



Jak dyfuzja anomalna stała się normalna

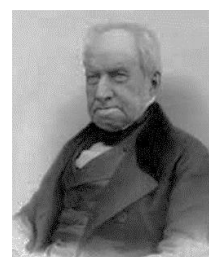
Bartłomiej Dybiec

Instytut Fizyki UJ

Dyfuzja jest procesem samoistnego przemieszczania się cząsteczek na skutek zderzeń z innymi cząsteczkami. Zderzenia te mogą zachodzić zarówno pomiędzy dyfundującymi cząsteczkami jak i cząsteczkami ośrodka, w którym odbywa się dyfuzja. Makroskopowo dyfuzja prowadzi do wyrównywania stężeń dyfundujących cząsteczek w układzie. Typowym doświadczeniem demonstrującym makroskopową dyfuzję jest umieszczenie w szklance wody kropli atramentu. Wraz z upływem czasu stężenie atramentu wyrównuje się, a woda w całej swojej objętości zostaje zabarwiona. Metody eksperymentalne pozwalają nie tylko na obserwację makroskopowej dyfuzji, ale także na obserwacje i śledzenie ruchu pojedynczych cząsteczek, wywołanego licznymi, nieregularnymi zderzeniami z cząsteczkami otoczenia.

Stwierdzenie, że dyfuzja jest wywołana licznymi, chaotycznymi zderzeniami między cząsteczkami cieczy lub gazu wydaje się obecnie oczywiste ze względu na niekwestionowaną atomistyczną budowę materii. Jednak nie zawsze tak było. W 1785 roku holenderski fizjolog, biolog i chemik Jan Ingenhousz opisał nieregularny ruch pyłu węglowego na powierzchni alkoholu. Podobnych stwierdzeń dokonał szkocki botanik Robert Brown w roku 1827, obserwując ruch zawieszony pyłków roślinnych oraz cząsteczek nieorganicznych w wodzie. Jego obserwacje wykluczyły organiczną przyczynę ruchu, ale ani Ingenhousz, ani Brown, nie podali wytłumaczenia chaotycznych, nieregularnych przemieszczeń obserwowanych cząsteczek. Na wytłumaczenie ruchów Browna trzeba było poczekać do początku XX wieku. Od tamtego czasu, ze względu na rozwój metod eksperymentalnych oraz teoretycznych, obraz dyfuzji jak i jej zrozumienie uległo licznym zmianom.

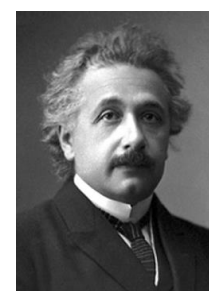
Wytłumaczenie ruchów Browna zostało niezależnie podane przez Alberta Einsteina (1905) i Mariana Smoluchowskiego (1906), którym udało się nie tylko stworzyć teorię ruchów Browna, ale także powiązać współczynnik dyfuzji ze znanymi wielkościami (relacja Smoluchowskiego-Ein-



Robert Brown
(1773–1858)



Marian Smoluchowski
(1872–1917)



Albert Einstein
(1879–1955)

steina). Podobny związek wyprowadził także William Sutherland w 1904 roku. W tym kontekście należy także wymienić francuskiego matematyka Louisa Bacheliera, który w swojej rozprawie doktorskiej z 1900 roku wykorzystał teorię procesów stochastycznych (ruchów Browna) do opisu cen na giełdzie.

Liczne zderzenia dyfundujących cząsteczek prowadzą do rozplywania się cząstek umieszczonych początkowo w jednym punkcie. Makroskopowo ewolucję gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstek opisuje równanie dyfuzji

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = K_1 \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

którego rozwiązaniem jest

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_1 t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4K_1 t}\right], \quad (2)$$

dla którego

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)dx = 0 \quad (3)$$

oraz

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x,t)dx = 2K_1 t. \quad (4)$$

