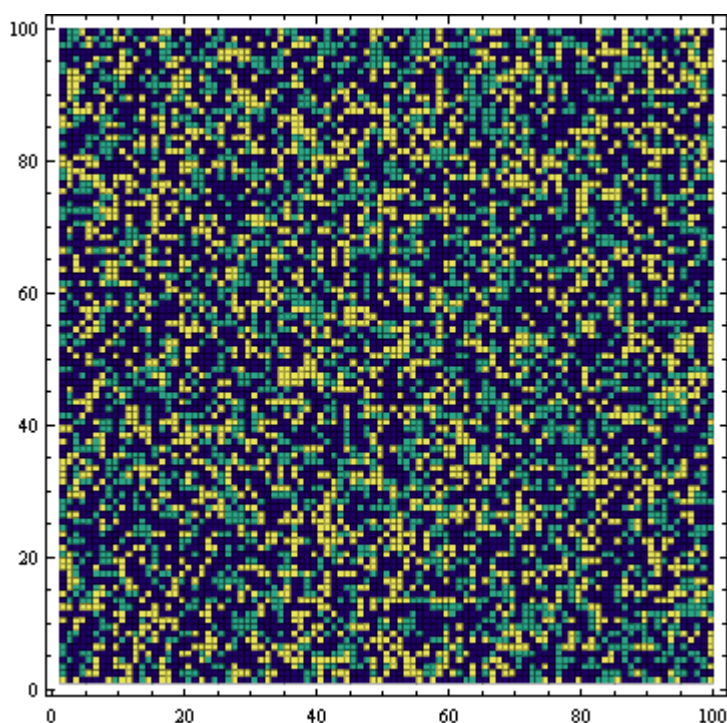


Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Τμήμα Φυσικής
Μεταπτυχιακό Υπολογιστικής Φυσικής



Διπλωματική εργασία με τίτλο:
«Προσομοίωση αντίδρασης διάχυσης δύο ειδών σωματιδίων
σε πλέγμα δύο διαστάσεων»



Επιβλέπων καθηγητής: Κος Π. Αργυράκης

Μπολέτη Ειρήνη

Θεσσαλονίκη Φεβρουάριος 2009

Περιεχόμενα

A) Θεωρητικό μέρος

1.Τυχαίος Περίπατος και Διάχυση	σελ 3
1.1 Ο απλός Τυχαίος Περίπατος	σελ 6
1.2 Πυκνότητες πιθανότητας και η μέθοδος των χαρακτηριστικών συναρτήσεων	σελ 9
2. Το συνεχές όριο	σελ 11
3. Κλασσική θεωρία αντιδράσεων	σελ 14
3.1 Η οριακή συμπεριφορά των αντιδράσεων	σελ 15
3.2 Κλασσικές εξισώσεις	σελ 17
3.3 Μεταβολές φάσης μέσω της κινητικής (Kinetic phase transitions)	σελ 20
3.4 Εξισώσεις αντίδρασης – διάχυσης	σελ 23
4. Μοντέλα απλής αντίδρασης	σελ 26
4.1 Αντιδράσεις ενός είδους στοιχείων: scaling and effective rate equations	σελ 26
4.2.Εξαύλωση δύο ειδών στοιχείων : διαχωρισμός	σελ 32
4.3 Διακριτές διακυμάνσεις	σελ 37
4.4 Άλλες μέθοδοι	σελ 40

B) Πειραματικό μέρος

1. Προσομοίωση	σελ 43
2. Προσομοίωση της αντίδρασης –διάχυσης	σελ 46
3. Συμπεράσματα	σελ 55
4. Παράρτημα	σελ 57

A) Θεωρητικό μέρος

1.Τυχαίος Περίπατος και Διάχυση

Ο τυχαίος περίπατος είναι μια διαδικασία που βρίσκει πλήθος εφαρμογών σχεδόν σε όλα τα πεδία της επιστήμης. Με μικρές απλοποιήσεις μπορεί να αναπαραστήσει την θερμική κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα μέταλλο, την διαδρομή που ακολουθεί ένα μόριο μέσα σε ένα υγρό ή αέριο, την διακύμανση μιας μετοχής.

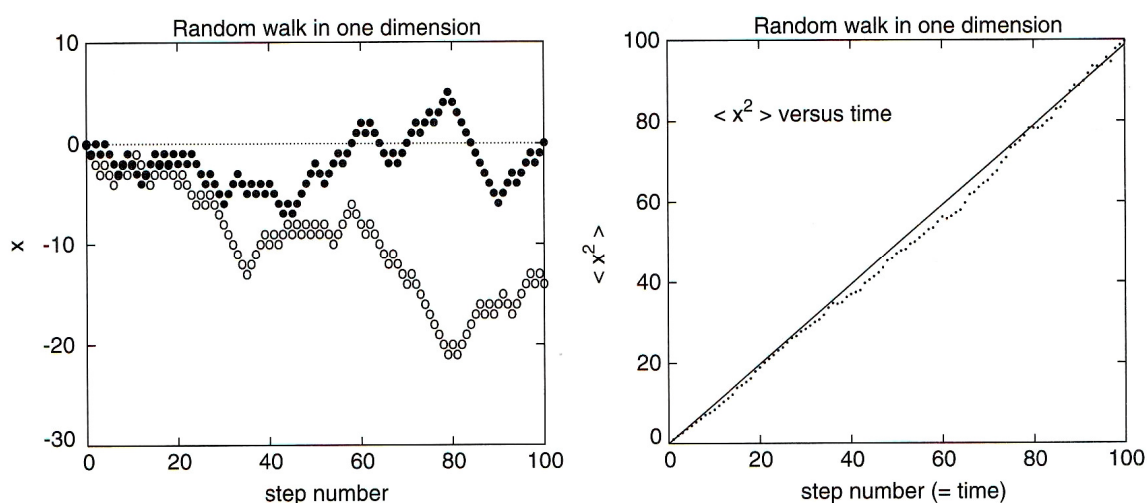
Η απλούστερη περίπτωση τυχαίου περιπάτου είναι αυτή ενός σώματος που κινείται με μοναδιαίο βήμα σε ευθεία γραμμή. Το σώμα ξεκινώντας από την αρχή ($x=0$) μετακινείται κατά μια θέση είτε αριστερά είτε δεξιά με πιθανότητα $\frac{1}{2}$. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία μπορούμε να αναπαράγουμε τη θέση του σώματος ως συνάρτηση του αριθμού των βημάτων. Σε μια φυσική διαδικασία όπως η κίνηση ενός μορίου σε ένα υγρό διάλυμα, το χρονικό διάστημα ανάμεσα στα βήματα είναι σταθερό, οπότε ο αριθμός των βημάτων είναι ανάλογος του χρόνου κίνησης. Για αυτό το λόγο θα αναφερόμαστε συχνά στην θέση του σώματος ως συνάρτησης του χρόνου.

