

# Slučajna sekvencijalna adsorpcija

Borna Odošić, Istok Korkut, Lovro Matić

Prosinac 2024

## 1 Uvod

Slučajna sekvencijalna adsorpcija (SSA) predstavlja proces u kojem se objekti, poput molekula ili proteina, adsorbiraju na površinu jedan po jedan, pri čemu se postavljaju na slučajna mjesta. Ključna karakteristika ovog procesa je da se objekti ne mogu preklapati, što znači da se svaki novi objekt može adsorbirati samo ako mjesto nije već zauzeto prethodno postavljenim objektom.

U specifičnom kontekstu, SSA se koristi za modeliranje adsorpcije Ferritin proteina na površinu od ugljika. Ferritin proteini se nasumično postavljaju na površinu ugljika, a zbog svoje prostorne veličine, onemogućuju preklapanje s već adsorbiranim proteinima. Kako se sve više proteina adsorbira na površinu, preostali slobodni prostori postaju sve manji, dok se proces konačno ne završi kada više nema slobodnog prostora za dodatne proteine. U tom trenutku, površina je "zagušena" i proces adsorpcije je kompletan.

Ovaj model SSA ima široku primjenu u različitim znanstvenim i industrijskim područjima. Na primjer, koristi se za proučavanje adsorpcije molekula na različite površine, što je važno u kemiji površina i materijala. Također se primjenjuje u proučavanju oksidacije polimera, gdje SSA može pomoći u razumijevanju kako se polimeri ponašaju i kako reagiraju na oksidaciju. Uz to, SSA se koristi i za modeliranje distribucije organizama u ekosustavima, pomažući ekolozima da razumiju obrasce distribucije i interakcije među organizmima.

Jedan od značajnih aspekata SSA je njegova sposobnost da se prilagodi različitim dimenzijama i konfiguracijama. Na primjer, u dvodimenzionalnim sustavima, modeliranje SSA može biti složenije zbog povećanog broja mogućih položaja za adsorpciju i interakcija između objekata. Ipak, razumijevanje SSA u različitim dimenzijama pruža vrijedne uvide u ponašanje sustava u stvarnom svijetu i može informirati razvoj novih tehnologija i materijala. Slučajna sekvencijalna adsorpcija je složen i ključan proces s mnogobrojnim primjenama u znanosti i industriji. Njegovo razumijevanje omogućuje bolje upravljanje i korištenje materijala i sustava, pružajući temelj za daljnja istraživanja.

## 2 Cilj Projekta

Cilj ovoga projekta je upoznati se sa procesom slučajne sekvencijalne adsorpcije, te uz osnovno shvaćanje matematike koja stoji iza ovoga procesa napraviti simulacijske modele slučajne sekvencijalne adsorpcije u jednoj dimenziji (1D) i dvije dimenzije (2D) koji će pokušati približno izračunati maksimalnu površinsku pokrivenost.

## 3 Tehničke Značajke

Slučajna sekvencijalna adsorpcija se može provesti u računalnoj simulaciji, u matematičkoj analizi ili u eksperimentima. Prvo su ga proučavali jednodimenzionalni modeli: pričvršćivanje visećih skupina u polimerni lanac Paula Floryja i problem parkiranja automobila Alfréd Rényi. U dvije i više dimenzije mnogi su sustavi proučavani računalnom simulacijom, uključujući 2d, diskove, nasumično orijentirane kvadrate i pravokutnike, poravnate kvadrate i pravokutnike, razne druge oblike itd.

Važan rezultat je maksimalna površinska pokrivenost, koja se naziva pokrivenost zasićenjem ili frakcija pakiranja. Na ovoj stranici navodimo tu pokrivenost za mnoge sustave.

Za problem jednodimenzionalnog parkirnog automobila, Renyi je pokazao da je maksimalna pokrivenost jednaka:

$$\theta_1 = \int_0^\infty \exp\left(-2 \int_0^x \frac{1 - e^{-y}}{y} dy\right) dx = 0.7475979202534 \dots$$

takozvana konstanta za parkiranje automobila Renyi.

Zatim je uslijedila pretpostavka Ilone Palásti, koja je predložila da je pokrivenost d-dimenzionalnih poravnatih kvadrata, kocki i hiperkocki jednaka  $\theta_1^d$ . Ova pretpostavka dovela je do puno radova koji je podržavaju, ali također i do puno radova koji je pobijaju, i na kraju je dovela do računalnih simulacija u dvije i tri dimenzije koje su pokazale da je to dobra aproksimacija, ali ne i točna. Točnost ove pretpostavke u višim dimenzijama nije poznata.

Za k-mere na jednodimenzionalnoj rešetki, imamo za udio pokrivenih vrhova ovaj rezultat:

$$\theta_k = k \int_0^\infty \exp\left(-u - 2 \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1 - e^{-ju}}{j}\right) du = k \int_0^1 \exp\left(-2 \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1 - v^j}{j}\right) dv$$

Kada k teži u beskonačnost, ovaj izraz je jednak Renyijevom rezultatu iz gornjeg izraza, za  $k = 2$  ovaj izraz daje Floryjev rezultat jednak:  $\theta_1 = 1 - e^{-2}$ .

## 4 Floryjev Model u Jednoj Dimenziji (1D)

Floryjev model diskretna je analogija Renyijevog modela. Vidjet ćemo hoće li razumijevanje Floryjevog modela i njegove veze s Renyijevim modelom pomoći u pokušajima simulacija u višim dimenzijama.

Do sada smo razmatrali automobile u kontinuiranom prostoru, koji se mogu parkirati na bilo kojoj točki na cesti odnosno Renyjev model. Sada razmatramo diskretni model gdje automobili duljine  $k$  ( $k \geq 1$ ) moraju parkirati na cjelobrojnoj točki. U tom smislu, svaka cjelobrojna točka može se smatrati zauzetom ili slobodnom, a kada se automobil parkira, zauzima  $k$  mjesta. Kao i kod Renyijevog modela, automobili dolaze nasumično i parkiraju se samo ako su sva mjesta koja bi zauzeli slobodna. Zanima nas udio zauzetih mjesta na dugim cestama kada dođe do zagušenja, za koje očekujemo da će ovisiti o  $k$  i označavamo ga s  $\rho_k$ . Slijedimo dokaz Krapivskog i Rednera kako bismo izveli  $\rho_k$ .