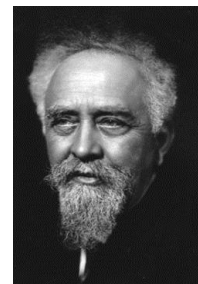
$P(x,t)$ jest rozkładem normalnym $N(\mu, \sigma^2)$ ze średnią $\mu = 0$ oraz wariancją $\sigma^2 = 2K_1 t$. Natomiast związek fluktuacyjno-dyssypacyjny (relacja Smoluchowskiego-Einsteina)

$$K_1 = k_B \frac{T}{m\eta} = \frac{R}{N_A} \frac{T}{m\eta}$$

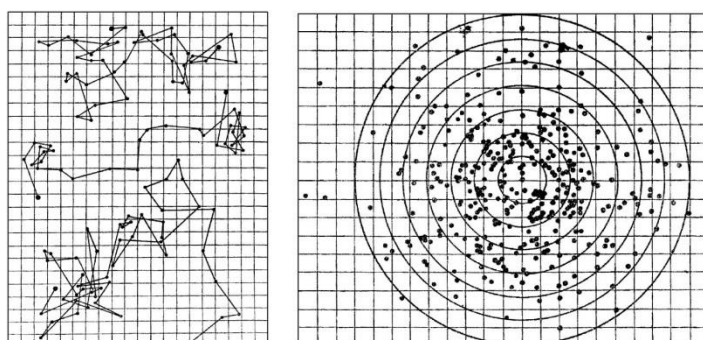
wiąże z sobą współczynnik dyfuzji K_1 (miara fluktuacji) ze znanymi i wyznaczonymi wielkościami: T – temperatura, m – masa cząsteczki, k_B – stała Boltzmanna oraz η – lepkość (dyssypacja). Stała Boltzmanna jest równa $k_B = \frac{R}{N_A}$, gdzie R jest stałą gazową, a N_A liczbą Avogadra.

Teoria rozwinięta przez Einsteina i Smoluchowskiego może zostać wykorzystana do wyznaczenia liczby Avogadra. Współczynnik dyfuzji K_1 można wyznaczyć mierząc wariancję przemieszczenia wielu dyfundujących cząsteczek. Dzięki znajomości związku fluktuacyjno-dyssypacyjnego znalezione przez Smoluchowskiego, Einsteina i Sutherlanda oraz znajomości pozostałych wielkości występujących w tym związku, francuski fizyk Jean-Baptiste Perrin w 1908 roku wyznaczył liczbę Avogadra. Rysunek 1 pokazuje trzy przykładowe trajektorie drobin kitu zarejestrowane przez Perrina wraz z wykresem, na

podstawie którego wyznaczono gęstość prawdopodobieństwa $P(\vec{r}, t)$ oraz $\langle \vec{r}^2 \rangle$, a następnie liczbę Avogadra. Doświadczenia te były początkiem całej serii eksperymentów prowadzących do coraz dokładniejszego wyznaczenia tejże stałej. W 1926 roku Jean-Baptiste Perrin został uhonorowany Nagrodą Nobla z fizyki „za prace dotyczące nieciągłej budowy materii, a szczególnie za odkrycie równowagi w procesach osadzania”.



Jean-Baptiste Perrin
(1870–1942)



Rys. 1. Trajektorie ruchów Browna obserwowane przez Perrina za: J. Perrin, Ann. chim. et d. phys. VIII 18, 5 (1909). Łamana łączy zarejestrowane położenia drobin kitu

Liczbę Avogadra można wyznaczyć nie tylko na podstawie obserwacji położenia wielu cząsteczek, ale także na podstawie pojedynczej długiej obserwacji (trajektorii). Tego typu doświadczenia zostały wykonane między innymi przez Ivara Nordlunda (1913) oraz Eugene Kapplera (1931). Podobnie jak poprzednio, taki pomiar opiera się na teorii Smoluchowskiego, Einsteina oraz na hipotezie ergodycznej, która pozwala na zamianę średnich po zespole na średnie po czasie

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \overline{\mathcal{O}}_t, \quad (6)$$

gdzie

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int P(\mathcal{O}) \mathcal{O} d\mathcal{O} \quad (7)$$

oraz

$$\overline{\mathcal{O}}_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{O}(t) dt. \quad (8)$$

