描述布朗粒子的运动, 作用于分子上的力包括系统的耗散部分和与其它分子碰撞所对应的随机部分　这样经典的 Langevin 方程可表示为

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = - \quad V + \quad F(t)/m, \tag{5}$$

这里 V 为粒子的速度, 　为单位质量的摩擦系数, $F(t)$ 为随机力　随机力具有迅速振荡的性质, 假设具有零均值, 即 $F(t) \quad = \quad 0$, 这意味着具有零初始速度的粒子的系综平均是耗散的　假设随机力和初始速度是不相关的, 即

$$V(0)F(t) \quad = \quad 0, \qquad t > \quad 0 \tag{6}$$

且满足

$$F(t)F(0) \quad = \quad (t)$$

经典的 Langevin 方程解释了扩散的物理机理, 特别是短时间尺度扩散的本质, 它可作为推导扩散微分方程的出发点　从经典的 Langevin 方程和随机力的性质可知

$$^{\mathrm{CLE}}(t) = \exp(- \quad t)$$

这种负指数衰减的相关函数和分形上的 VACF 的拖尾性质不一致, 它不能描述分形上的分形扩散

将经典的 Langevin 方程进行推广得到广义 Langevin(GLE) 方程, 其粒子的动力学方程可表示为

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} &= \quad V, \\ \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} &= - \int_0^t \quad (t - s)V(s)\mathrm{d}s + \quad F(t)/m \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(t) 反映粒子对过去速度的记忆的程度, 称为记忆函数, 它反应扩散粒子的非 Markov 性质　对于热平衡系统中的有龄粒子(aged particle), 速度扰动是平稳的, 这隐含

$$(t) = \frac{F(0)F(t)}{m^2 \quad V^2}, \tag{8}$$

这个关系反应了扰动力相关函数和记忆核之间的关系, 称为扰动耗散定理, 它为扩散过程提供了严格的统计力学基础

应用 Laplace 变换求解方程:

$$V(t) = \quad V(0) \quad (t) + m^{-1} \int_0^t \quad (t - s)F(s)\mathrm{d}s, \tag{9}$$

$$X(t) = X(0) + \quad V(0) \quad (t) + m^{-1} \int_0^t \quad (t - s)F(s)\mathrm{d}s, \tag{10}$$

这里 (t) 是位移　初始速度相关函数(DIVCF)

$$(t) = \frac{V(0)(X(t) - X(0))}{V^2} \tag{11}$$

从广义 Langevin 方程和随机力的性质可知

$$\left.\begin{aligned} (t) &= - {}_0^t (t-s)\ (s)\,\mathrm{d}s, \qquad X(0) = 1, \\ (t) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

这样, 粒子的扩散问题转化为记忆函数 (t) 的确定问题, 它反映扩散粒子和系统介质的相互作用 例如, 假设幂律记忆核

$$(t) = {}_0 t^{-(1-\ )},$$

则可得到

$$(t) \sim - \frac{\sin}{{}_0} t^{-(1+\ )}, \qquad (r \qquad) \tag{13}$$

VACF 的负的拖尾隐含运动的反持续性 对于大的时间, DIVCF 也以幂律的速度衰减, 这表明扩散的特征时间为无限, 这和经典的扩散不同, 随机游动的粒子将永远记忆它的初始速度 GLE 可作为推导扩散微分方程的出发点

3 有龄扩散方程

设粒子的分布密度为 $p(r, t)$ 且是连续可微的, 以下推导概率密度函数 $p(r, t)$ 的发展方程 当速度相关函数的特征时间为有限时, 粒子在大于特征时间的时间段上的位移可视为独立的 总的位移是这样一些独立变量之和, 由中心极限定理可知它服从高斯分布 对于奇异扩散, 速度扰动的关联时间是无限的, 即远程相关的, 中心极限不再成立 换言之, 奇异扩散粒子的位移概率分布对于大的时间也不是高斯分布 奇异扩散的这种非马尔可夫性质使扩散过程具有更复杂的的性质 假设随机力服从高斯分布, 这意味着速度和位移是联合高斯随机过程, 可由相关矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 完全刻划 相关矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 的元素可表示为

$$\left.\begin{aligned} Q_{11} &= (V - V(0)\ )^2 = V^2\ (1 - {}^2(t)), \\ Q_{12} &= Q_{21} = (V - V(0)\ )(X - X(0) - V(0)\ ) = V^2\ (1 - \ ), \\ Q_{22} &= (X - X(0) - V(0)\ )^2 = V^2 \left(2 {}_0^t (s)\,\mathrm{d}s - {}^2(t)\right) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

定义 $Y_1 = V - V(0)$ 、$Y_2 = X - X(0) - V(0)$, 则 Y_1、Y_2 的概率密度函数为

$$p(y_1, y_2, t) = {}^{-1} \mid \det\boldsymbol{Q} \mid^{-1/2} \exp(- \boldsymbol{y}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{Q}^{-1} \boldsymbol{y}) \tag{15}$$

应用概率密度函数方法可证这个概率密度 $p(x, v, t)$ 满足

$$\frac{p}{t} + v \frac{p}{x} = (t) \frac{}{v}\left(v + V^2 \frac{}{v}\right) p + V^2 (t) \frac{{}^2 p}{x\ v}, \tag{16}$$

其中

$$(t) = \ / \ , \qquad (t) = \ - 1 +$$

这个方程类似于经典的 Fokker_Planck 方程(FPE) 马尔可夫扩散对应的记忆核为

$$m\ (t) = (t),$$

相对应的有

$$(t) = \exp\left(- \frac{t}{m}\right), \qquad (t) = \frac{}{m}\left(1 - \exp\left(- \frac{t}{m}\right)\right) \tag{17}$$