### 4.1 Izvođenje evolucijskih jednadžbi

Razmotrimo određeni interval od  $m$  uzastopnih točaka na dugoj cesti, koji označavamo s  $I_m$ . Razmatramo količinu  $E_m$ , vjerojatnost da je svaka točka u  $I_m$  slobodna. Ovo ne implicira znanje o mjestima neposredno izvan  $I_m$ , pa je  $E_m$  vjerojatnost da bilo koja dana točka ima barem  $m$  slobodnih mjesta s desne strane, a  $E_1$  je vjerojatnost da je točka slobodna. To znači da se tražena količina  $\rho_k$  može naći kao:

$$\rho_k = 1 - E_1.$$

Razmatramo kako će se  $E_m$  mijenjati tijekom vremena da bismo pronašli  $\frac{dE_m}{dt}$ . Budući da jednom zauzete stranice ne mogu postati nezauzete, sigurno je da će  $\frac{dE_m}{dt}$  biti negativan. Promjene u  $E_m$  moraju biti uzrokovane parkiranjem automobila tako da su neka od  $m$  mjesta sada zauzeta. To može biti automobil parkiran potpuno unutar intervala ili s jednim krajem unutar intervala, a drugim krajem van. Ako je  $m \geq k$ , tj. automobil bi mogao stati unutar intervala  $I_m$ , tada postoji  $(m - k + 1)$  mjesta gdje bi kraju točka novog automobila mogla pasti da bi se to dogodilo. Ako postoji  $j$  dodatnih nezauzetih mjesta lijevo ili desno od  $I_m$  (što se događa s vjerojatnošću  $E_{m+j}$  iz naše definicije  $E_m$ ), tada bi automobil mogao djelomično biti parkiran na interval  $I_m$  s  $j$  mjesta van. Ovo dovodi do evolucijske jednadžbe

$$\frac{dE_m}{dt} \propto -(m - k + 1)E_m(t) - 2 \sum_{1 \leq j \leq k-1} E_{m+j}(t) \quad \text{za } m \geq k. \quad (4.1)$$

Lijevi član je promjena u  $E_m$  uzrokovana automobilima koji se potpuno parkiraju unutar  $I_m$ , sa svojom lijevom točkom u jednom od  $(m - k + 1)$  mjesta što omogućuje da se to dogodi. Desni član su automobili koji se preklapaju s intervalom, gdje 2 u jednadžbi dolazi od dodavanja automobila koji prelaze lijeve

i desne strane intervala  $I_m$ . Razlog zašto je ovo proporcionalno, a ne jednako, je taj što postoji neka 'intrinzična apsorpcijska stopa' povezana s tim intervalom, tj. vrijeme prolazi dok se automobili parkiraju vrlo daleko od intervala  $I_m$ , a mi smo zainteresirani samo za one koji to čine. Znajući da ćemo naposljetku uzeti vrijeme do beskonačnosti kako bismo pronašli ponašanje sustava pri zastoju, ovaj konstantni prikaz koliko često se događa zanimljiv događaj je nevažan. Postavili smo konstantu na 1 radi praktičnosti.

Sada, nakon što smo definirali vjerojatnost da se određeni interval može zauzeti automobilima, koji zauzimaju  $k$  mjesta, naš je cilj pronaći proporciju zauzetih mjesta. Uz neograničeno dugi niz mjesta, nazivamo to  $\rho_k$ . Vjerujemo da je  $\rho_k$  omjer zauzetih mjesta kada se dogodila blokada, kao i vjerojatnost da je mjesto zauzeto sa  $m$  mjesta koja se preklapaju sa intervalom od  $k$  mjesta. Ako sada zamijenimo  $m$  i  $k$  u jednadžbi (4.1), dobit ćemo ekvivalentni rezultat za gdje je  $m < k$ :

$$\frac{dE_m}{dt} \propto \begin{cases} -(m - k + 1)E_m(t) - 2 \sum_{1 \leq j \leq k-1} E_{m+j}(t) & \text{za } m \geq k \\ -(k - m + 1)E_k(t) - 2 \sum_{1 \leq j \leq m-1} E_{k+j}(t) & \text{za } m < k. \end{cases}$$

Budući da nijedan prostor nije zauzet u vremenu  $t = 0$ , imamo početni uvjet

$$E_m(0) = 1,$$

za sve  $m$ .

## 4.2 Testiranje na različitim veličinama parkinga

Na veličini parkinga 10, teško je dobiti precizan rezultat kao što je Floryjev limit, ali kada se više puta pokrene simulacija, u prosjeku dobijemo rezultat nešto bliži Floryjevom limitu, ali za preciznije rezultate, povećat ćemo veličinu parkinga.

