

## ZASTOSOWANIE MODELU BŁĄDZENIA LOSOWEGO CZĄSTECZKI DO OPISU PROCESÓW SUBDYFUZJI-REAKCJI

TADEUSZ KOSZTOŁOWICZ

**STRESZCZENIE.** W niniejszej pracy zostanie zaprezentowany nowy model procesu subdyfuzji, który zachodzi w jednowymiarowym układzie zawierającym przeszkody w postaci częściowo przepuszczalnych membran, w układzie tym mogą występować reakcje powodujące zanikanie dyfundujących cząsteczek. Reakcje mogą być tutaj typowymi reakcjami chemicznymi, mogą także oznaczać procesy biologiczne polegające na śmierci poruszających się losowo osobników w wyniku kontaktu z toksycznym otoczeniem. Model ten oparty jest na równaniach różnicowych opisujących ruch cząsteczki w układzie membranowym, w którym położenia i czas są zmiennymi dyskretnymi. Po wyznaczeniu funkcji generującej dla tych równań przechodzimy do zmiennych ciągłych przy pomocy procedury opisanej w niniejszej pracy. Możliwość zaniku cząsteczki w wyniku reakcji jest uwzględniona w gęstości prawdopodobieństwa czasu oczekiwania cząsteczki na kolejny przeskok.

### 1. WSTĘP

Rozpatrzmy procesy błędzenia losowego obiektów (cząsteczek) w jednowymiarowym układzie subdyfuzyjnym, w którym może nastąpić zanikanie dyfundujących obiektów (zanikanie to będzie dalej nazywane reakcją) zgodnie z regułą  $A + B \rightarrow B$ , gdzie  $A$  jest dyfundującą cząsteczką,  $B$  jest statycznym punktem (lub inną cząsteczką) powodującym absorpcję cząsteczki  $A$ . Po spotkaniu cząsteczki  $A$  z  $B$  cząsteczka  $A$  może z pewnym prawdopodobieństwem „zniknąć” z układu. Zgodnie z przyjętym schematem reakcji prawdopodobieństwo reakcji dla wielu cząsteczek  $A$  poruszających się niezależnie od siebie nie zmienia się w czasie. Zaprezentowany model może znaleźć swe zastosowanie w opisie niektórych procesów spowalniających rozprzestrzenianie się epidemii, np. gdy chore dzikie zwierzęta, poruszając się losowo, mogą z pewnym prawdopodobieństwem napotkać substancję będącą dla nich trucizną, po spożyciu której może nastąpić śmierć zwierzęcia. Sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana do opisu matematycznego gdy w układzie pojawiają się różnego rodzaju przeszkody naturalne lub sztuczne, które mogą być przez zwierzęta pokonane z pewnym prawdopodobieństwem. Innym przykładem subdyfuzji z reakcjami chemicznymi w układzie, w którym mogą występować bariery dla dyfundujących cząsteczek, jest

rozwój próchnicy w szklawie zęba. Cząsteczki kwasów organicznych mogą przeniknąć do szkliwa i w nim reagować z hydroksyapatytem powodując ubytek minerału. Wiele innych procesów subdyfuzji–reakcji jest zaprezentowanych w spisie literatury umieszczonym w pracach [1, 2].

Subdyfuzja jest procesem przypadkowego rozprzestrzeniania się cząsteczek, który zachodzi w ośrodku o złożonej strukturze, takim jak żel lub ośrodek porowaty. Ruch cząsteczki w takim ośrodku jest na tyle utrudniony, że przeskoki losowe cząsteczki występują bardzo rzadko. Średni czas oczekiwania na kolejny przeskok cząsteczki jest nieskończony, podczas gdy dla dyfuzji normalnej czas ten przyjmuje skończoną wartość.

Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie modelu subdyfuzji–reakcji zachodzącej w układzie zawierającym cienką membranę. Metoda ta pozwoli na wyznaczenie gęstości rozkładu prawdopodobieństwa  $P(x, t; x_0)$  (funkcji Greena) znalezienia cząsteczki w punkcie  $x$  po czasie  $t$ ,  $x_0$  jest położeniem cząsteczki w chwili początkowej  $t = 0$ . Model ten oparty jest na równaniach różnicowych opisujących błądzenie losowe cząsteczki w układzie, w którym zmienna przestrzenna  $m$  i czas  $n$  są dyskretne. Po wyznaczeniu funkcji generującej dla tego układu równań nastąpi przejście od dyskretnego do ciągłego czasu przy użyciu gęstości prawdopodobieństwa  $\omega_M$  czasu oczekiwania na przeskok. W tej funkcji uwzględnione zostanie prawdopodobieństwo zajścia reakcji w czasie gdy cząsteczka oczekuje na przeskok, co odróżnia powszechnie stosowaną dotychczas metodę przejścia do czasu ciągłego, w której używana była gęstość prawdopodobieństwa czasu oczekiwania na przeskok  $\omega$  bez uwzględnienia możliwości zajścia reakcji [3].