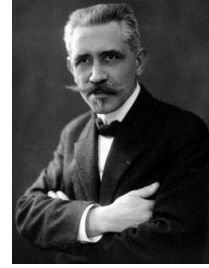
Dla średniego przemieszczenia kwadratowego hipoteza ergodyczna prowadzi do następującego związku

$$\langle x^2(t) \rangle = \overline{\delta^2(t, T)}, \quad (9)$$

gdzie

$$\overline{\delta^2(t, T)} = \frac{1}{T-t} \int_0^{T-t} [x(t'+t) - x(t')]^2 dt'. \quad (10)$$

Efektywny opis układów stochastycznych zawdzięczamy francuskiemu fizykowi Paulowi Langevinowi. Jest on twórcą dynamiki stochastycznej opartej na stochastycznym równaniu różniczkowym (obecnie nazywanym równaniem Langevina). Langevin założył, że skomplikowane, nie w pełni znane oddziaływania badanej cząstki z otoczeniem może zostać przybliżone przez szum, czyli proces stochastyczny o określonych własnościach. W najprostszej, przetłumionej formie równanie Langevina przyjmuje postać



Paul Langevin
(1872–1946)

$$\frac{dx(t)}{dt} = \xi(t), \quad (11)$$

gdzie $x(t)$ jest położeniem cząstki Brownowskiej, a $\xi(t)$ jest białym szumem gaussowskim, dla którego

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (12)$$

oraz

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2K_1 \delta(t-t'). \quad (13)$$

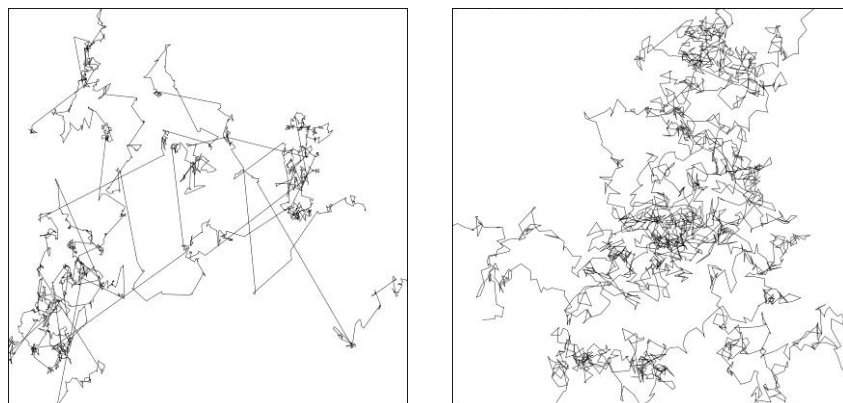
Z powyższego równania Langevina automatycznie wynika

$$\langle x^2(t) \rangle = 2K_1 t. \quad (14)$$

Proces $x(t)$ jest tak zwanym procesem Wienera (ruchem Browna). Ewolucja gęstości prawdopodobieństwa zmiennej x opisana jest przez równanie dyfuzji (1).

Dyfuzja jednak nie zawsze musi być taka sama i nie zawsze przebiega tak samo, a obserwowane różnice nie sprowadzają się tylko i wyłącznie do różnych wartości współczynnika dyfuzji K_1 . Rysunek 2 pokazuje dwie dwuwymiarowe trajektorie, które posiadają różne własności. Dlatego pojawia się naturalne pytanie: jak można zdefiniować, rozróżnić i scharakteryzować różne rodzaje dyfuzji? W przedstawionych dotychczas modelach wariancja (średnie przemieszczenie kwadratowe) rośnie liniowo w czasie

$$\langle x^2(t) \rangle = 2K_1 t. \quad (15)$$



Rys. 2. Dwuwymiarowe trajektorie odpowiadające dyfuzji anomalnej (lewa kolumna) i normalnej (prawa kolumna)