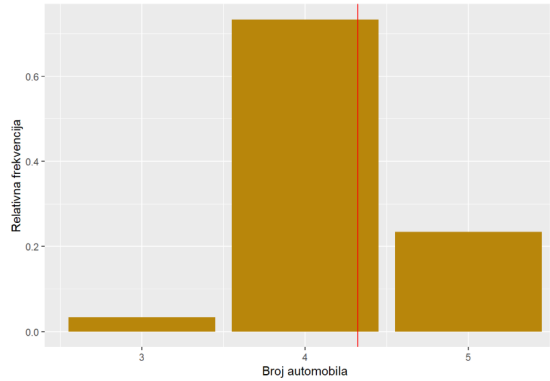


Figure 1: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 10

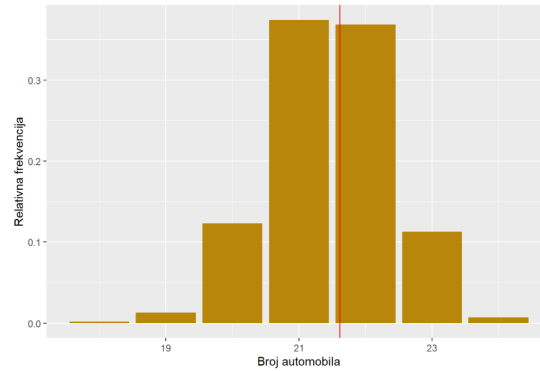


Figure 2: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 50

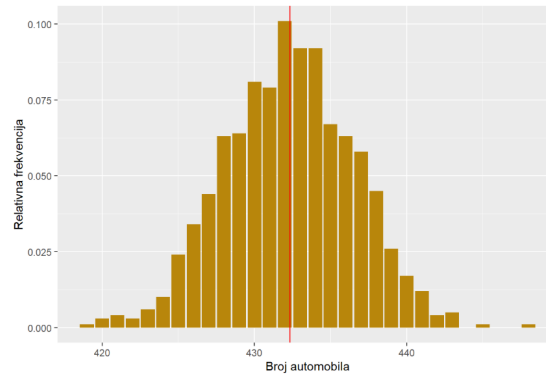


Figure 3: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 1000

Histogramima na slici gore prikazano je testiranje 1000 puta na veličinama parkinga od 10, 50 i 1000. Crvenom vertikalnom linijom prikazano je očekivanje s obzirom na Floryjev limit. Kada je riječ o veličini 1000, tu imamo nešto raznovrsnije podatke jer je puno lakše doći do drugačijih rezultata, npr. u prvom primjeru vidimo da se gotovo isključivo pojavljuju brojevi 4 ili 5. Kada je riječ o parkingu veličine 1000, već vidimo i zvonolik oblik distribucije broja auta oko očekivanog broja auta.

Na temelju ovih histograma, očigledno je da se povećanjem parkinga povećava i sama preciznost prema Floryjevom limitu. Zato ćemo idućim kodom prikazati prosjeke zauzeća s obzirom na povećanje parkinga.

### 4.3 Simulacija Floryjevog modela u 1D

Simulaciju Floryjevog modela smo napravili u programskom jeziku R. Kod implementira simulaciju raspodjele  $k$  automobila na  $n$  mjesta pomoću rekurzivne

funkcije Flory. Funkcija Flory koristi slučajni odabir mjesta za raspodjelu automobila i rekurzivno računa zauzeća. Funkcija repFlory ponavlja simulaciju više puta, izračunava prosječnu zauzetost i ispisuje rezultat. Glavni cilj je analizirati kako raspodjela automobila varira kroz više simulacija. Kod u nastavku prikazuje našu simulaciju Floryjevog 1D modela:

Simulacija Floryjevog modela

```
flory <- function(n, k) {
  #uvjet kraja rekurzije
  if (k > n) {
    return(0)
  }

  #bira se jedan broj između dostupnih mjesta
  x <- sample(0:(n - k), 1)
  #x presijeca na dva dijela i postavlja 1 auto
  return(1 + flory(x, k) + flory(n - k - x, k))
}

repFlory <- function(n, k , reps) {
  result <- numeric(reps)
  for (i in 1:reps) {
    result[i] <- flory(n, k)
  }
  avg = mean(result)
  print(sprintf("Aritmeticka sredina zauzeca: %f", avg / n))
}
```

#### 4.4 Rezultati simulacije Floryjevog jednodimenzionalnog modela

Na grafu u nastavku možemo vidjeti rezultate simulacije Floryjevog modela u 1D. X-os prikazuje broj mjesta za parkiranje, dok y-os prikazuje omjer zauzeća intervala. Zelena linija prikazuje rezultate simulacija za različite veličine parkirnih mjesta (intervala). Kako broj parkirnih mjesta raste, zauzeće se stabilizira oko  $\frac{1-\exp(-2)}{2}$  odnosno približno 0.4323. Crvena isprekidana linija prikazuje oznaku teorijske granice zauzeća parkirnih mjesta prema Floryjevom modelu, koja iznosi  $\frac{1-\exp(-2)}{2}$ . Također smo dodali i "loess" metodu za zaglađivanje krivulje koja lokalno procjenjuje zaglađivanje regresije te već za parking veći od 70 se iznimno približava traženom limitu. Rezultati simulacija se u većini slučajeva približavaju ovoj teorijskoj granici, što potvrđuje točnost modela.

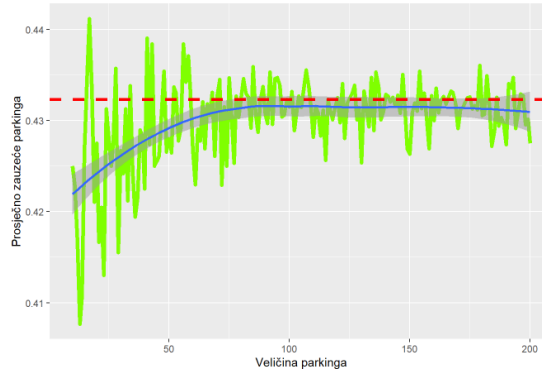


Figure 4: Rezultati simulacije

## 5 Renyjev Model u Jednoj Dimenziji (1D)

U Renyjevom modelu zamišljamo automobile kako stižu jedan po jedan na jednoliko slučajnu točku na cesti duljine  $x$ . Parkirat će se na to mjesto, ako se ne preklapaju već s nekim automobilom. Ukoliko dođe do preklapanja automobil će otići i neće se vratiti. Taj proces se nastavlja sve dok više nema mjesta za parkiranje ni za jedan automobil i kažemo da je cesta zakrčena. U ovom 1-dimenzionalnom problemu možemo primijeniti rekurziju. Nakon što je prvi automobil parkiran, preostala cesta se dijeli na dva segmenta, gdje je distribucija broja automobila koji će konačno doći do preklapanja neovisna.

Vidimo da će broj automobila koji će se na kraju parkirati biti  $1 + \text{Broj automobila lijevo od prvog automobila} + \text{Broj automobila desno od prvog automobila}$ . Označavanjem broja automobila konačno parkiranih na zakrčenoj cesti sa  $N(x)$  i krajnje lijeve strane prvog parkiranog automobila kao  $C$ , možemo ovo napisati kao:

$$N(x) = 1 + N(c) + N(x - c - 1)$$

(5.1)

gdje  $N$  i  $N$  dijele distribuciju  $N$ , i neovisni su s obzirom na  $c$ .