Μια ενδιαφέρουσα ποσότητα είναι η μέση τιμή του τετραγώνου της θέσης του σώματος μετά από n βήματα $\langle x_n^2 \rangle$ (Εικόνα 1) Τα αποτελέσματα αναπαριστούνται από μια ευθεία δηλαδή

$$\langle x^2 \rangle = Dt \quad (1.1)$$

όπου t είναι ο χρόνος, που εδώ είναι ίσος με τον αριθμό των βημάτων. Ο παράγοντας D είναι η σταθερά διάχυσης. Είναι ενδιαφέρον να συγκρίνουμε αυτό το αποτέλεσμα με την συμπεριφορά ενός ελεύθερου σωματιδίου το

οποίο κινείται με σταθερή ταχύτητα και δεν υπόκειται σε συγκρούσεις με άλλα σωματίδια. Για ένα τέτοιο σωματίδιο ξέρουμε ότι ισχύει $x=ut$, οπότε η απόστασή του από την αρχική του θέση αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Ένα σώμα που κινείται με τυχαίο περίπατο κινείται διαφορετικά: σύμφωνα με την σχέση (1.1) η μέση τετραγωνική του απόσταση από την αρχή αυξάνεται ως $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim t^{1/2}$. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι με τον τυχαίο περίπατο το σώμα απομακρύνεται από την αρχική θέση πολύ πιο γρήγορα από ότι το ελεύθερο σωματίδιο.



Εικόνα 1: Αριστερά: Το x δύο τυχαίων περιπάτων σε μία διάσταση, ως συνάρτηση του αριθμού των βημάτων (που ουσιαστικά αντιστοιχεί με το χρόνο που πέρασε). Δεξιά: $\langle x^2 \rangle$ ως συνάρτηση του αριθμού των βημάτων (χρόνο) μιας συλλογής μονοδιάστατων τυχαίων περιπάτων. Το βήμα είναι μοναδιαίο και τα αποτελέσματα είναι μέσες τιμές 500 επαναλήψεων.

Κίνηση αυτού του είδους που περιγράφεται από την σχέση (1.1) είναι γνωστή ως *διάχυση*. Διάχυση είναι η διαδικασία κατά την οποία η ύλη μεταφέρεται από ένα μέρος ενός συστήματος σε ένα άλλο, ως αποτέλεσμα της τυχαίας κίνησης των μορίων, όπως για παράδειγμα η μεταφορά θερμότητας μέσω αγωγιμότητας. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε χρονολογικά αρχικά από τον Fourier (1822) και μελετήθηκε από τον Fick (1855) ο οποίος έθεσε την διάχυση σε ποσοτική βάση, χρησιμοποιώντας την

μαθηματική εξίσωση της θερμικής αγωγιμότητας. Με τον ίδιο τρόπο μπορεί επίσης να περιγραφεί με καλή προσαρμογή η κίνηση Brown ενός σωματιδίου, η κίνηση βακτηρίων, ή η εξάπλωση ιών σε διάφορους πληθυσμούς.

Για να γίνει πιο κατανοητό εποπτικά το φαινόμενο, θα περιγράψουμε το παράδειγμα της διάχυσης γάλακτος μέσα στον καφέ. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ένα φλιτζάνι καφέ μέσα στον οποίο ρίχνουμε μια σταγόνα γάλακτος στο κέντρο του, και ότι αφήνουμε την σταγόνα να αναμειχθεί μόνη της με τον καφέ χωρίς να ανακατέψουμε εμείς. Η λευκή μάζα του γάλακτος θα διαδοθεί αργά, μέχρι ο μαύρος (αρχικά) καφές θα γίνει καφέ. Σε μοριακό επίπεδο η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής: η σταγόνα γάλακτος περιέχει $\sim 10^{23}$ μόρια, τα οποία για απλότητα θα τα αναφέρουμε ως «μόρια γάλακτος». Αν είχαμε την δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την πορεία ενός μορίου γάλακτος καθώς κινείται μέσα στον καφέ, θα παρατηρούσαμε ότι ακολουθεί μια περίπλοκη διαδρομή. Αρχικά κινείται περίπου ευθεία ($1^{\text{ος}}$ Νόμος Νεύτωνα) ανάμεσα σε συγκρούσεις με άλλα μόρια γάλακτος και μόρια καφέ. Κάθε σύγκρουση θα μπορούσε να προκαλέσει μια απότομη αλλαγή στην ταχύτητα του μορίου μας, το οποίο θα συνεχίσει να κινείται με την καινούρια ταχύτητα μέχρι την επόμενη σύγκρουση.

Το θέμα μας είναι τώρα πόσο γρήγορα θα αναμειχθεί η σταγόνα γάλακτος με τον καφέ αν μεταβάλλουμε το μέγεθος του φλιτζανιού. Η ανάμειξη θα ολοκληρωθεί όταν η ποσότητα $\langle x^2 \rangle$ γίνει ίση με την διάμετρο του φλιτζανιού. Αν διπλασιάσουμε την διάμετρο τότε από την σχέση (1.1) βλέπουμε ότι η ανάμειξη θα διαρκέσει τέσσερις φορές περισσότερο. Ένα δεύτερο ενδιαφέρον θέμα είναι η τιμή της σταθεράς διάχυσης D . Αυτή είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του $\langle x^2 \rangle$ συναρτήσει του χρόνου, t . Η τιμή της σταθεράς διάχυσης D , μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά. Αν γράψουμε την θέση ύστερα από n βήματα, ως άθροισμα n διαφορετικών βημάτων θα έχουμε

$$x_n = \sum_{i=1}^n s_i \quad (1.2)$$

όπου s_i είναι η μετατόπιση μετά από i βήματα. Για το συγκεκριμένο πρόβλημα $s_i = \pm 1$ με ίσες πιθανότητες. Οπότε μπορούμε να γράψουμε

$$x_n^2 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n s_i s_j \right) \quad (1.3)$$

Εφόσον τα βήματα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους τα μέλη $s_i s_j$ με $i \neq j$ θα είναι ± 1 με ίσες πιθανότητες. Αν πάρουμε τον μέσο όρο του x^2 από ένα μεγάλο αριθμό από διαφορετικούς περιπάτους τότε θα προκύψει

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^n s_i^2 = n \quad (1.4)$$

όπου θέσαμε $s_i^2 = 1$. Αφού όμως η μεταβλητή n είναι ίση με τον χρόνο η παραπάνω σχέση είναι όμοια με την σχέση (1.1) για $D=1$.