## 2. MODEL SUBDYFUZJI–REAKCJI

Założmy, że cząsteczka wykonuje kolejne przeskoki w równych odstępach czasu. Proces ten może być opisany równaniem różnicowym

$$(2.1) \quad P_{n+1}(m; m_0) = \sum_{m'} p_{m,m'} P_n(m'; m_0) ,$$

gdzie  $p_{m,m'}$  jest prawdopodobieństwem przeskoku z położenia  $m'$  bezpośrednio do położenia  $m$ ,  $P_n(m; m_0)$  jest prawdopodobieństwem znalezienia cząsteczki w położeniu  $m$  po wykonaniu  $n$  przeskoków,  $m_0$  jest położeniem początkowym cząsteczki. W dalszych rozważaniach rozpatrujemy procesu subdyfuzji, możemy zatem założyć, że długie przeskoki mogą zdarzyć się z pomijalnie małym prawdopodobieństwem [3]. Założmy zatem, że przeskoki mogą być wykonywane jedynie do sąsiednich położeń, przy czym cząsteczka nie może zostać w aktualnie zajmowanym położeniu w momencie, gdy nadejdzie chwila przeskoku o ile w układzie nie występują przeszkody w postaci odbijających lub częściowo przepuszczalnych cienkich membran; w takim przypadku cząsteczka może być zatrzymana z pewnym prawdopodobieństwem przez membranę, cząsteczka nie zmieni wtedy położenia po „próbie przeskoku”. Zakładając na wstępie, że układ jest wolny od takich przeszkód, proces dyfuzji może wówczas być opisany przez następujące równanie różnicowe

$$(2.2) \quad P_{n+1}(m; m_0) = \frac{1}{2} P_n(m + 1; m_0) + \frac{1}{2} P_n(m - 1; m_0) .$$

Założmy, że cząsteczka w chwili początkowej  $n = 0$  znajduje się w położeniu  $m_0$ , warunek początkowy ma zatem postać

$$(2.3) \quad P_0(m; m_0) = \delta_{m,m_0} .$$

Równanie różnicowe może być rozwiązane z pomocą funkcji generującej  $S$ , definiowanej następująco [4]

$$(2.4) \quad S(m, z; m_0) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n P_n(m; m_0) ,$$

$0 < z < 1$ . Z równań (2.2)–(2.4) otrzymamy

$$(2.5) \quad \frac{1}{z} [S(m, z; m_0) - P_0(m; m_0)] = \frac{1}{2} S(m-1, z; m_0) + \frac{1}{2} S(m+1, z; m_0) .$$

Równanie (2.5) można rozwiązać przy pomocy funkcji generującej  $G$

$$(2.6) \quad G(u, z; m_0) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} u^m S(m, z; m_0) .$$

Funkcja  $S$  może być otrzymana z pomocą następującego wzoru [4]

$$(2.7) \quad S(m, z; m_0) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{K(0,1)} \frac{G(u, z; m_0)}{u^{m+1}} du ,$$

gdzie całkowanie odbywa się po „dodatnim obiegu” (tj. ze wzrastającym argumentem liczby zespolonej) okręgu  $K(0, 1)$  o środku w punkcie  $0 = (0, 0)$  i promieniu 1. Z równań (2.5) i (2.6), po prostych obliczeniach, otrzymamy

$$(2.8) \quad G(u, z; m_0) - u^{m_0} = \frac{z}{2} \left[ uG(u, z; m_0) + \frac{1}{u} G(u, z; m_0) \right] ,$$

co daje

$$(2.9) \quad G(u, z; m_0) = -\frac{z}{2} \frac{u^{m_0+1}}{\left(u^2 - \frac{2}{z}u + 1\right)} .$$

Łatwo zauważyć, że  $u^2 - \frac{2}{z}u + 1 = (u - u_+)(u - u_-)$ , gdzie  $u_{\pm} = (1 \pm \sqrt{1 - z^2})/z$ . Korzystając z metody residuów przy obliczaniu całki (2.7), otrzymamy

$$(2.10) \quad S(m, z; m_0) = \frac{[\eta(z)]^{|m-m_0|}}{\sqrt{1-z^2}} ,$$

gdzie

$$(2.11) \quad \eta(z) = \frac{1 - \sqrt{1 - z^2}}{z} .$$

Interesuje nas przejście od dyskretnego do ciągłego czasu. W tym celu należy rozpatrzyć gęstość prawdopodobieństwa czasu oczekiwania na przeskok. Gdy nie ma reakcji wówczas rozkład ten oznaczymy symbolem  $\omega$ , spełnia on warunek unormowania

$$(2.12) \quad \int_0^{\infty} \omega(t') dt' = 1 .$$

W dalszej części wykorzystana będzie transformata Laplace'a

$$(2.13) \quad \mathcal{L}[\omega(t)] \equiv \hat{\omega}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \omega(t) dt .$$

Warunek unormowania oznacza, że zachodzi

$$(2.14) \quad \hat{\omega}(0) = 1 .$$

Założmy, że procesowi dyfuzji może towarzyszyć zanikanie cząsteczek, spowodowane np. zajściem reakcji chemicznej. W tym przypadku cząsteczka może „nie dotrzeć” do następnego przeskoku, ponieważ wcześniej ulegnie reakcji. W tym przypadku gęstość prawdopodobieństwa czasu oczekiwania na przeskok, oznaczona symbolem  $\omega_M$ , nie spełnia już warunku umormowania

$$(2.15) \quad \int_0^\infty \omega_M(t') dt' = \hat{\omega}_M(0) < 1 ,$$

co oznacza, iż prawdopodobieństwo tego, że cząsteczka nie ulegnie reakcji do momentu przeskoku, wynosi  $\hat{\omega}_M(0)$ .