### 5.1 Istraživanje određenog broja automobila

Započnimo istraživanjem očekivanja  $N(x)$ , koje označavamo sa  $u(x)$ .  $c$  ima distribuciju  $U(0, x - 1)$ , tako da uvjetuje vrijednost  $c$  i koristeći jednadžbu 5.1., vidimo:

$$u(x) = E(1 + N'(c) + N''(x - 1 - c)) \quad (5.2)$$

$$= 1 + \int_0^{x-1} f_c(c) (u(c) + u(x - 1 - c)) dc \quad (5.3)$$

$$= 1 + \frac{1}{x-1} \int_0^{x-1} (u(c) + u(x - 1 - c)) dc \quad (5.4)$$

$$u(x+1) = 1 + \frac{2}{x} \int_0^x u(c) dc. \quad (5.5)$$

Množenjem obje strane (5.5) sa  $x$ , a zatim deriviranjem  $u$  odnosu na  $x$ , dobivamo:

$$xu(x+1) = x + 2 \int_0^x u(c) dc$$

$$xu'(x+1) + u(x+1) = 1 + 2u(x).$$

## 5.2 Testiranje na različitim veličinama parkinga

Slično kao u Floryjevom modelu, rezultati pri manjoj veličini parkinga mogu biti prilično raspršeni. Zato ćemo ponovno pokazati histograme za različite veličine parkinga.

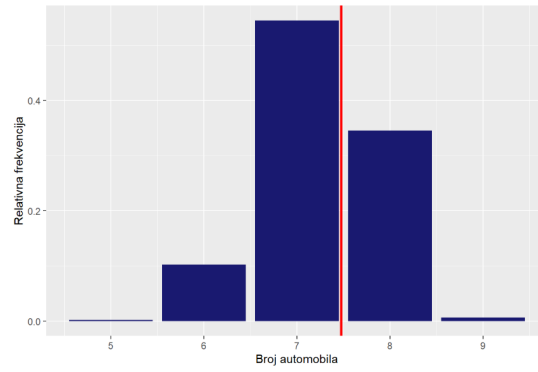


Figure 5: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 10



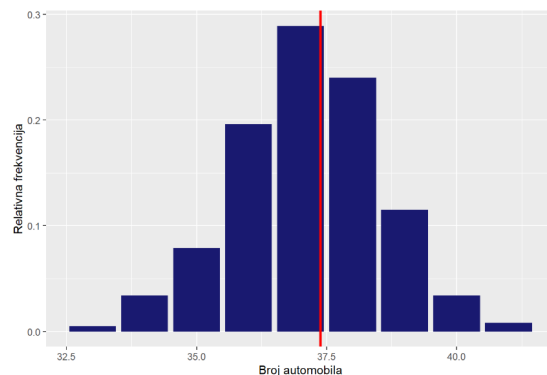


Figure 6: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 50

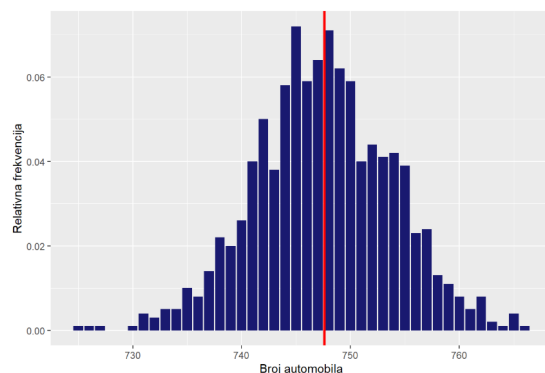


Figure 7: Broj automobila i relativna frekvencija - veličina 1000

Histogramima smo ponovno prikazali simulacije za veličine 10, 50 i 1000. Za svaku veličinu provedeno je 1000 simulacija i ispisane su relativne frekvencije. Kako je riječ o kontinuiranom modelu, manje je "grub" od diskretnog i zato već i za veličinu 50 vidimo distribuciju koja se ravna po normalnoj oko očekivanog broja automobila.

Kako je Mannion otkrio vrijednost konstante  $v$  koja je potrebna za izračun varijance, sad ćemo za rezultate koje smo dobili primijeniti ta znanja i normirati ih. To će nam omogućiti da prikazemo koliko dobro se ravnaaju po normalnoj jediničnoj razdiobi i također generiranje Q-Q plotova, koji će nam otkriti normalnost samih podataka.

Q-Q (quantile-quantile) plot je alat koji se koristi za usporedbu distribucije podataka s očekivanom distribucijom, obično normalnom. U kontekstu Renyijeveg 1D modela, Q-Q plotovi su korisni za analizu kako distribucija duljina praznina u parkingu odstupa od normalne razdiobe. Ovi grafovi omogućuju vizualnu provjeru usklađenosti simuliranih podataka s teorijskim modelom.

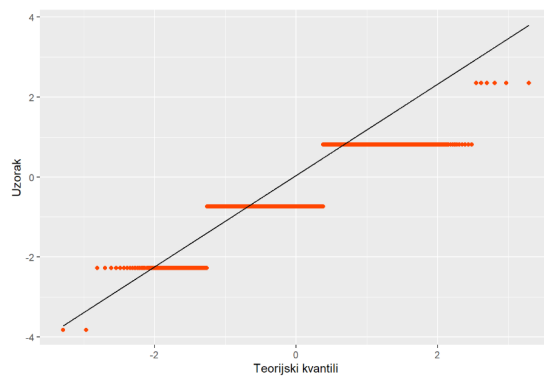


Figure 8: Q-Q plot za parking duljine 10

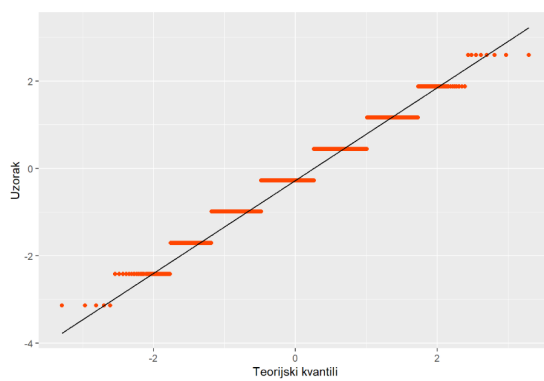


Figure 9: Q-Q plot za parking duljine 50

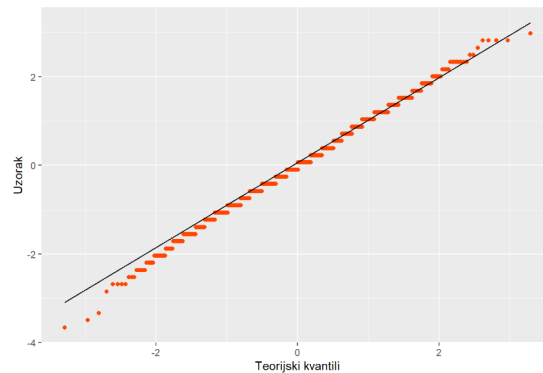


Figure 10: Q-Q plot za parking duljine 1000

Q-Q plotovi više-manje pokazuju kako se svi rezultati donekle ravnaju prema normalnoj razdiobi, ali naravno povećanjem veličine parkinga moguće je dobiti preciznije rezultate i samim tim upravo taj graf gotovo savršeno odgovara normalnoj razdiobi.