1.1 Ο απλός Τυχαίος Περίπατος

Ο τυχαίος περίπατος είναι μια στοχαστική διαδικασία που πραγματοποιείται πάνω στα σημεία ενός πλέγματος. Συνήθως η μεταβλητή του χρόνου θεωρείται διακριτός αριθμός. Σε κάθε χρονικό βήμα το σώμα κινείται από την τωρινή θέση του σε μια από τις γειτονικές θέσεις του πλέγματος σύμφωνα με κάποιον προκαθορισμένο κανόνα. Αυτός ο κανόνας

είναι ανεξάρτητος από τις προηγούμενες θέσεις του σώματος (δηλαδή από το ιστορικό της κίνησης του), οπότε η διαδικασία είναι Μαρκοβιανή (Markov).

Στην πιο απλή περίπτωση ο περίπατος λαμβάνει χώρα σε ένα πλέγμα d -διαστάσεων, με μοναδιαίο βηματισμό. Σε κάθε χρονικό βήμα το σώμα μετατοπίζεται σε μια από τις κοντινές – γειτονικές του θέσεις με ίσες πιθανότητες. Μετά από n βήματα η μετατόπιση του σώματος θα είναι

$$r(n) = \sum_{i=1}^n e_i \quad (1.5)$$

όπου e_i είναι ένα μοναδιαίο διάνυσμα που δείχνει στην κοντινότερη γειτονική θέση και απεικονίζει την i θέση περιπάτου. Όμως, επειδή $\langle e_i \rangle = 0$, η μέση μετατόπιση (μετά από πολλές προσομοιώσεις της κίνησης) θα είναι

$$\langle r(n) \rangle = 0 \quad (1.6)$$

Από την άλλη πλευρά αφού $\langle e_i \cdot e_i \rangle = 1$ και $\langle e_i \cdot e_j \rangle = 0$ για $i \neq j$ (τα βήματα είναι ανεξάρτητα), η μέση τετραγωνική απόσταση (*mean square distance*) είναι

$$\langle r^2(n) \rangle = \langle (\sum_{i=1}^n e_i)^2 \rangle = n + 2 \sum_{i>j}^n \langle e_i \cdot e_j \rangle = n \quad (1.7)$$

Γενικότερα, αν θέσουμε ως a τον βηματισμό και ως τ το χρονικό βήμα $t=n\tau$, τότε

$$\langle r^2(t) \rangle = (2d)Dt \quad (1.8)$$

όπου $D = a^2/(2d)\tau$ είναι η σταθερά διάχυσης (diffusion constant). Αυτό είναι γνωστό ως *κανονική διάχυση*.

Η μέση τετραγωνική απόσταση $\langle r^2(n) \rangle$ μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα πιθανότητας $P(r,t)$ δηλαδή την πιθανότητα το σώμα να έχει μετατοπιστεί κατά r σε χρόνο t :

$$\langle r^2(n) \rangle = \int r^2 P(r,t) d^d r \quad (1.9)$$

Στην μία διάσταση η $P(x,t)$ μπορεί να υπολογιστεί εύκολα : ας υποθέσουμε ότι κινείται προς τα δεξιά με πιθανότητα p και προς τα αριστερά με πιθανότητα $1-p$. Αν η μονάδα μετακινηθεί m φορές προς τα δεξιά και $t-m$ προς τα αριστερά, τότε η μετατόπιση του θα είναι $x=m-(t-m)=2m-t$. Η πιθανότητα για αυτή την περίπτωση δίνεται από την διωνυμική κατανομή

$$p(m,t) = \binom{t}{m} p^m (1-p)^{t-m} \quad (1.10)$$

όπου κάνοντας την αντικατάσταση $p=1/2$ και χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Sterling $t! \cong (2\pi t)^{1/2} (t/e)^t$, και επίσης $x \ll t$, βρίσκουμε ότι

$$P(x,t) dx \cong \frac{1}{(2\pi t)^{1/2}} e^{-x^2/(2t)} dx \quad (1.11)$$

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα της κανονικής διάχυσης είναι ότι η χρονική εξάρτηση του φαινομένου είναι καθολική, ανεξάρτητη της διάστασης του συστήματος, d .

1.2 Πυκνότητες πιθανότητας και η μέθοδος των χαρακτηριστικών συναρτήσεων

Θα ήταν πολύ πιο χρήσιμο αν είχαμε ένα πιο γενικό υπολογισμό της πυκνότητας πιθανότητας του σώματος, $P_n(r)$, η οποία μας δίνει τη θέση r του σωματιδίου μετά από n βήματα. Για τον υπολογισμό αυτής της ποσότητας θα χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο των χαρακτηριστικών συναρτήσεων. Ας θεωρήσουμε μια διαδρομή που συμβαίνει στον χώρο R^d (συνεχής χώρος) με τα βήματα να κατευθύνονται από την πυκνότητα πιθανότητας $p(r')$ και η διαδρομή να ξεκινάει για απλούστευση από την αρχή των αξόνων. Ο απλός τυχαίος περίπατος είναι μια ειδική περίπτωση στην οποία ισχύει

$$p(r') = \frac{1}{2d} \sum_i \delta(r' - ae_i).$$

Η συνάρτηση

$$F_n(k) = \int P_n(r) e^{ikr} d^d r \quad (1.12)$$

ονομάζεται *χαρακτηριστική συνάρτηση (characteristic function)* της πυκνότητας πιθανότητας. Στην ουσία είναι ο μετασχηματισμός *Fourier* της P , και περιλαμβάνει ένα σημαντικό αριθμό πληροφοριών. Ομοίως η χαρακτηριστική συνάρτηση της πυκνότητας πιθανότητας βήματος είναι

$$\lambda(k) = \int p(r') e^{ikr'} d^d r' \quad (1.13)$$

που είναι γνωστή ως *συνάρτηση δομής βήματος (step structure function)*. Επειδή τα βήματα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους η διαδικασία υπακούει στην Μαρκοβιανή ιδιότητα

$$P_{n+1}(r) = \int P_n(r') p(r - r') d^d r' \quad (1.14)$$

Με τον μετασχηματισμό *Fourier* καταλήγουμε στην σχέση

$$F_{n+1}(k) = F_n(k)\lambda(k) \quad (1.15)$$

μια επαναλαμβανόμενη σχέση που μας οδηγεί στην

$$F_n(k) = \lambda(k)^n \quad (1.16)$$

Η πυκνότητα πιθανότητας μπορεί τώρα να παραχθεί από τον αντίστροφο μετασχηματισμό

$$P_n(r) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int F_n(k) e^{-ikr} d^d k \quad (1.17)$$