Przejście od dyskretnego do ciągłego czasu opiera się na następującej relacji [4]

$$(2.16) \quad P(m, t; m_0) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(m; m_0) \Phi_{M,n}(t),$$

gdzie  $\Phi_{M,n}(t)$  jest prawdopodobieństwem zdarzenia, że cząsteczka wykona  $n$  kroków w przedziale czasowym  $(0, t)$  i nie ulegnie w tym czasie reakcji. Funkcja  $\Phi_{M,n}(t)$  zależy od funkcji  $\omega_M(t)$  w następujący sposób

$$(2.17) \quad \Phi_{M,n}(t) = \int_0^t U_M(t-t') Q_{M,n}(t') dt' ,$$

gdzie  $U_M(t-t')$  jest prawdopodobieństwem tego, że cząsteczka nie wykona przeskoku i nie ulegnie reakcji w przedziale czasowym  $(0, t-t')$ ,  $Q_{M,n}(t')$  jest prawdopodobieństwem, że cząsteczka wykona  $n$  przeskoków w czasie  $t \in (0, t')$  (i nie ulegnie reakcji w tym czasie), przy czym ostatni skok wykonany zostanie dokładnie w chwili  $t'$ . Prawdopodobieństwo to spełnia związek rekurencyjny

$$(2.18) \quad Q_{M,n}(t') = \int_0^{t'} \omega_M(t'-t'') Q_{M,n-1}(t'') dt'' ,$$

gdzie  $n > 1$  i  $Q_{M,1}(t') = \omega_M(t')$ . Korzystając z następującej własności transformaty Laplace'a

$$(2.19) \quad \mathcal{L} \left[ \int_0^t f(t-t') g(t') dt' \right] = \hat{f}(s) \hat{g}(s) ,$$

z równań (2.17) i (2.18) otrzymamy

$$(2.20) \quad \hat{\Phi}_{M,n}(s) = \hat{U}_M(s) \hat{\omega}_M^n(s) .$$

zaś z równań (2.4), (2.16) i (2.20) dostaniemy

$$(2.21) \quad \hat{P}(m, s; m_0) = \hat{U}_M(s) S(m, \hat{\omega}_M(s); m_0) .$$

Z równań (2.10) i (2.21) otrzymamy

$$(2.22) \quad \hat{P}(m, s; m_0) = \frac{\hat{U}_M(s)}{\sqrt{1 - \hat{\omega}_M^2(s)}} [\eta(\hat{\omega}_M(s))]^{|m-m_0|} .$$

Założmy, że cząsteczki  $A$  i  $B$  mogą spotkać się z prawdopodobieństwem  $p$  po wykonaniu przeskoku przez cząsteczkę  $A$ . Prawdopodobieństwo  $p$  zależy od steżenia cząsteczek  $B$  (jego postać jest przedstawiona w pracy [1]). „Spotkanie” cząsteczek oznacza, że znalazły się one w obszarze wzajemnego ich oddziaływania. W uproszczeniu możemy wyobrazić sobie sferyczny obszar wokół cząsteczki  $B$ , w której może znaleźć się cząsteczka  $A$ . Dopóki cząsteczka  $A$  nie wykona

następnego skoku, po którym może opuścić obszar oddziaływania cząsteczek, reakcja (czyli zanik cząsteczki  $A$ ) może wystąpić w każdej chwili. Załóżmy, że prawdopodobieństwo reakcji jest opisane rozkładem  $\psi$  postaci

$$(2.23) \quad \psi(t) = \gamma e^{-\gamma t},$$

gdzie  $\gamma$  oznacza stałą reakcji. Rozkład (2.23) jest najczęściej używanym rozkładem przy modelowaniu reakcji chemicznych. Reakcja może zajść w przedziale  $(0, t)$  z prawdopodobieństwem  $p \int_0^t \psi(t') dt' = (1 - e^{-\gamma t})p$ . Wynika stąd, że reakcja nie zajdzie w tym przedziale czasu z prawdopodobieństwem  $1 - (1 - e^{-\gamma t})p$ . Gęstość prawdopodobieństwa zdarzenia, że cząsteczka  $A$  wykona przeskok w chwili  $t$  jest iloczynem tego, że reakcja do tej chwili nie nastąpi i gęstości prawdopodobieństwa  $\omega(t)$ , co prowadzi do wzoru

$$(2.24) \quad \omega_M(t) = (1 - p)\omega(t) + p e^{-\gamma t} \omega(t).$$

Transformata Laplace'a funkcji (2.24) wyraża się wzorem

$$(2.25) \quad \hat{\omega}_M(s) = (1 - p)\hat{\omega}(s) + p\hat{\omega}(s + \gamma).$$

Prawdopodobieństwo  $U_M(t)$  zdarzenia, że cząsteczka nie wykona przeskoku i nie zajdzie reakcja w przedziale  $(0, t)$ , jest równe

$$(2.26) \quad U_M(t) = [1 - (1 - e^{-\gamma t})p] \left[ 1 - \int_0^t \omega(t') dt' \right],$$

transformata Laplace'a tego prawdopodobieństwa wyraża się wzorem

$$(2.27) \quad \hat{U}_M(s) = (1 - p) \frac{1 - \hat{\omega}(s)}{s} + p \frac{1 - \hat{\omega}(s + \gamma)}{s + \gamma}.$$