由此可得到 $= 0$, $(t) = \ /m$, 相对应的方程即为经典的 FPE

$$\frac{p}{t} + v \frac{p}{x} = \frac{}{m} \frac{}{v}\left(v + \frac{KT}{m} \frac{}{v}\right) p \tag{18}$$

以下考虑粒子位置的分布, 其密度函数为

$$F(x,t) = \quad p(x,v,t)\,\mathrm{d}v \tag{19}$$

可以证明这个分布函数满足方程

$$\frac{F}{t} = \quad V^2 \quad (1- \quad) \frac{^2F}{x^2} - \quad V(0) \quad \frac{F}{x} \tag{20}$$

以上表示了扩散粒子系综的扩散特征, 最后一项描述初始速度记忆的影响 对于经典的 Langevin 方程, 我们有

$$(t) \quad 0, \quad (t) \quad C, \quad t \tag{21}$$

对于这种情况, 分布函数对应的方程变为

$$\frac{F}{t} = \quad V^2 \quad (1- \quad) \frac{^2F}{x^2} \tag{22}$$

这个方程就是非马尔可夫扩散的广义 Fick 第二定律, 考虑长时间极限则得到渐近扩散方程

$$\frac{F}{t} = \quad V^2 \quad (t) \frac{^2F}{x^2} \tag{23}$$

对于奇异扩散可得到

$$(t) \quad Dt^{-}, \quad t \quad , \tag{24}$$

相应的方程变为

$$\frac{F}{t} = \quad V^2 \; Dt^{-} \quad \frac{^2F}{x^2}, \tag{25}$$

这与经典的扩散方程形式一样, 不同的就是扩散常数变为时间依赖的 对于初始条件 $F(x, 0) = \quad (x)$, 作变量替换 $u = \quad t^{1-}$, 方程变为

$$\frac{F}{u} = \frac{V^2}{1-} \frac{^2F}{x^2}, \tag{26}$$

得到相应的解为

$$F(x,t) = \left(4 \quad \frac{D \quad V^2}{1-}\right)^{-1/2} \exp\left(- \frac{(1- \quad)x^2}{4 \quad D \quad V^2 \quad t^{1-}}\right) \tag{27}$$

这样我们得到大时间尺度上的扩散是奇异的, 且有

$$X^2(t) \quad t^{1-} \tag{28}$$

这样对于服从高斯分布的随机力, 得到了描述高斯奇异扩散过程的微分方程, 这个过程称为分数分布朗运动

4 宏观扩散方程

奇异扩散渐近方程(25)的显著的特点就是时间依赖的扩散系数 $V^2 = Dt^{-}$, 这个时间依赖性限制了这一理论仅适用于示踪粒子在自由空间上的扩散过程 对于其它的情况则会遇到困难 不同时间进入扩散介质的粒子有不同的扩散性, 要确定粒子的扩散性就必须知道粒子在介质中游动的时间, 即粒子的年龄

这种年龄依赖的扩散是由于传输介质描述的粗视化所引起的 考虑多孔网络上的溶质粒子传输的一维描述, 在考虑粒子从一端到另一端的传输, 仅有连接两个边界的孔隙才能有效地传输粒子, 从脊骨分出来的孔隙形成死端不能传输粒子 这种堵塞的端可视为圈闭 在自相似随机介质中存在不同尺度上的圈闭, 小的圈闭个数远大于大的圈闭 粒子进入介质之后开始经历的主要是小尺度的圈闭, 随着时间的增加粒子将经历越来越大的圈闭, 粒子从脊骨中逃离的困难越来越大, 这样减小了粒子沿 x 方向的运动 在介质的粗视化描述中粒子的位

置不能反应圈闭的本质, 年龄依赖的扩散表征粒子在运动中所经历的圈闭的本质　这样描述一个粒子的坐标是他的位置和年龄, 系统的状态由双变量密度函数 $c(x, \quad, t)$ 来表示, 它表示在时间 t 位置 x 年龄　的粒子的密度　双变量密度满足守衡方程

$$\frac{c(x, \quad, t)}{t} + \frac{c(x, \quad, t)}{} = D(\quad) \frac{{}^2 c(x, \quad, t)}{x^2} \tag{29}$$

方程的边界条件要反应介质的几何特征和介质与环境的相互作用, 这样的定解问题完全描述了孔隙分形中的扩散　试验所测定的浓度 $C(x, t)$ 可表示为

$$C(x, t) = {}_0\, c(x, \quad, t)\mathrm{d} \tag{30}$$

[参 考 文 献]

[1] Cushman J H. Dynamics of Fluids in Hierachical Porous Media[M]. New York: Academic Press, 1990.

[2] Bert Ksendal. Stochastic Differential Equations[M]. New York: Springer_Verlag World Publishing Corp, 1989.

[3] Ioannis Karatzas, Steven E. Shreve Brownian Motion and Stochastic Calculus[M]. New York: Springer_Verlag World Publishing Corp, 1988.

Anomalous Diffusion in Fractal Porous Medium

WANG Zi_ting

(Department of Applied Mathematics, University of Petroleum, Dongying, Shandong 257062, P R China)

Abstract: Fractal media has many characteristics different from those of homogeneous media, it has a correlated self_similar structure. The particle diffusion in pore fractal is different from Fick s diffusion, and its mean_squared displacement follows fractal scaling law. The model of particle diffusion in pore fractal by means of the statistics method of stochastic process is structured and some fractal characteristics and non_Markov property are proved.

Key words: fractal; anomalous diffusion; porous media