Ας υποθέσουμε ότι η *συνάρτηση δομής βήματος (step structure function)* έχει μέσο όρο μηδέν και πεπερασμένη διακύμανση :

$$\int r p(r) d^d r = 0, \int r^2 p(r) d^d r = a^2 < \infty \quad (1.18)$$

Τότε, σε μεγάλους χρόνους η κατανομή $P_n(r)$ τείνει σε Γκαουσιανή (Gaussian distribution). Αυτό είναι αποτέλεσμα του *κεντρικού οριακού θεωρήματος (central-limit theorem)*- το κεντρικό οριακό θεώρημα εφαρμόζεται και στην περίπτωση που δεν έχουμε μηδενικό μέσο όρο. Ας δούμε πως συμβαίνει αυτό στην περίπτωση διαδρομής σε ευθεία γραμμή, δηλαδή σε μια διάσταση, $d=1$. Τώρα θα μπορούσαμε να δουλέψουμε με ποσοτικές μεταβλητές και όχι διανυσματικές. Η συνάρτηση δομής είναι σύμφωνα με τις σχέσεις 1.9 και 1.14

$$\lambda(k) = 1 - \frac{1}{2} k^2 a^2 + O(k^2) \quad (1.19)$$

και έτσι η χαρακτηριστική συνάρτηση προκύπτει

$$F_n(k) = e^{-nk^2 a^2 / 2 + nO(k^2)} \quad (1.20)$$

Για μεγάλους χρόνους ($n \gg 1$) η κύρια συνεισφορά στην χαρακτηριστική συνάρτηση $F_n(k)$ προέρχεται από την σχέση $|k| < 1/n^{1/2}$ ενώ η σχέση $nO(k^2) \sim 1/n^{1/2}$ μπορεί να παραβλεφθεί. Οπότε έχουμε ότι

$$P_n(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{nk^2 a^2}{2} - ikr} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2 n}} e^{-\frac{r^2}{2a^2 n}} \quad (1.21)$$

Η παραπάνω σχέση θα μπορούσε να γραφεί με την βοήθεια της μεταβλητής του χρόνου $t = n\tau$ ως

$$P(r, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (1.22)$$

που είναι το ίδιο αποτέλεσμα με την εξίσωση 1.7 αφού στην περίπτωση μας είναι $D = 1/2$. Η πυκνότητα πιθανότητας σε d διαστάσεις είναι περίπου η ίδια, με την μόνη διαφορά ότι ο παράγοντας κανονικοποίησης είναι $(4\pi Dt)^{-d/2}$.

2. Το συνεχές όριο

Έχουμε μέχρι τώρα συζητήσει για τον τυχαίο περίπατο χρησιμοποιώντας διακριτή μεταβλητή χρόνου. Για την περίπτωση που ενδιαφερόμαστε για το όριο του συνεχούς χρόνου και συνεχούς χώρου, το φαινόμενο είναι γνωστό ως *διάχυση*.

Ας θεωρήσουμε έναν διακριτό τυχαίο περίπατο (στον χώρο και στον χρόνο) σε πλέγμα μιας διάστασης. Σε κάθε χρονικό βήμα το σώμα μεταπηδά

σε μια κοντινή θέση στα δεξιά ή στα αριστερά με ίση πιθανότητα $\frac{1}{2}$. Η πιθανότητα να βρίσκεται στην θέση m μετά από n βήματα ικανοποιεί την εξίσωση.

$$P_{n+1}(m) = \frac{1}{2} P_n(m-1) + \frac{1}{2} P_n(m+1)$$

ή

$$P_{n+1}(m) - P_n(m) = \frac{1}{2} P_n(m-1) - P_n(m) + \frac{1}{2} P_n(m+1) \quad (2.1)$$

Αυτή η διαφορική εξίσωση προσφέρει μια διαφορετική προσέγγιση στην μέθοδο της χαρακτηριστικής συνάρτησης. Είναι άλλωστε πιο απλό να διαχειριζόμαστε διαφορικές εξισώσεις.

Θέτοντας τις μεταβλητές $x=ma$ και $t=n\tau$ και παίρνοντας το όριο για $a \rightarrow 0$ και $\tau \rightarrow 0$, η πιθανότητα $P_n(m)$ αντικαθίσταται από την πυκνότητα πιθανότητας $P(x,t)$. Δεδομένου ότι κρατάμε την σχέση $a^2/\tau=2D$ σταθερή κατά την παραγωγή, προκύπτει

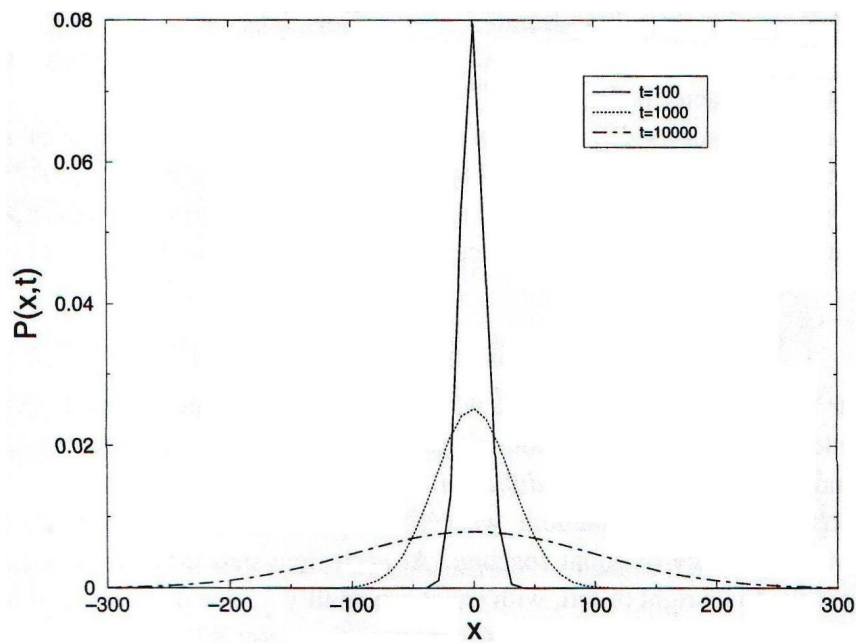
$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) \quad (2.2)$$

Αυτή είναι η εξίσωση διάχυσης σε μια διάσταση. Παρατηρούμε ότι η σχέση (1.18) είναι η λύση της (2.2) με αρχική συνθήκη $P(x,0)=\delta(x)$. Πράγματι στο όριο για μεγάλους χρόνους δεν υπάρχει διαφορά ανάμεσα στον διακριτό τυχαίο περίπατο και στην διάχυση.