Jednak nie zawsze tak musi być. Już w 1926 roku Levis Fry Richardson badał dyfuzję w przepływie turbulentnym, dla której zaobserwował nieliniowy wzrost średniego przemieszczenia kwadratowego

$$\langle x^2(t) \rangle \propto t^3. \quad (16)$$

Zwykle to właśnie średnie przemieszczenie kwadratowe jest używane do określenia rodzaju dyfuzji

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle \propto t^\delta \quad (17)$$

a o rodzaju dyfuzji decyduje wartość wykładnika δ . Według uproszczonego podziału $\delta = 1$ odpowiada dyfuzji normalnej, która była badana między innymi przez Smoluchowskiego i Einsteina. Odstępstwa wykładnika δ od jedności wskazują zwykle na dyfuzję anomalną: $\delta < 1$ odpowiada subdyfuzji, a $\delta > 1$ superdyfuzji. Układy anomalne nie są opisane zwykłym równaniem dyfuzji (1).

Mikroskopowy obraz dyfuzji polegający na licznych zderzeniach badanej cząsteczki z cząsteczkami otoczenia znajduje swoje odzwierciedlenie w równaniu Langevina i teorii procesów stochastycznych. Z matematycznego punktu widzenia dyfuzja normalna jest naturalną konsekwencją centralnego twierdzenia granicznego, które głosi, że suma wielu niezależnych zmiennych losowych (scharakteryzowanych skończoną wariancją) pochodzących z takiego samego rozkładu prawdopodobieństwa jest zbieżna do rozkładu normalnego. Dla dyfundującej cząsteczki sumowanymi przyczynkami są jej losowe przemieszczenia, które w pierwszym przybliżeniu można potraktować jako ograniczone i niezależne. Dlatego gęstość prawdopodobieństwa dyfundującej cząsteczki jest opisana rozkładem Gaussa.

Centralne twierdzenie graniczne wymaga, aby sumowane przyczynki były „ograniczone” (posiadały skończoną wariancję) i niezależne. Osłabienie założeń centralnego twierdzenia granicznego na ogół będzie prowadziło do dyfuzji anomalnej. Proste możliwe modyfikacje zakładają losowanie długości skoków z rozkładów ciężkoogonowych. Założenie, że skoki nie są niezależne lub że odbywają się one w sposób nieregularny, tzn. w taki, że średni czas oczekiwania na kolejny skok nie jest dobrze określony. Dane eksperymentalne pokazują, że istotnie mamy do czynienia z tego typu odstępstwami od dyfuzji normalnej i że są one bardzo częste.

W układach silnie nierównowagowych często obserwuje się fluktuacje bardziej ogólne niż gaussowskie. Przykładem zjawisk, w których obserwuje się fluktuacje o asymptocie typu prawa potęgowego, są efekty dynamiczne w plazmie, dyfuzja w układach koloidalnych, relaksacja dielektryczna w ośrodkach anizotropowych, transport ładunkowy i energetyczny w konformacyjnie zmiennych biopolimerach, dyfuzja w sieciach optycznych oraz efektywne strategie poszukiwawcze. Układy tego typu nadal mogą być opisane za pomocą odpowiedniego równania Langevina, w którym zamiast białego szumu gaussowskiego występuje biały szum α -stabilny, który jest naturalnym uogólnieniem białego szumu gaussowskiego. Zasadnicza zmiana zachodzi jednak na poziomie równania dyfuzji. Ewolucja gęstości prawdopodobieństwa jest opisana ułamkowym równaniem Smoluchowskiego-Fokkera-Plancka ($0 < \alpha < 2$)

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [V'(x)P(x,t)] + K_\alpha \frac{\partial^\alpha P(x,t)}{\partial |x|^\alpha}, \quad (18)$$

$V(x)$ jest zewnętrznym potencjałem; α jest wykładnikiem charakteryzującym asymptotę fluktuacji, która jest typu $|x|^{-(\alpha+1)}$. Pochodna ułamkowa (Riesz-Weila) funkcji $f(x)$ jest zdefiniowana poprzez swoją transformatę Fouriera $\hat{f}(k)$

$$\frac{\partial^\alpha}{\partial |x|^\alpha} f(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} |k|^\alpha \hat{f}(k), \quad (19)$$

(W granicy $\alpha = 2$ (oraz dla $\alpha > 2$) ułamkowa pochodna odtwarza drugą pochodną cząstkową.