### 5.3 Gustoća normaliziranih podataka Renyjijeve simulacije

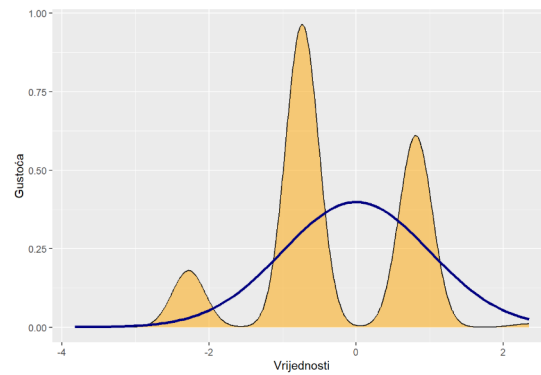


Figure 11: Gustoća normaliziranih podataka Renyjijeve simulacije - 10

Iz priloženog grafa možemo vidjeti da distribucija pokazuje jasne i oštre skokove na mjestima gdje su bile određene diskretne vrijednosti. Ova pojava je posljedica male veličine uzorka, gdje pojedinačne točke imaju veći utjecaj na ukupnu raspodjelu. Ovakav graf jasno pokazuje da rezultati nisu dovoljno "izgladeni" kako bi se približili normalnoj razdiobi.

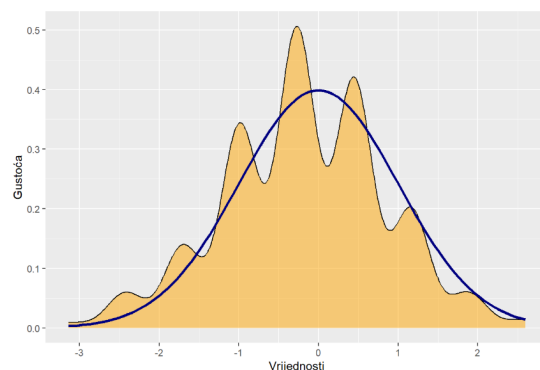


Figure 12: Gustoća normaliziranih podataka Renyjijeve simulacije - 50

Iz priloženog grafa možemo vidjeti da s povećanjem veličine uzorka na 50, distribucija postaje značajno glađa, ali još uvijek ima vidljive skokove. Ovi skokovi ukazuju na to da se distribucija počinje približavati normalnoj razdiobi, ali još uvijek postoji osjetan utjecaj diskretnih vrijednosti, što je karakteristično za manje uzorke.

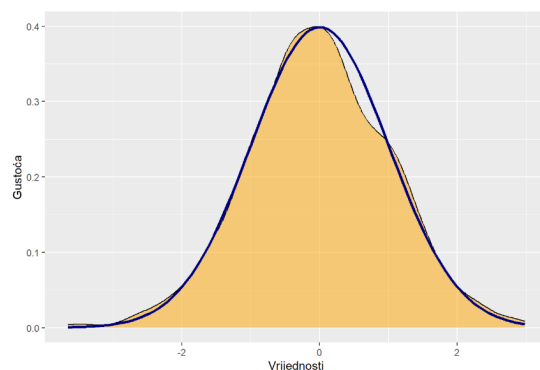


Figure 13: Gustoća normaliziranih podataka Renyjijeve simulacije - 1000

Iz priloženog grafa možemo vidjeti da kod veličine uzorka od 1000 distribucija postaje gotovo savršeno glatka i simetrična, te se vrlo dobro podudara s normalnom razdiobom (što je prikazano plavom linijom). Ovdje možemo vidjeti kako povećanje veličine uzorka smanjuje utjecaj pojedinačnih diskretnih vrijednosti i omogućava distribuciji da se približi teorijskoj normalnoj razdiobi.

Sad ćemo opet prikazati i graf zauzeća ovisno o veličini parkinga i vidjeti koliko brzo će se vrijednosti prilagoditi očekivanima.

## 5.4 Simulacija Renyijevog modela u 1D

Simulaciju jednodimenzionalnog Renyijevog modela smo napravili u programskom jeziku R. U programu implementiramo Renyijev model za simulaciju postavljanja objekata unutar intervala, pri čemu svaki objekt zauzima nasumično odabrani pod-interval koji mora biti veći od minimalne veličine  $k$ . Koristimo rekurzivnu funkciju za izračunavanje ukupnog broja objekata koji mogu stati u interval, pa onda ponavljamo simulaciju više puta i izračunavamo prosječni postotak zauzeća intervala. Rezultat simulacije prikazuje učinkovitost raspodjele prostora prema pravilima modela. Kod u nastavku prikazuje našu simulaciju Renyijevog 1D modela:

```
Simulacija Renyijevog modela

renyi <- function(n, k) {
  #uvjet kraja rekurzije
  if (k > n) {
    return(0)
  }

  #bira se jedan broj u intervalu
  x <- runif(1, 0, n - k)
  #x presijeca na dva dijela i postavlja 1 auto
  return(1 + renyi(x, k) + renyi(n - k - x, k))
}

repRenyi <- function(n, k , reps) {
  result <- numeric(reps)
  for (i in 1:reps) {
    result[i] <- renyi(n, k)
  }
  avg = mean(result)
  print(sprintf("Aritmeticka sredina zauzeca: %f", avg / n))
}
```