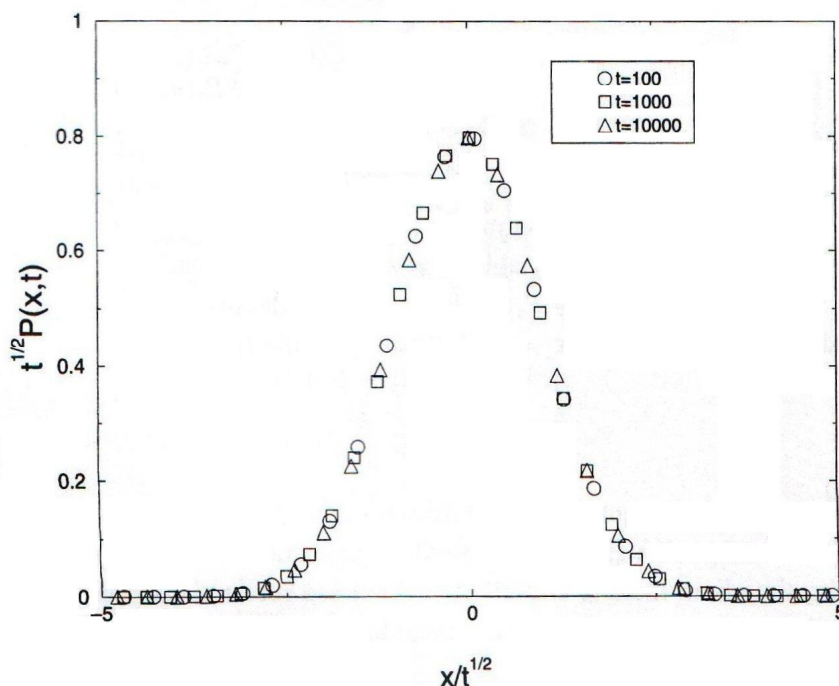
Η γενικευμένη εξίσωση της διάχυσης σε μεγαλύτερες διαστάσεις είναι παρακάτω . Μπορούμε να θεωρήσουμε

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r,t) = D \nabla^2 P(r,t) \quad (2.3)$$

όπου ∇^2 είναι η Λαπλασιανή d διαστάσεων.



Εικόνα 2.α. Η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας ενός απλού, μονοδιάστατου, τυχαίου περιπάτου. Η συνάρτηση $P(x,t)$ είναι υπολογισμένη για $t=100, 1000, 10000$ χρονικά βήματα.



Εικόνα 2.β. Οι καμπύλες της εικόνας 2.α συμπίπτουν σε μία καθολική συνάρτηση (σε μία Γκαουσιανή) χρησιμοποιώντας τη σχέση επανακλιμάκωσης (rescaling) για την μεταβλητή της απόστασης, $x \rightarrow \frac{x}{t^{1/2}}$.

3. Κλασσική θεωρία αντιδράσεων

Όταν μια αντίδραση λαμβάνει χώρα οι ουσίες που αντιδρούν, ή τουλάχιστον κάποιες από αυτές, μεταβάλλονται σε προϊόντα. Η κινητική των αντιδράσεων επηρεάζεται ισχυρά από τις ιδιότητες μεταφοράς των αντιδρώντων, και σε διάφορες περιπτώσεις η ανώμαλη διάχυση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Εδώ θα περιγράψουμε τις αρχές που διέπουν την κινητική κατά τη διαδικασία της αντίδρασης. Στο όριο για μεγάλους χρόνους, οι αντιδράσεις γίνονται καλύτερα κατανοητές με την βοήθεια της κλασσικής θεωρίας των αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας το πλεονέκτημα της απλότητας αυτού του ορίου.

3.1 Η οριακή συμπεριφορά των αντιδράσεων

Ας θεωρήσουμε ένα στεγανό δοχείο μέσα στο οποίο υπάρχουν σωματίδια, πιθανόν διαφορετικών ειδών, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους. Επίσης, θεωρούμε ότι τα σωματίδια βρίσκονται μέσα σε ακίνητο υγρό μέσο και ακολουθούν κίνηση Brown, λόγω του θερμικού βομβαρδισμού από τα μόρια του μέσου. Εμάς συγκεκριμένα μας ενδιαφέρει η κινητική της αντίδρασης, για παράδειγμα η χρονική εξάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων, $c(t)$:

$$c(t) = \frac{N(t)}{V} \quad (3.1)$$

όπου $N(t)$ είναι ο ολικός αριθμός των σωματιδίων (ενός συγκεκριμένου είδους) σε χρόνο t , και V είναι ο όγκος του αντιδρώντος.

Η κινητική των αντιδράσεων θα χαρακτηρίζεται από δύο χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες : τον χρόνο διάχυσης και τον χρόνο αντίδρασης. Ο χρόνος διάχυσης, t_{diff} , είναι ο τυπικός χρόνος που χρειάζεται ώστε δύο τυχαία σωματίδια μέσα στο δοχείο να συναντηθούν. Ο χρόνος αντίδρασης, t_{reac} , είναι ο τυπικός χρόνος ώστε δύο σωματίδια να αντιδράσουν, εφόσον βρίσκονται σε απόσταση τέτοια ώστε να μπορούν να αλληλεπιδράσουν.

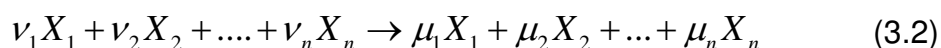
Όταν, $t_{diff} \ll t_{reac}$ η διαδικασία επιβραδύνεται από τον σχετικά μεγάλο χρόνο αντίδρασης, και είναι γνωστή ως *διαδικασία οριακής-αντίδρασης* (*reaction-limited process*). Σε αυτό το όριο τα σωματίδια μπορεί να πλησιάσουν πολλές φορές μεταξύ τους σε ακτίνα απόστασης ικανή ώστε να αντιδράσουν, μέχρι στην πραγματικότητα να αντιδράσουν. Δηλαδή, ένα σωματίδιο μπορεί να διασχίσει μεγάλη απόσταση μέσα στον όγκο του μέσου πριν αντιδράσει και γι' αυτό το λόγο επιδρά αποτελεσματικά στην συνολική συγκέντρωση σωματιδίων όλου του συστήματος (global concentration).