W układach z pułapkami lub z zatłoczeniem również czasy oczekiwania na kolejny skok mogą pochodzić z rozkładów ciężkoogonowych. Obecność pułapek o różnej głębokości prowadzi do uwięzienia dyfundującej cząsteczki, co jest szczególnie dobrze widoczne w żywych komórkach, wypełnionych licznymi organellami. Dlatego często obserwowany jest potęgowy rozkład czasów oczekiwania na kolejny skok

$$P(\tau) \propto \tau^{-(\nu+1)}. \quad (20)$$

Dla rozkładu prawdopodobieństwa o asymptotyce prawa potęgowego z $\nu < 1$ średni czas oczekiwania na kolejny skok jest nieskończony, co prowadzi do spowolnienia dyfuzji (subdyfuzji), a także łamania ergodyczności.

Obecność przeszkód może modyfikować zarówno własności czasowe (uwięzienia, pułapkowanie dyfundującej cząsteczki), jak i przestrzenne (obcięcie długich skoków) dyfuzji, w efekcie czego geometria układu może prowadzić do niemarkowskości (uwięzienia) oraz na powrót do gaussowskości (obcięcie długich skoków).

W przypadku błędzeń przypadkowych z czasem ciągłym najbardziej ogólna sytuacja występuje, gdy zarówno długości skoków, jak i czasy oczekiwania na kolejny skok pochodzą z rozkładów ciężkoogonowych. Zakładając, że długości skoków Δx losowane są z rozkładu o asymptotyce ($0 < \alpha < 2$)

$$P(\Delta x) \propto |\Delta x|^{-(1+\alpha)}, \quad (21)$$

a czasy oczekiwania τ mają asymptotę ($0 < \nu < 1$)

$$P(\tau) \propto \tau^{-(1+\nu)} \quad (22)$$

to ewolucja gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w okolicach x w czasie t jest opisana przez podwójnie ułamkowe równanie Smoluchowskiego-Fokkera-Plancka

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = {}_0D_t^{1-\nu} \left[\frac{\partial}{\partial x} V'(x) + K_\alpha \frac{\partial^\alpha}{\partial |x|^\alpha} \right] P(x,t). \quad (23)$$

Anomalie czasowe są odpowiedzialne za pojawienie się czasowej pochodnej ułamkowej Riemanna-Liouville'a zdefiniowanej równaniem (18)

$${}_0D_t^{1-\nu} f(x,t) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{f(x,t')}{(t-t')^{1-\nu}}. \quad (24)$$

Długie skoki odpowiadają za pojawienie się przestrzennej pochodnej Riesz-Weila

$$F \left[\frac{\partial^\alpha}{\partial |x|^\alpha} f(x) \right] = -|k|^\alpha \hat{f}(x). \quad (25)$$

Dla błędzeń przypadkowych z czasem ciągłym dla $\nu \geq 1$ średni czas oczekiwania na kolejny skok jest dobrze określony, a dla $\alpha \geq 2$ wariancja długości skoku także jest skończona. W takiej sytuacji błędzenia przypadkowe z czasem ciągłym są opisane przez standardowe równanie dyfuzji w zewnętrznym potencjale



Andrei Markov
(1856–1922)

$V(x)$. $\nu < 1$ odpowiada dyfuzji niemarkowskiej, a $\alpha < 2$ tak zwanym lotem Lévy'ego.