## 5.5 Rezultati simulacije Renyijevog jednodimenzionalnog modela

Na grafu u nastavku možemo vidjeti rezultate simulacije Renyijevog modela u 1D. X-os u grafu prikazuje broj mjesta za parkiranje, dok y-os prikazuje omjer zauzeća intervala. Zelena linija prikazuje rezultate simulacija za različite veličine parkirnih mjesta (intervala). Kako broj parkirnih mjesta raste, zauzeće se stabilizira oko vrijednosti od približno 0.75. Crvena isprekidana linija prikazuje oznaku teorijske granice zauzeća parkirnih mjesta prema Renyijevom modelu, koja iznosi približno 0.7476. Loess metoda ponovno se približava ciljanom limitu za veličine iznad 60, a daljnjim povećanjem dolazi sve bliže i bliže pravoj vrijednosti, dok se vrijednosti simulacija puno manje razlikuju i grupiraju oko

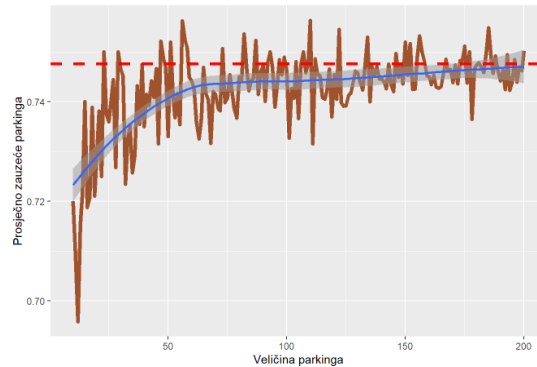


Figure 14: Rezultati simulacije

Renyijevog limita. Rezultati simulacija se u većini slučajeva približavaju ovoj teorijskoj granici, što potvrđuje točnost modela.

## Konvergencija Floryjevog u Renyijev model

### Uvod

Renyjev i Floryjev model koriste se za analizu zauzeća prostora u sustavima raspodjele. Dok Renyjev model opisuje slučajno postavljanje automobila u parkirališni prostor, Floryjev model koristi se za analizu lančanih polimernih sustava. Iako su ovi modeli različiti, moguće je iskoristiti sličnosti u njihovom ponašanju za aproksimaciju jednog modela drugim.

### Povezanost modela

#### Renyjev model (1D):

- Fokusira se na slučajnu raspodjelu objekata unutar intervala.
- Rezultat simulacija pokazuje da zauzeće prostora konvergira prema teorijskoj granici od približno 0.7476.
- Metoda uključuje podjelu intervala na slučajno odabrane dijelove nakon svakog postavljanja objekta.

#### Floryjev model (1D):

- Koristi sličan proces raspodjele, ali oslanja se na diskretne intervale i uzorkovanje iz cjelobrojnih vrijednosti.
- Granica zauzeća za Floryjev model u 1D iznosi približno  $(1 - e^{-2})/2$ , što je otprilike 0.4323.

Prilikom Floryjevog modela koji smo koristili, minimalna rupa u parkingu je upravo duljine jednog automobila, dok je u Renyijevom slučaju infinitezimalno malena. No, ako bi se veličina automobila povećala da zauzme više mjesta, veličina rupe u odnosu na automobil bi se smanjivala, tako da bi zapravo puštanjem veličine automobila u beskonačnost značila da bismo dobili kontinuirani model. To nam je iznimno važno za slučaj kada budemo radili u više dimenzija jer će olakšati same simulacije. Važno je naglasiti da bismo mi u ovom slučaju htjeli što veći i parking i veličinu automobila, odnosno beskonačnu, ali za simulacije moramo odrediti dobre brojke kako sama veličina automobila u odnosu na parking ne bi bila prevelika.

Konvergencija Floryjevog prema Renyijevom modelu pokazuje nam kako diskretni sustavi prelaze u kontinuirane aproksimacije, čime se dodatno povezuje praktična i teorijska analiza. Naime, povećanjem veličine automobila ne samo da se smanjuje relativna veličina rupe već se i sustav počinje ponašati sve sličnije idealiziranom kontinuiranom modelu, što omogućuje preciznije simulacije uz zadržavanje razumnih računalnih zahtjeva. Ovo je od velike važnosti za analize u višim dimenzijama, gdje eksponencijalni rast mogućnosti pozicija automobila zahtijeva optimizirane modele. U tim slučajevima, kontinuirani modeli poput Renyijevog postaju nužni za zadržavanje točnosti i skalabilnosti. Nadalje, proces konvergencije omogućuje nam da bolje razumijemo kako povećanje složenosti sustava (veći parking i vozila) utječe na ukupnu popunjenost prostora, pružajući uvid u granice "jamminga" i rasporeda u diskretnim i kontinuiranim sustavima.

Kako je već spomenuto, što je veći automobil, to je manja mogućnost za velike rupe pa je i rezultat s automobilima duljine 100 bliži ciljanom. Nastavno na ova saznanja, reći ćemo da će nam u nastavku duljina biti jedan milijun, a testirat ćemo s nekoliko veličina automobila za razliku od prošlih slučajeva kada je duljina parkinga bila u interesu.