Στο αντίθετο όριο δηλαδή όταν , $T_{diff} \gg T_{reac}$ μιλάμε για διαδικασία οριακής –διάχυσης (*diffusion-limited processes*). Σε αυτή την περίπτωση, τα σωματίδια αντιδρούν με το πρώτο σωματίδιο που θα συναντήσουν και γι' αυτό η κινητική επηρεάζεται από τις μεταβολές των επιμέρους συγκεντρώσεων των σωματιδίων. Συνεπώς δεν μπορούμε πλέον να βασιζόμαστε στις αρχές της κλασσικής θεωρίας διάχυσης, που αναφέρεται σε συγκεντρώσεις συστήματος (*global concentration*), οπότε είναι απαραίτητη μια διαφορετική προσέγγιση. Επιπλέον, η κινητική θεωρία είναι ευαίσθητη στις ιδιομορφίες της διάχυσης, η οποία μπορεί να είναι ανώμαλη σε κάποιες περιπτώσεις, για παράδειγμα, αν το μέσον είναι μορφοκλασματικό (*fractal*) ή όταν το μέσον έχει μικρές διαστάσεις.

Η ανάδευση του διαλύματος είναι μια δραστική μέθοδος ώστε να ελαττώσουμε τον χαρακτηριστικό χρόνο διάχυσης, και να εξομαλύνουμε τις τοπικές ανομοιομορφίες της συγκέντρωσης. Και τα δύο αυτά αποτελέσματα τείνουν να επιταχύνουν την ολική διαδικασία αντίδρασης και έτσι η ανάδευση χρησιμοποιείται ευρέως στην χημική βιομηχανία και σε άλλες πρακτικές εφαρμογές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πολλές ενδιαφέρουσες αντιδράσεις να γίνονται κατανοητές στο επίπεδο των κλασσικών εξισώσεων. Παρόλα αυτά όμως πολλά φυσικά συστήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν μόνο ως οριακές διαδικασίες διάχυσης (διαδικασίες για τις οποίες ο χρόνος διάχυσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο αντίδρασης). Τέτοιου είδους παραδείγματα είναι αντιδράσεις που γίνονται μέσα σε κολλώδες διάλυμα, αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης (για την περίπτωση που η επιφανειακή διάχυση είναι πολύ αργή σε σύγκριση με την αντίδραση) και η δυναμική των σπιν στο μοντέλο του Ising για το όριο όπου $T \rightarrow 0$.

3.2 Κλασσικές εξισώσεις

Μια γενική αντίδραση μπορεί να περιέχει n διαφορετικά είδη X_1, X_2, \dots, X_n τα οποία αλληλεπιδρούν σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα



Για παράδειγμα η χημική αντίδραση $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ περιλαμβάνει τα τρία είδη $X_1 = C_2H_6, X_2 = H_2, X_3 = CH_4$. Οι παράμετροι μ και ν είναι γνωστοί ως στοιχειομετρικοί συντελεστές (stoichiometric coefficients) που χαρακτηρίζουν κάθε αντίδραση. Η ίδια αντίδραση μπορεί να γραφεί ως εξής $2C_2H_6 + 2H_2 \rightarrow 4CH_4$ ή ακόμα και $5C_2H_6 + 5H_2 \rightarrow 10CH_4$. Βλέπουμε λοιπόν ότι κάποια αντίδραση μπορεί να γραφεί με άπειρο αριθμό συνδυασμών των στοιχειομετρικών σταθερών. Την αμφιβολία με ποιόν από όλους τους πιθανούς τρόπους θα γράψουμε αυτή την αντίδραση την ξεπερνάμε παρατηρώντας ότι, όλοι αυτοί οι συνδυασμοί τελικά έχουν ένα κοινό παράγοντα. Έτσι, λοιπόν, αν χρησιμοποιήσουμε τον κανόνα οι στοιχειομετρικές σταθερές να είναι ίσες με τον πραγματικό αριθμό των σωματιδίων που συμμετέχουν σε κάθε αντίδραση, τότε καταλήγουμε σε ένα μοναδικό τρόπο γραφής των αντιδράσεων. Για το παραπάνω παράδειγμα θα έχουμε : $\nu_1 = \nu_2 = 1, \nu_3 = 0$ και $\mu_1 = \mu_2 = 0, \mu_3 = 2$.

Στην διαδικασία οριακής-αντίδρασης (reaction-limited, $\tau_{diff} \ll \tau_{reac}$) ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η αντίδραση, δηλαδή ο αριθμός των αντιδράσεων που συντελούνται ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου είναι

$$k_f \prod_{j=1}^n c_j^{\nu_j} \quad (3.3)$$

όπου c_j είναι η συνολική συγκέντρωση των j ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση. Το γινόμενο εκφράζει την πιθανότητα τα σωματίδια που παίρνουν μέρος σε μια αντίδραση να βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ τους ικανή ώστε να συμβεί η αντίδραση. Η σταθερά αντίδρασης, k_f , υποδηλώνει τον ρυθμό των αντιδράσεων, δεδομένου ότι τα απαιτούμενα σωματίδια βρίσκονται στην επιθυμητή σύνθεση. Στην ουσία ισχύει, $k_f \sim 1/\tau_{\text{reac}}$.

Φυσικά, κάποιες συνθήκες θα πρέπει να ικανοποιούνται έτσι ώστε να είναι εφαρμόσιμος ο ρυθμός (3.3). Κυρίως, το σύστημα πρέπει να είναι ομογενές έτσι ώστε ο αριθμός των σωματιδίων σε κάθε δεδομένο σημείο να αντιπροσωπεύεται σωστά από την συνολική συγκέντρωση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί στο όριο $\tau_{\text{diff}} \ll \tau_{\text{reac}}$ γιατί τότε ένα σωματίδιο διασχίζει μεγάλο μέρος του όγκου του χώρου προτού αντιδράσει. Όντως, στην σχέση (3.3) θεωρούμε ότι $\tau_{\text{diff}} = 0$, αφηλώντας τον συνολικό χρόνο διάχυσης. Μια ακόμα συνθήκη είναι η θερμοκρασία να είναι σταθερή σε όλη την έκταση του χώρου, έτσι ώστε η σταθερά k_f να είναι πραγματικά σταθερή – μια συνθήκη που λογικά μπορεί να επιτευχθεί στις περισσότερες πρακτικές καταστάσεις. Θα υποθέσουμε επομένως ότι όλες αυτές, καθώς και άλλες τυχόν απαραίτητες συνθήκες ικανοποιούνται και ότι η σχέση (3.3) ισχύει όσο η διαδικασία είναι οριακής- αντίδρασης (reaction-limited process).