Dotychczas nie dokonaliśmy wyboru funkcji  $\omega(t)$ . Jak widać, zasadnicze znaczenie w dalszych rozważaniach ma jej transformata Laplace'a. Rozważania są zazwyczaj przeprowadzane przy założeniu małej wartości parametru  $s$  [3], co, zgodnie z twierdzeniami tauberowskimi, odpowiada dużej wartości zmiennej czasowej. W przeciwieństwie do dyfuzji normalnej subdyfuzja jest procesem bez zadanej skali czasowej, w związku z tym pojęcie „długiego czasu” może tutaj nie wydawać się dobrze określone. Jednakże założenie, że transformata  $\hat{\omega}(s)$  może być rozwinięta w szereg potęgowy względem parametru  $s$ , przy czym dwa pierwsze wyrazy szeregu są wystarczającym przybliżeniem tej transformaty, prowadzi do równań i funkcji, które znajdują potwierdzenie eksperymentalne, przybliżenie takie wydaje się więc przybliżeniem wystarczającym [3, 5]. Uwzględniając warunek (2.14), wspomniane powyżej przybliżenie zakładane jest w następującej postaci

$$(2.28) \quad \hat{\omega}(s) = 1 - \tau_\alpha s^\alpha,$$

gdzie  $\tau_\alpha$  jest parametrem mającym wymiar fizyczny sekunda <sup>$\alpha$</sup> . Ponieważ wartość średnią rozkładu  $\omega$  można wyrazić wzorem

$$(2.29) \quad \langle t \rangle = - \left. \frac{d}{ds} \hat{\omega}(s) \right|_{s=0},$$

dla subdyfuzji mamy  $0 < \alpha < 1$  (gdyż średni czas oczekiwania na przeskok jest wówczas nieskończony), podczas gdy dla dyfuzji normalnej  $\alpha = 1$ . Zakładając  $\tau_\alpha \gamma^\alpha \ll 1$  możemy także przyjąć, że

$$(2.30) \quad \hat{\omega}(s + \gamma) = 1 - \tau_\alpha (s + \gamma)^\alpha.$$

Ze wzorów (2.11), (2.25), (2.27), (2.28) i (2.30) otrzymamy

$$(2.31) \quad \eta(\hat{\omega}_M(s)) = 1 - \sqrt{2\tau_\alpha [s^\alpha + (s + \gamma)^\alpha]},$$

oraz

$$(2.32) \quad \hat{U}_M(s) = \tau_\alpha [s^{\alpha-1} + (s + \gamma)^{\alpha-1}].$$

Dokonyjmy teraz przejścia od dyskretnej do ciągłej zmiennej przestrzennej. Niech  $\epsilon$  oznacza odległość pomiędzy dyskretnymi położeniami

$$(2.33) \quad x = \epsilon m, \quad x_0 = \epsilon m_0.$$

Przechodząc od dyskretnych do ciągłych położen zakładamy, że  $\epsilon$  jest wielkością bardzo małą (formalnie  $\epsilon \rightarrow 0$ ), ponadto wykorzystujemy następującą relację (wymaganą przy przejściu od prawdopodobieństwa do przestrzennej gęstości prawdopodobieństwa)

$$(2.34) \quad \frac{P(m, t; m_0)}{\epsilon} \approx P(x, t; x_0).$$

Przyjmujemy także następującą definicję współczynnika subdyfuzji  $D_\alpha$

$$(2.35) \quad D_\alpha = \frac{\epsilon^2}{2\tau_\alpha}.$$

Parametry  $\alpha$  i  $D_\alpha$  całkowicie charakteryzują proces subdyfuzji, reakcja jest scharakteryzowana parametrem  $\gamma$ . Ze wzorów (2.22), (2.28) oraz (2.30)–(2.35) otrzymamy

$$(2.36) \quad \hat{P}(x, s; x_0) = \frac{1}{2\sqrt{D_\alpha}} \frac{(1-p)s^{\alpha-1} + p(s+\gamma)^{\alpha-1}}{\sqrt{(1-p)s^\alpha + p(s+\gamma)^\alpha}} e^{-\frac{|x-x_0|}{\sqrt{D_\alpha}} \sqrt{(1-p)s^\alpha + p(s+\gamma)^\alpha}}.$$

W dalszej części rozważań zakładamy, że  $p < 1$ . Wyznaczenie odwrotnej transformaty Laplace'a dla funkcji (2.36) wydaje się trudne o ile nie uczynimy dodatkowych założeń upraszczających obliczenia. Takim założeniem jest  $s \ll \gamma$ , co odpowiada nierówności  $t \gg 1/\gamma$ . Po uwzględnieniu tego warunku, ze wzorów (2.28), (2.30)–(2.32) i (2.35) otrzymamy wykorzystane także w dalszych rozważaniach wzory

$$(2.37) \quad \eta[\hat{\omega}_M(s)] = 1 - \epsilon \left[ \sqrt{\frac{p\gamma^\alpha}{D_\alpha}} + \frac{\alpha(1-p)}{\sqrt{D_\alpha}\gamma^\alpha p} s^\alpha \right],$$

$$(2.38) \quad \frac{\hat{U}_M(s)}{\sqrt{1 - [\hat{\omega}(s)]^2}} = \frac{\epsilon(1-p)}{2\sqrt{D_\alpha}p\gamma^\alpha} s^{\alpha-1},$$

zaś funkcja (2.36) – po dokonaniu odpowiednich przybliżeń – przyjmie postać

$$(2.39) \quad \hat{P}(x, s; x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\tilde{D}_\alpha}\mu} s^{\alpha-1} e^{-\frac{|x-x_0|\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} e^{-\frac{|x-x_0|}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \frac{(1-p)}{2\mu} s^\alpha},$$

gdzie

$$(2.40) \quad \tilde{D}_\alpha = \frac{D_\alpha}{1-p}, \quad \mu = \sqrt{\frac{p\gamma^\alpha}{1-p}}.$$