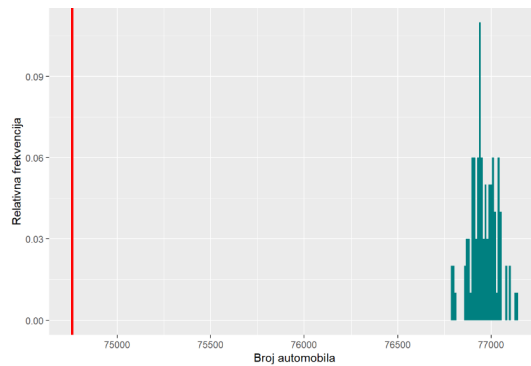


Figure 15: Aproksimacija Flory  $>$  Renyi - veličina automobila = 10

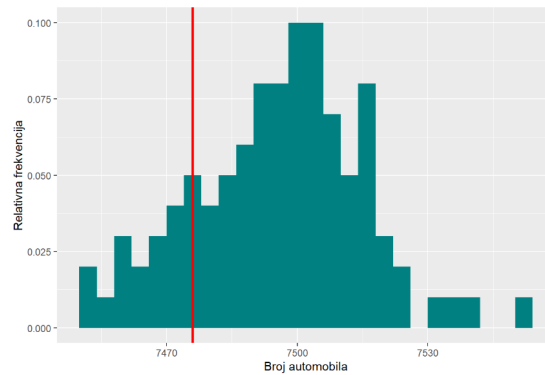


Figure 16: Aproksimacija Flory  $>$  Renyi - veličina automobila = 100

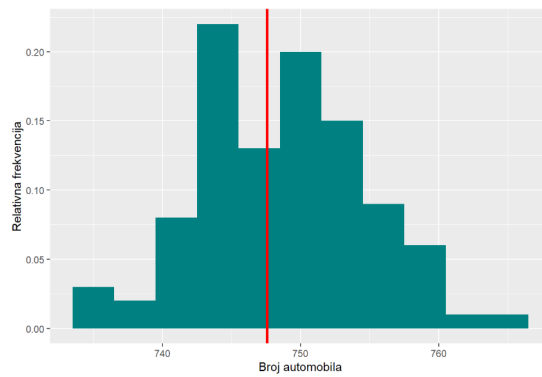


Figure 17: Aproksimacija Flory  $>$  Renyi - veličina automobila = 1000

Prema simulacijama i dobivenim histogramima, pogotovo veličine 10 i 1000, jasno je da su veće rupe itekako značajne za kvalitetu rezultata. Čak i kod veličine automobila 100, vidljivo je da je većina rezultata veća nego što bi bila idealna, no ipak za veličinu 1000 taj rezultat prilično dobro opisuje Renyijev model.

Slično kao i u prošlim primjerima, pokazat ćemo konvergenciju koju smo naslutili s obzirom na prošle simulacije.



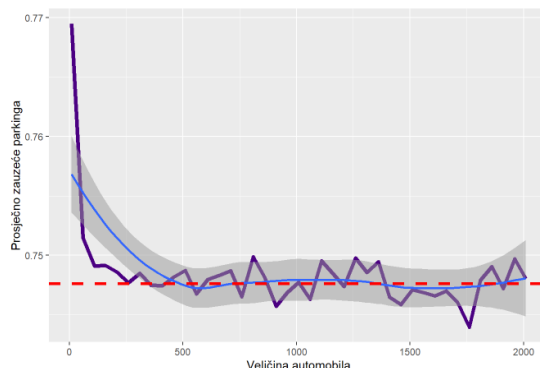


Figure 18: Zauzeće obzirom na duljinu automobila

Očekivano, na temelju prošlih grafova, zaključujemo da Floryjev model prilično dobro opisuje kontinuirani Renyijev kada se poveća duljina samog automobila. Već za vrijednosti oko 100 pokazuje da je iznimno blizu, što smo na prošlim grafovima mogli vidjeti, a za još veće vrijednosti je sve precizniji. S ovim saznanjima puno lakše možemo pristupiti idućem poglavlju koje se bavi dvodimenzionalnim modelom.

## 6 Simuliranje 2 Dimenzije

Znamo da u jednoj dimenziji vrijedi:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} u(x) \cdot x = 0.74759$$

Godine 1960. Ilona Palásti je postavila hipotezu da u  $d$  dimenzija vrijedi:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} u(x) \cdot x^d = d$$

Odnosno, omjer zauzetog prostora u  $d$  dimenzija bit će  $d$ -ti potencijal onoga u jednoj dimenziji. Iako nije bilo jasno je li ova tvrdnja točna tijekom 1980-ih i 1990-ih, danas postoje jaki numerički dokazi da je hipoteza netočna za slaganje kvadrata jedinične duljine na ravninu. Bili su još neki pokušaji da se pokuša doći do precizne funkcije, no bazirali su se na Palastijinoj pretpostavci, a ona nije točna kada  $k$  ide prema beskonačnosti.

Različiti radovi dolazili su do različitih rješenja, ali u principu svi su bili vrlo blizu. U prošlom odjeljku već smo vidjeli da je za preciznu aproksimaciju potrebno i veličinu parkinga i duljinu automobila gurnuti prema beskonačnosti. Tek je u 90-ima velikom diskretizacijom pronađen iznimno precizan rezultat:

$$\theta_{\infty} = 0.562009 \pm 0.000004$$

Brosilov, Ziff i Vigil otkrili su da kada veličina  $k \times k$  kvadrata koji predstavlja automobil ide u beskonačnost, vrijednost ide prema gore navedenoj brojci.

No, isto tako otkrili su da podaci prilično dobro podilaze sljedećoj funkciji:

$$\theta_k = \theta_\infty + \frac{0.315}{k} + \frac{0.114}{k^2}$$

gdje je  $k$  upravo broj kvadrata koji po duljini zauzima automobil (npr. za duljinu 1 to je 2). Prije nego usporedimo naše rezultate, potrebno je odabrati dobar  $n$  za preciznost.

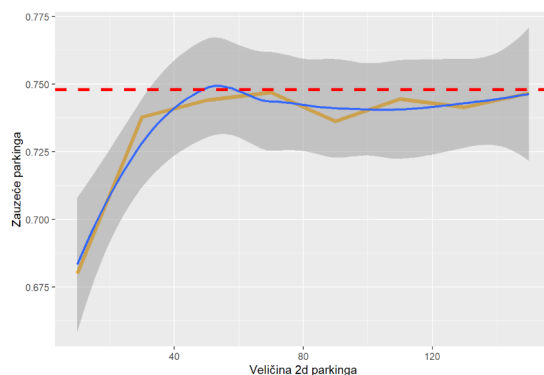


Figure 19: Pronalazak optimalne veličine parkinga - zauzeće

Ne treba zaboraviti da je ovdje simulacija provedena samo jednom, no i takva je već iznimno računalno zahtjevnja. I dok se čini da je za omjer veličine parkinga preko 100 rezultat prilično dobar, pogotovo kod testiranja većih veličina automobila omjer će se morati smanjiti. Prvo ćemo pokušati s omjerom 50 pa ćemo na temelju tih rezultata zaključiti treba li nam nešto precizniji omjer.