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των i ειδών δίνεται από την *εξίσωση κλασσικού ρυθμού (classical rate equation)*

$$\left[\frac{dc_i}{dt} \right]_{\text{forward}} = (\mu_i - \nu_i) k_f \prod_{j=1}^n c_j^{\nu_j} \quad (3.4)$$

Σε πολλές περιπτώσεις η αντίστροφη αντίδραση της (3.2) $\sum_j \mu_j X_j \rightarrow \sum_j \nu_j X_j$ μπορεί επίσης να συμβεί. Η μεταβολή της συγκέντρωσης για την αντίστροφη διαδικασία είναι

$$\left[\frac{dc_i}{dt} \right]_{reverse} = (\nu_i - \mu_i) k_r \prod_{j=1}^n c_j^{\mu_j} \quad (3.5)$$

υποθέτοντας ότι επίσης είναι οριακής-αντίδρασης (reaction-limited). Η συνολική μεταβολή στην συγκέντρωση c_i απλά δίνεται από το άθροισμα αυτών των δύο

$$\frac{dc_i}{dt} = (\mu_i - \nu_i) k_f \prod_{j=1}^n c_j^{\nu_j} - (\nu_i - \mu_i) k_r \prod_{j=1}^n c_j^{\mu_j} \quad (3.6)$$

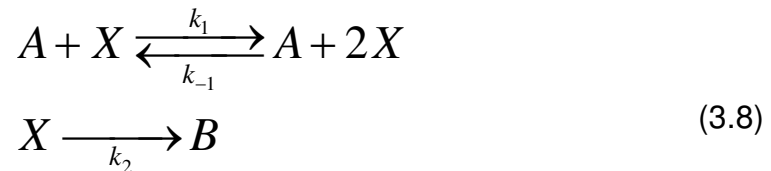
Και με τις δύο διαδικασίες, ορθή και αντίστροφη (forward - reverse) να λαμβάνουν χώρα, το σύστημα μπορεί να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας που μπορεί να περιγραφεί αν θέσουμε το αριστερό μέρος της εξίσωσης (3.6) με μηδέν οπότε και βρίσκουμε

$$\frac{k_f}{k_r} = \prod_{j=1}^n c_j^{\mu_j - \nu_j} \quad (3.7)$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως *νόμος της δράσης των μαζών* (*law of mass action*). Εφόσον στην θερμοδυναμική ισορροπία οι συγκεντρώσεις $\{c_j\}$ μπορούν να προσδιοριστούν ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας την συνάρτηση επιμερισμού (Z) του συστήματος, ο νόμος της δράσης των μαζών προβλέπει μια σημαντική σχέση μεταξύ των συντελεστών της ορθής και της αντίστροφης αντίδρασης.

3.3 Μεταβολές φάσης μέσω της κινητικής (Kinetic phase transitions)

Ως παράδειγμα εφαρμογών των κλασσικών εξισώσεων ρυθμού αντίδρασης, θεωρούμε το σύστημα



Όπου οι δείκτες και οι εκθέτες δηλώνουν τις σταθερές του ρυθμού που σχετίζεται με τις διαφορετικές διαδικασίες. Το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στο είδος X . Το στοιχείο A μπορεί να θεωρηθεί ως ένας παράγοντας που υποβοηθά την κατάλυση του X , εφόσον δεν επηρεάζεται από την διαδικασία της αντίδρασης και η συγκέντρωση του c_A παραμένει σταθερή. Ομοίως, υποθέτουμε ότι το προϊόν B είναι ένα αδρανές στοιχείο, που δεν έχει επιπτώσεις στην διαδικασία της αντίδρασης. Το σύστημα είναι γνωστό ως *πρώτο μοντέλο του Schlögl (Schlögl's first model)*.

Υποθέτοντας ότι η διαδικασία (3.8) είναι οριακής-αντίδρασης (reaction-limited) η εξίσωση του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης, c , του στοιχείου X , είναι

$$\frac{dc(t)}{dt} = (k_1 c_A - k_2)c - k_{-1} c_A c^2 \quad (3.9)$$

Χρησιμοποιώντας σχέσεις επανακλιμάκωσης (rescaling) για τον χρόνο με $k_{-1}c_A$ και ορίζοντας $\frac{k_1c_A - k_2}{k_{-1}c_A} \equiv r$, αυτό ανασχηματίζει την (3.9) στην πιο περιεκτική μορφή

$$\frac{dc(t)}{dt} = rc - c^2 \quad (3.10)$$

Ο ρυθμός μπορεί να πάρει διάφορες τιμές (θετικές και αρνητικές), αν για παράδειγμα μεταβάλλεται η συγκέντρωση c_A .

Η λύση της εξίσωσης (3.10) είναι

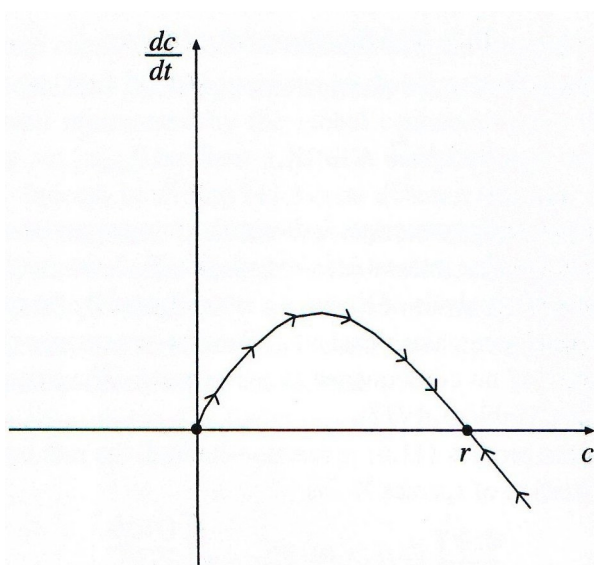
$$c(t) = \frac{rc_0 e^{rt}}{r + c_0(e^{rt} - 1)} \quad (3.11)$$

όπου $c_0 = c(t=0)$ είναι η αρχική συγκέντρωση των στοιχείων X. Παίρνοντας το όριο για $t \rightarrow \infty$, παρατηρούμε ότι, ανάλογα με την τιμή του r , το σύστημα εναλλάσσεται ανάμεσα σε δύο σταθερές καταστάσεις :

$$c(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} c_s = \begin{cases} 0, & r < 0 \\ r, & r > 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Η κατάσταση για την οποία $c_s = 0$, περιγράφει την περίπτωση κατά την οποία δεν υπάρχουν πλέον X σωματίδια και επομένως οι αντιδράσεις (3.8) σταματούν. Η άλλη κατάσταση είναι μια ενεργή κατάσταση στην οποία αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα αλλά η συγκέντρωση του X παραμένει σταθερή και πεπερασμένη. Ένας άλλος τρόπος να φανεί η σταθερή αυτή συμπεριφορά είναι κάνοντας την γραφική παράσταση του dc/dt συναρτήσεως του c , όπου

μελετώντας την γίνονται φανερές οι σταθερές και μη σταθερές καταστάσεις του μοντέλου.