Funkcję (2.39) można także bezpośrednio otrzymać ze wzorów (2.22), (2.34), (2.37), (2.38) i (2.40). Korzystając z następującego wzoru [6]

$$(2.41) \quad \mathcal{L}^{-1} \left[ s^\nu e^{-as^\beta} \right] \equiv f_{\nu,\beta}(t; a) = \frac{1}{t^{\nu+1}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(-k\beta - \nu)} \left( -\frac{a}{t^\beta} \right)^k,$$

gdzie  $a, \beta > 0$  (funkcja  $f_{\nu,\beta}$  jest szczególnym przypadkiem funkcji Fox'a), transformata odwrotna Laplace'a funkcji (2.39) wyraża się wzorem

$$(2.42) \quad P(x, t; x_0) = \frac{1}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} e^{-\frac{|x-x_0|\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} f_{\alpha-1,\alpha} \left( t; \frac{|x-x_0|}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \right).$$

### 3. RÓWNANIE SUBDYFUZJI-REAKCJI

Przedstawiony powyżej formalizm może być wykorzystany nie tylko do otrzymania gęstości prawdopodobieństwa  $P$ , ale również do bezpośredniego wyprowadzenia równania subdyfuzji-reakcji. Z równań (2.5) i (2.21) otrzymamy

$$(3.1) \quad [1 - \hat{\omega}_M(s)] \hat{P}(m, s; m_0) - \hat{U}_M(s) P(m, 0; m_0) = \frac{\hat{\omega}_M(s)}{2} [\hat{P}(m+1, s; m_0) + \hat{P}(m-1, s; m_0) - 2\hat{P}(m, s; m_0)].$$

Dokonując następującego przybliżenia

$$\frac{f(x+\epsilon) + f(x-\epsilon) - 2f(x)}{\epsilon^2} \approx \frac{d^2 f(x)}{dx^2},$$

wykorzystując równania (2.33), (2.34) i (3.1) otrzymamy po prostych przekształceniach

$$(3.2) \quad \frac{1 - \hat{\omega}_M(s)}{\hat{U}_M(s)} \hat{P}(x, s; x_0) - P(x, 0; x_0) = \frac{\hat{\omega}_M(s)}{\hat{U}_M(s)} \frac{\epsilon^2}{2} \frac{\partial^2 \hat{P}(x, s; x_0)}{\partial x^2}.$$

Równanie (3.2) jest podstawowym równaniem, z którego możemy wyprowadzić równania subdyfuzji-reakcji (a także dyfuzji normalnej-reakcji) zakładając różne (w zależności od rozpatrywanego procesu) funkcje  $\hat{\omega}_M$  oraz  $\hat{U}_M$ . Biorąc pod uwagę wzory (2.31), (2.32) i (2.35) otrzymamy

$$(3.3) \quad (1-p) [s^\alpha \hat{P}(x, s; x_0) - s^{\alpha-1} P(x, 0; x_0)] + p [(s+\gamma)^\alpha \hat{P}(x, s; x_0) - (s+\gamma)^{\alpha-1} P(x, 0; x_0)] = D_\alpha \frac{\partial^2 \hat{P}(x, s; x_0)}{\partial x^2}.$$

Przy wyznaczaniu odwrotnej transformaty Laplace'a równania (3.3) wykorzystamy wzory [7]

$$(3.4) \quad \mathcal{L} \left[ \frac{\partial_C^\alpha P(x, t; x_0)}{\partial t^\alpha} \right] = s^\alpha \hat{P}(x, s; x_0) - s^{\alpha-1} P(x, 0; x_0),$$

gdzie  $0 < \alpha < 1$ , oraz

$$(3.5) \quad \mathcal{L} \left[ e^{-\gamma t} \frac{\partial_C^\alpha}{\partial t^\alpha} e^{\gamma t} P(x, t) \right] = (s+\gamma)^\alpha \hat{P}(x, s) - (s+\gamma)^{\alpha-1} P(x, 0),$$

gdzie występująca w powyższych wzorach pochodna Caputo ułamkowego rzędu definiowana jest jako operator całkowy (dla  $\alpha > 0$ )

$$(3.6) \quad \frac{d_C^\alpha f(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \int_0^t \frac{f^{(n)}(t') dt'}{(t - t')^{\alpha+1-n}},$$

$n$  jest liczbą naturalną spełniającą warunek  $n - 1 < \alpha < n$ . Ze wzorów (3.3)–(3.5) otrzymamy równanie

$$(3.7) \quad (1 - p) \frac{\partial_C^\alpha P(x, t; x_0)}{\partial t^\alpha} + p e^{-\gamma t} \frac{\partial_C^\alpha}{\partial t^\alpha} e^{\gamma t} P(x, t; x_0) = D_\alpha \frac{\partial^2 P(x, t; x_0)}{\partial x^2}.$$