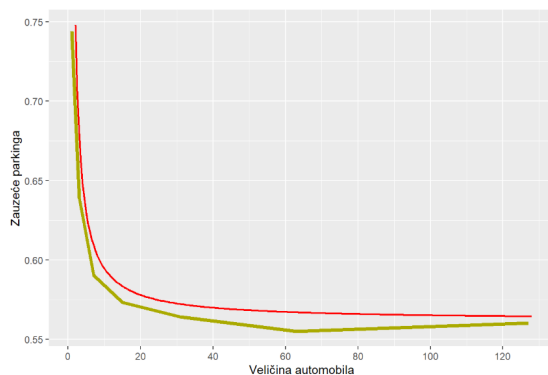


Figure 20: Zauzeće parkinga - 2D simulacija (omjer 50)

Crvenom linijom je prikazana željena funkcija i možemo vidjeti da naši rezultati ipak imaju prevelika odstupanja pa ćemo ponoviti simulaciju, ali ovaj put

s omjerom 70.

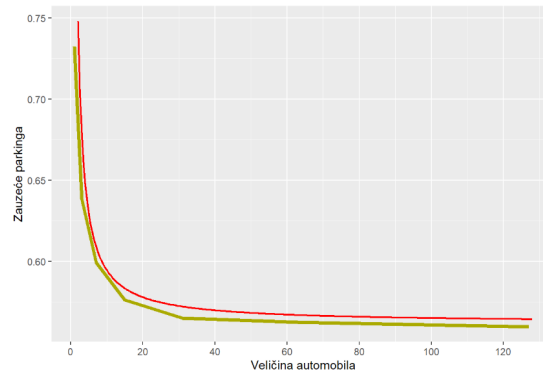


Figure 21: Zauzeće parkinga - 2D simulacija (omjer 70)

Konačno, za omjer parkinga i veličine automobila od 70 rezultati su iznimno zadovoljavajući i pokazuju vrlo malena odstupanja od traženih. Daljnjim povećanjem i veličine parkinga i veličine automobila mogli bismo dobiti rezultate koji su još bliži idealnima, ali riječ je o iznimno računalno zahtjevnim simulacijama koje bi uzele puno vremena, a sama kvaliteta rezultata ne bi ništa značajno promijenila.

## 6.1 Simulacija Floryjevog 2D modela

Napravili smo simulaciju Floryjevog dvodimenzionalnog modela u programskom jeziku R. Ovaj kod simulira popunjavanje 2D mreže pomoću Floryjevog modela. Funkcija `jamming` izračunava teorijsku granicu zauzeća prostora za zadane dimenzije mreže. Funkcija `initArray` inicijalizira mrežu veličine  $(n - \text{size})^2$  kao polje dostupnih (TRUE) točaka. Funkcija `removeArrayRegion` ažurira mrežu tako da onemogući određeno područje oko odabrane točke, simulirajući zauzimanje prostora od strane jednog automobila. Funkcija `simArr` pokreće simulaciju popunjavanja, dok se mreža postupno ažurira i broji zauzeti prostor, sve dok ima dostupnih točaka. Rezultat je postotak zauzetog prostora u mreži nakon simulacije.

Simulacija Floryjevog 2D modela

```
#Simulacija u 2d pomoću Floryjevog modela

#jamming funkcija za 2d
jamming <- function(x) {
  return(0.562009 + (0.315 / x) + (0.114 / x^2))
}
```

```

#inicijalizacija polja
initArray <- function(n, size) {
  arr <- rep(TRUE, (n - size)^2)
  return(arr)
}

#brisanje područja koje postaje nedostupno
removeArrayRegion <- function(n, array, size, samp) {

  sampledRow <- ceiling(samp / (n - size))
  sampledCol <- samp %% (n - size)

  if (sampledCol == 0) sampledCol <- n - size

  startRow <- max(1, sampledRow - size)
  endRow <- min(n - size, sampledRow + size)

  startCol <- max(1, sampledCol - size)
  endCol <- min(n - size, sampledCol + size)

  rows <- startRow:endRow
  cols <- startCol:endCol
  forRemove <- as.vector(outer(rows - 1, cols - 1, function(r, c) r * (n - size) + c + 1))

  forRemove <- forRemove[forRemove >= 1 & forRemove <= length(array)]

  array[forRemove] <- FALSE

  return(array)
}

#pokretanje simulacije
simArr <- function(n, array, size) {
  brojAutomobila <- 0

  while(any(array)) {
    available <- which(array)

    if (length(available) == 1) {
      samp <- available[1]
    } else {
      samp <- sample(available, 1)
    }

    Sys.sleep(0.01)
  }
}

```

```

    array <- removeArrayRegion(n, array, size, samp)

    brojAutomobila <- brojAutomobila + 1
  }
  return(brojAutomobila * (size + 1)^2 / n^2)
}

```

## 7 Zaključak

U ovom radu detaljno je analiziran proces slučajne sekvencijalne adsorpcije (SSA) kroz različite modele i pristupe, uključujući 1D i 2D modele. Posebna pažnja posvećena je razmatranju konvergencije između Floryjevog i Renyijevog modela, pri čemu je pokazano kako povećanje veličine automobila i parkinga prema beskonačnosti omogućava prijelaz iz diskretnog u kontinuirani model. Ova konvergencija je od posebne važnosti za simulacije u višim dimenzijama jer omogućava precizniju analizu uz smanjenje numeričkih složenosti.

Analiza 1D modela dala je važne uvide u osnovne principe SSA-e, pružajući jednostavan okvir za proučavanje temeljnih karakteristika adsorpcije. S druge strane, 2D model proširuje ove spoznaje na složenije sustave, otvarajući mogućnost primjene u stvarnim problemima poput samoorganizacije molekula na površinama. Rezultati su pokazali da se distribucije gustoće približavaju normalnoj razdiobi kako se povećavaju dimenzije sustava i broj iteracija, što je jasno vidljivo kroz analizu Q-Q plotova.

Uz teorijsku analizu, naglašena je i važnost numeričkih simulacija koje omogućavaju istraživanje kompleksnih interakcija u višedimenzionalnim sustavima. SSA pristup demonstriran je kao fleksibilan i moćan alat za razumijevanje i modeliranje adsorpcijskih procesa, uz značajan potencijal za primjenu u različitim disciplinama, uključujući kemiju, biologiju i nanotehnologiju.

Zaključno, rad pruža značajan doprinos razumijevanju mehanizama adsorpcije, posebno kroz integraciju teorijskih i simulacijskih rezultata.