Układy opisane równaniem (23) wykazują anomalne skalowanie średniego przemieszczenia kwadratowego oraz dla $\nu < 1$ są nieergodyczne, czyli nie jest spełniona dla nich hipoteza ergodyczna (9). Występuje w nich słabe łamanie ergodyczności. Współzawodnictwo między długimi czasami oczekiwania na kolejny skok a długimi skokami może prowadzić do dyfuzji paradoksalnej, czyli takiej dyfuzji anomalnej, dla której średnie przemieszczenie kwadratowe skaluje się jak dla dyfuzji normalnej. Dzieje się tak dlatego, że długie czasy oczekiwania na kolejny skok mogą zostać skompensowane długimi skokami. Taka hipotetyczna możliwość wskazuje, że rozróżnienie rodzaju dyfuzji tylko i wyłącznie na podstawie średniego przemieszczenia kwadratowego w pewnych bardzo specjalnych sytuacjach może być nierozstrzygujące.

Liczne obserwacje doświadczalne, wykorzystujące metody śledzenia pojedynczych cząsteczek, pokazują, że powszechną, czyli normalną, jest dyfuzja anomalna. Dyfuzję normalną należy traktować jako dobrze zrozumiany model, będący pierwszym przybliżeniem dla bardziej ogólnych i skomplikowanych sytuacji, do opisu których konieczny jest bardziej zaawansowany opis matematyczny niż cząstkowe równania różniczkowe. Badanie doświadczalne oraz teoretyczne układów prowadzących do dyfuzji anomalnej jest bardzo intensywnie rozwijanym obszarem badań. Świadczą o tym liczne publikacje oraz konferencje poświęcone tym zagadnieniom. Podczas tegorocznego XLIII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Fizycznego (Kielce, 6–11 września 2015) jedna z sesji specjalistycznych zostanie poświęcona procesom dyfuzji normalnej i anomalnej.

Metody matematyczne rozwinięte i zastosowane do badania dyfuzji mogą być używane i do innych zagadnień. Tematyka badań zapoczątkowana przez Bacheliera dała początek matematyce finansowej, a później i ekonofizyce. Rozwinięte na ich potrzeby metody, w tym teoria procesów stochastycznych, znalazły liczne zastosowania. Z powodzeniem stosuje się je między innymi do badania dyfuzji oraz zjawisk indukowanych szumami, czyli zjawisk, które mają miejsce dzięki obecności szumu. Obecność szumów w układach fizycznych jest nie tylko niepożądana, ale prowadzi do szeregu zjawisk demonstrujących konstruktywną rolę fluktuacji w układach dynamicznych. Przykładem takich zjawisk są między innymi rezonans stochastyczny, aktywacja rezonansowa oraz efekt zapadkowy, które także mogą być badane w obszarze dyfuzji anomalnej.

Serdecznie dziękuję Pani Profesor Ewie Gudowskiej-Nowak za zainteresowanie mnie zagadnieniami transportu anomalnego oraz liczne cenne sugestie podczas wieloletniej współpracy naukowej.

Literatura

- [1] N.G. van Kampen, *Procesy stochastyczne w fizyce i chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1990.
- [2] H. Risken, *The Fokker-Planck equation. Methods of solution and application*, Springer Verlag, Berlin 1984.
- [3] C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and natural sciences*, Springer Verlag, Berlin 2009.
- [4] A. Janicki, A. Izydorczyk, *Komputerowe metody w modelowaniu stochastycznym*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2001.
- [5] G. Samorodnitsky, M.S. Taqqu, *Stable non-Gaussian random processes: Stochastic models with infinite variance*, Chapman and Hall, New York 1994.
- [6] P.Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [7] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 223 (1998).
- [8] R. Metzler, J. Klafter, *Phys. Rep.* **339**, 1 (2000).
- [9] P. Reimann, *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
- [10] R. Metzler, J. Klafter, *J. Phys. A: Math. Gen.* **37**, R161 (2004).
- [11] R. Metzler, J.-H. Jeon, A.G. Cherstvy, E. Barkai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 24128 (2014).
- [12] B. Dybiec, E. Gudowska-Nowak, *Chaos* **20**, 043129 (2010).
- [13] B. Dybiec, E. Gudowska-Nowak, *Phys. Rev. E* **80**, 061122 (2009).
- [14] B. Dybiec, E. Gudowska-Nowak, *J. Stat. Mech.* P05004 (2009).