Równanie (3.7) wydaje się być zbyt skomplikowanym do stosowania go w opisie rzeczywistych procesów subdyfuzji–reakcji. Jednakże zakładając  $s \ll \gamma$ , równanie (3.3) przyjmie postać

$$(1 - p) \left[ s \hat{P}(x, s; x_0) - P(x, 0; x_0) \right] = s^{1-\alpha} \left[ D_\alpha \frac{\partial^2 \hat{P}(x, s; x_0)}{\partial x^2} - p \gamma^\alpha \hat{P}(x, s; x_0) \right].$$

Przy wyznaczaniu odwrotnej transformaty Laplace'a równania (3.8) pojawi się pochodna Riemanna–Liouville'a ułamkowego rzędu. Pochodna ta dla  $\beta > 0$  jest następującym operatorem całkowym [7]

$$(3.8) \quad \frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n - \beta)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t (t - t')^{n-\beta-1} f(t') dt',$$

gdzie  $n$  jest liczbą naturalną,  $\beta \leq n < \beta + 1$ . Dla  $0 < \beta < 1$ , gdy funkcja  $f$  jest ograniczona dla  $t \geq 0$ , transformata Laplace'a pochodnej Riemanna–Liouville'a wyraża się wzorem

$$(3.9) \quad \mathcal{L} \left[ \frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t) \right] = s^\beta \hat{f}(s).$$

Równania (3.8) oraz (3.9) prowadzą do następującego równania subdyfuzji–reakcji (dla  $t \gg 1/\gamma$ )

$$(3.10) \quad \frac{\partial P(x, t; x_0)}{\partial t} = \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \left[ \tilde{D}_\alpha \frac{\partial^2 P(x, t; x_0)}{\partial x^2} - \mu^2 P(x, t; x_0) \right].$$

#### 4. PROCES SUBDYFUZJI–REAKCJI W UKŁADZIE MEMBRANOWYM

Założmy, że w układzie znajduje się symetryczna cienka membrana. Niech w układzie dyskretnym znajduje się ona pomiędzy położeniami  $N$  oraz  $N + 1$ . Cząsteczka, która próbuje przedostać się przez membranę z położenia  $N$  do  $N + 1$  (lub odwrotnie) przeskoczy pomiędzy tymi położeniami z prawdopodobieństwem  $1 - q$  lub zostanie zatrzymana w wyjściowym położeniu z prawdopodobieństwem  $q$  ( $0 \leq q \leq 1$ ). Proces ten możemy opisać następującymi równaniami różnicowymi

$$(4.1) \quad P_{n+1}(m; m_0) = \frac{1}{2} P_n(m - 1; m_0) + \frac{1}{2} P_n(m + 1; m_0), \quad m \neq N, N + 1,$$

$$(4.2) \quad P_{n+1}(N; m_0) = \frac{1}{2} P_n(N - 1; m_0) + \frac{1 - q}{2} P_n(N + 1; m_0) + \frac{q}{2} P_n(N; m_0),$$

$$(4.3) \quad P_{n+1}(N + 1; m_0) = \frac{1 - q}{2} P_n(N; m_0) + \frac{1}{2} P_n(N + 2; m_0) + \frac{q}{2} P_n(N + 1; m_0).$$



Przejście od funkcji prawdopodobieństwa określonej dla dyskretnego czasu do funkcji określonej dla czasu ciągłego dokonane zostanie przy użyciu wzoru (2.21), co w pierwszej kolejności wymaga wyznaczenia funkcji generującej dla układu równań (4.1)–(4.3). Ze wzorów (2.4) oraz (4.1)–(4.3) po prostych przekształceniach otrzymamy następujący układ równań różnicowych dla funkcji generującej

$$(4.4) \quad \frac{1}{z} [S(m, z; m_0) - \delta_{m, m_0}] = \frac{1}{2} S(m-1, z; m_0) + \frac{1}{2} S(m+1, z; m_0), \quad m \neq N, N+1,$$

$$(4.5) \quad \frac{1}{z} [S(N, z; m_0) - \delta_{N, m_0}] = \frac{1}{2} S(N-1, z; m_0) + \frac{1-q}{2} S(N+1, z; m_0) + \frac{q}{2} S(N, z; m_0),$$

$$(4.6) \quad \frac{1}{z} [S(N+1, z; m_0) - \delta_{N+1, m_0}] = \frac{1-q}{2} S(N, z; m_0) + \frac{1}{2} S(N+2, z; m_0) + \frac{q}{2} S(N+1, z; m_0).$$

W dalszej części pracy funkcje  $S$  oraz  $P$  będziemy oznaczać parą indeksów  $ij$ ,  $i, j = +, -$ ; indeks  $i$  oznaczać będzie położenie punktu  $m$ , indeks  $j$  – położenie punktu  $m_0$ , znak  $-$  oznacza, że dany punkt leży w lewej stronie układu przedzielonego cienką membraną, znak  $+$  oznacza, że punkt leży po prawej stronie membrany. Założmy, że  $m_0 \leq N$ . Rozwiązania układu równań (4.4)–(4.6) wyrażają się następującymi wzorami

$$(4.7) \quad S_{--}(m, z; m_0) = \frac{[\eta(z)]^{|m-m_0|}}{\sqrt{1-z^2}} + q \left[ \frac{1-\eta(z)}{1-(2q-1)\eta(z)} \right] \frac{[\eta(z)]^{2N-m-m_0+1}}{\sqrt{1-z^2}},$$

$$(4.8) \quad S_{+-}(m, z; m_0) = \frac{[\eta(z)]^{m-m_0} (1+\eta(z))(1-q)}{\sqrt{1-z^2} [1-(2q-1)\eta(z)]}.$$

Ze wzorów (2.21), (4.7) i (4.8) dostaniemy

$$(4.9) \quad \hat{P}_{--}(m, s; m_0) = \frac{\hat{U}_M(s)}{\sqrt{1-[\hat{\omega}_M(s)]^2}} \left[ [\eta(\hat{\omega}_M(s))]^{|m-m_0|} + \Lambda(s) [\eta(\hat{\omega}_M(s))]^{2N-m-m_0+1} \right],$$

$$(4.10) \quad \hat{P}_{+-}(m, s; m_0) = \frac{\hat{U}_M(s)}{\sqrt{1-[\hat{\omega}_M(s)]^2}} R(s) [\eta(\hat{\omega}_M(s))]^{|m-m_0|},$$

gdzie

$$(4.11) \quad \Lambda(s) = q \frac{1-\eta(\hat{\omega}_M(s))}{1-(2q-1)\eta(\hat{\omega}_M(s))},$$

$$(4.12) \quad R(s) = \frac{(1-q)(1+\eta(\hat{\omega}_M(s)))}{1-(2q-1)\eta(\hat{\omega}_M(s))}.$$

W granicy  $\epsilon \rightarrow 0$  częstotliwość przeskoków pomiędzy sąsiednimi położeniami w układzie dyskretnym dąży do nieskończoności. Oznacza to, że cząsteczka, która próbuje przeskoczyć przez membranę „nieskończoną ilość razy” w dowolnym skończonym przedziale czasu przeskoczy przez nią z prawdopodobieństwem równym jeden. W praktyce membrana będzie „niezauważalna” dla cząsteczek. Z tego powodu zakładamy, że prawdopodobieństwo  $q$  zależy od parametru  $\epsilon$  oraz  $q(\epsilon) \rightarrow 1$  gdy  $\epsilon \rightarrow 0$ . Bardziej szczegółowa dyskusja tego problemu, przedstawiona w pracy [8], prowadzi do przyjęcia następującej funkcji

$$(4.13) \quad q(\epsilon) = e^{-\frac{\epsilon}{\kappa}},$$

gdzie  $\kappa$  jest parametrem odbicia membrany określonym dla układu ciągłego. Dla małych wartości parametru zastosujemy następujące przybliżenie

$$(4.14) \quad q(\epsilon) = 1 - \frac{\epsilon}{\kappa}.$$

W przybliżeniu  $s \ll \gamma$ , wykorzystując wzory (2.37) oraz (4.14), funkcje (4.11) i (4.12) przyjmują odpowiednio postacie

$$(4.15) \quad \Lambda(s) = \frac{2\alpha\sqrt{D_\alpha}/\kappa}{\mu^2 \left( (2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu \right)^2} s^\alpha,$$

$$(4.16) \quad R(s) = \frac{2\sqrt{D_\alpha}}{(2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu} \left[ 1 - \frac{\alpha}{\mu \left( (2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu \right)} s^\alpha \right].$$

Wzory (2.34), (2.37), (2.38) oraz (4.9)–(4.12) prowadzą do następujących funkcji

$$(4.17) \quad \hat{P}_{--}(x, s; x_0) = \frac{s^{\alpha-1}}{\sqrt{2\tilde{D}_\alpha\mu}} \left[ e^{-\frac{|x-x_0|\mu}{\sqrt{D_\alpha}}} e^{-\frac{|x-x_0|(1-p)}{\sqrt{D_\alpha}} \frac{s^\alpha}{2\mu}} + w_1 s^\alpha e^{-\frac{(2x_N-x-x_0)\mu}{\sqrt{D_\alpha}}} e^{-\frac{(2x_N-x-x_0)(1-p)}{\sqrt{D_\alpha}} \frac{s^\alpha}{2\mu}} \right],$$

$$(4.18) \quad \hat{P}_{+-}(x, s; x_0) = \frac{s^{\alpha-1}}{\sqrt{2\tilde{D}_\alpha\mu}} (w_2 - w_3 s^\alpha) e^{-\frac{(x-x_0)\mu}{\sqrt{D_\alpha}}} e^{-\frac{(x-x_0)(1-p)}{\sqrt{D_\alpha}} \frac{s^\alpha}{2\mu}},$$

gdzie  $x_N = \epsilon N$ ,

$$(4.19) \quad w_1 = \frac{2\alpha\sqrt{D_\alpha}/\kappa}{\mu^2 \left( (2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu \right)^2},$$

$$(4.20) \quad w_2 = \frac{2\sqrt{D_\alpha}}{\left( (2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu \right)},$$

$$(4.21) \quad w_3 = \frac{2\alpha\sqrt{D_\alpha}}{\mu \left( (2\sqrt{D_\alpha}/\kappa) + \mu \right)^2}.$$

Przy obliczaniu odwrotnych transformat Laplace'a funkcji (4.17) i (4.18) zastosujemy wzór (2.41), co daje

$$(4.22) \quad P_{--}(x, t; x_0) = \frac{1}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \left[ e^{-\frac{|x-x_0|\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} f_{\alpha-1,\alpha} \left( t; \frac{|x-x_0|}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \right) + w_1 e^{-\frac{(2x_N-x-x_0)\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} f_{2\alpha-1,\alpha} \left( t; \frac{(2x_N-x-x_0)}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \right) \right],$$

$$(4.23) \quad P_{+-}(x, t; x_0) = \frac{1}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \left[ w_2 e^{-\frac{(x-x_0)\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} f_{\alpha-1,\alpha} \left( t; \frac{(x-x_0)}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \right) - w_3 e^{-\frac{(x-x_0)\mu}{\sqrt{\tilde{D}_\alpha}}} f_{2\alpha-1,\alpha} \left( t; \frac{(x-x_0)}{2\mu\sqrt{\tilde{D}_\alpha}} \right) \right].$$

Funkcje (4.22) i (4.23) są rozkładami gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w punkcie  $x$  po czasie  $t$  ( $x_0$  jest położeniem początkowym cząsteczki) w układzie z symetryczną membraną, w którym występują reakcje mogące prowadzić do „zniknięcia” cząsteczki.

## 5. UWAGI KOŃCOWE

Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie procedury wyznaczania gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w dowolnie wybranym punkcie subdyfuzyjnego układu w dowolnym czasie; w każdej chwili cząsteczka może „zniknąć” z układu na skutek absorpcji czy też reakcji chemicznych, w układzie mogą znajdować się przeszkody w postaci częściowo przepuszczalnych cienkich membran. Wyznaczanie tych prawdopodobieństw polega na rozwiązaniu układu równań różnicowych opisujących proces błędzenia losowego w dyskretnym układzie zawierającym cienkie membrany (a właściwie wyznaczeniu funkcji generujących dla tego układu), a następnie na przejściu od zmiennych dyskretnych do zmiennych ciągłych stosując zaprezentowaną w tej pracy metodę. W szczególności, przejście od dyskretnego do ciągłego czasu wymaga wprowadzenia funkcji gęstości prawdopodobieństwa czasu oczekiwania na przeskok  $\omega_M$ , prawdopodobieństwo zajścia reakcji jest uwzględnione w tej funkcji. Ograniczeniem tej metody jest to, że prawdopodobieństwo zajścia reakcji nie zmienia się w czasie, nie zależy też od położenia cząsteczki. Odpowiada to procesowi subdyfuzji w układzie z reakcjami postaci  $A + B \rightarrow B$ , gdzie  $A$  są mobilnymi cząsteczkami, a  $B$  - cząsteczkami statycznymi o stałym jednorodnym stężeniu. W przypadku, gdy stężenie cząsteczek  $B$  jest bardzo duże w porównaniu ze stężeniem cząsteczek  $A$ , rozpatrywany proces może w przybliżeniu odpowiadać bardziej ogólnej reakcji nieodwracalnej  $A + B \rightarrow \emptyset$ , gdzie  $\emptyset$  oznacza produkty reakcji nie mające wpływu na stan cząsteczek  $A$ . Przedstawiony model może być wykorzystany do modelowania biologicznych procesów wspomnianych we Wstępie. Może także być wykorzystany do opisu subdyfuzji organizmów żywych zaatakowanych np. przez bakterie, które mogą doprowadzić do śmierci organizmu; wówczas w modelu należy przyjąć prawdopodobieństwo możliwości zajścia reakcji  $p = 1$ , otrzymane funkcje będą wówczas jakościowo różne od przedstawionych w tej pracy, wyprowadzonych przy założeniu  $p < 1$ . Zaprezentowane rozważania mają charakter analityczny, jednakże zastosowanie modelu z dyskretnymi zmiennymi pozwala w naturalny sposób na dokonywanie symulacji procesu subdyfuzji-reakcji, wówczas

można rozszerzyć model na układ niejednorodny, w którym prawdopodobieństwo zajścia reakcji zależy od położenia cząsteczki  $A$ . Przedstawiona w tej pracy procedura może być również wykorzystana do modelowania procesu dyfuzji normalnej–reakcji, dla którego  $\alpha = 1$ .

#### LITERATURA

- [1] T. Kosztołowicz, K.D. Lewandowska, *Subdiffusion–reaction process with  $A \rightarrow B$  reactions versus the one with  $A + B \rightarrow B$  reactions*, Phys. Rev. E 90: 032136-1–032136-15, 2014.
- [2] T. Kosztołowicz, *Cattaneo-type subdiffusion–reaction equation*, Phys. Rev. E 90: 042151-1–042151-11, 2014.
- [3] R. Metzler, J. Klafter, *The random walk’s guide to anomalous diffusion: A fractional dynamic approach*, Phys. Rep. 339: 1–77, 2000.
- [4] E.W. Montroll, G.H. Weiss, *Random walk on lattices. II*, J. Math. Phys. 6: 167–181, 1965.
- [5] V.Méndez, S. Fedotov, W. Horsthemke, *Reaction–transport systems. Mesoscopic foundations, fronts, and spatial instabilities*, Springer, Berlin 2010.
- [6] T. Kosztołowicz, *From the solutions of diffusion equation to the solutions of subdiffusive one*, J. Phys. A 37: 10779–10789, 2004.
- [7] I. Podlubny, *Fractional differential equations*, Academic Press, San Diego 1999.
- [8] T. Kosztołowicz, *Random walk model of subdiffusion in a system with a thin membrane*, Phys. Rev. E 91: 022102-1–022102-9, 2015.

TADEUSZ KOSZTOŁOWICZ

INSTYTUT FIZYKI, UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, UL. ŚWIĘTOKRZYSKA 15, 25-406  
KIELCE

*Adres e-mail:* tadeusz.kosztolowicz@ujk.edu.pl