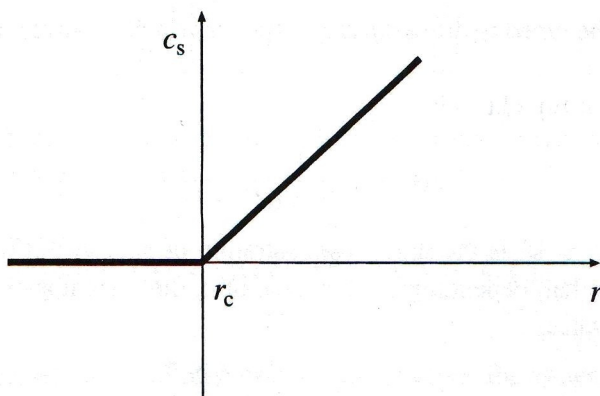


Εικόνα 3. Ανάλυση της σταθερότητας της εξίσωσης (3.12). Η εξέλιξη της συγκέντρωσης, c , μπορεί να εξαχθεί από το πρόσημο της μεταβολής dc/dt (βέλη). Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να δούμε ότι η λύση σταθερής κατάστασης $c_s = r$, είναι σταθερή ενώ η λύση $c_s = 0$ είναι ασταθής.

Η κατάσταση που περιγράφεται παραπάνω είναι ένα παράδειγμα δυναμικής, ή κινητικής, μεταβολής φάσης. Αν χαρακτηρίσουμε το σύστημα από την ασυμπτωτική του συμπεριφορά σε μεγάλους χρόνους (μια κινητική ιδιότητα), θα παρατηρήσουμε ότι το σύστημα υφίσταται μια απότομη μεταβολή φάσης καθώς το r αυξάνεται από τις αρνητικές στις θετικές τιμές (Εικόνα 4). Συνεπώς, η συγκέντρωση c_s διαδραματίζει τον ίδιο ρόλο με αυτόν μιας παραμέτρου κατά την μεταβολή φάσης συστημάτων σε ισορροπία: για παράδειγμα, είναι ανάλογο με τον μαγνητισμό ενός σιδηρομαγνήτη. Ομοίως, το r είναι το κρίσιμο πεδίο, όπως η θερμοκρασία στις μετατροπές των σιδηρομαγνητών. Έτσι θα μπορούσαμε να ορίσουμε κρίσιμους εκθέτες, όμοιους με εκείνους των συστημάτων ισορροπίας κατά τις μεταβολές φάσης. Για παράδειγμα ο εκθέτης β δίνεται από την σχέση

$$c_s(r) - c_s(r_c) \sim (r - r_c)^\beta \quad (3.13)$$

όπου $r_c=0$ είναι η κρίσιμη τιμή του r στο σημείο μεταβολής. Η προηγούμενη ανάλυση προβλέπει ότι για το *πρώτο μοντέλο του Schlögl* είναι $\beta=1$.



Εικόνα 4. Δυναμική μεταβολή φάσης. Η συγκέντρωση σταθερής κατάστασης c_s υφίσταται μια απότομη μεταβολή (από το μηδέν στο άπειρο) καθώς το r περνάει την κρίσιμη τιμή $r_c=0$.

Μια ενδιαφέρουσα ερώτηση είναι το ποια αποτελέσματά μας είναι αυτά που επηρεάστηκαν από την θεώρηση ότι η διαδικασία είναι οριακής – αντίδρασης. Για μετατροπές φάσης ισορροπίας, ξέρουμε ότι το σύστημα είναι γεμάτο από διακυμάνσεις. Είναι λοιπόν λογικό ότι η φύση της δυναμικής μετατροπής φάσης θα είχε αλλάξει δραματικά αν οι προκείμενες διαδικασίες ήταν οριακής-διάχυσης και ευαίσθητες στις διακυμάνσεις. Αυτό είναι λοιπόν το θέμα: για παράδειγμα, οι κρίσιμοι εκθέτες έχουν διαφορετικές τιμές από αυτές που προκύπτουν από τις κλασσικές εξισώσεις ρυθμού, και εξαρτώνται από τις διαστάσεις του χώρου.

3.4 Εξισώσεις αντίδρασης – διάχυσης

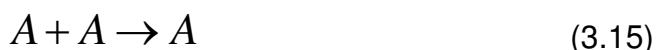
Οι συνθήκες της οριακής – διάχυσης επηρεάζουν την κινητική όλων των δυναμικών διαδικασιών, ως ένα σημείο, ακόμα και εκείνες που δεν υπόκεινται σε κινητική μετατροπής φάσεων. Σε αυτή την περίπτωση η ανάγκη να ερμηνεύσουμε τις διακυμάνσεις κάνουν το πρόβλημα λίγο πιο πολύπλοκο και ενδιαφέρον.

Ένας προφανής τρόπος να μελετήσουμε (μερικά) τις διακυμάνσεις είναι να αντικαταστήσουμε την ολική συγκέντρωση $c(t)$ από μερικές (τοπικές) εξισώσεις πυκνότητας. Έστω ότι το $\rho_i(x,t)$ αντιπροσωπεύει την μερική πυκνότητα των στοιχείων X_i στην θέση x και σε χρόνο t . Αν υποδιαιρέσουμε τον χώρο σε μοναδιαία κομμάτια όγκου v (κυψελίδα), τότε οι μερικές πυκνότητες είναι απλά $\rho_i(x) = \frac{\langle n_i \rangle}{v}$, όπου n_i είναι ο αριθμός των X_i σωματιδίων στην κυψελίδα που βρίσκονται γύρω από το x . Ο αριθμός των σωματιδίων αλλάζει λόγω των αλληλεπιδράσεων μέσα στην κυψελίδα και λόγω της διάχυσης των σωματιδίων μεταξύ των κυψελίδων. Ο χρόνος διάχυσης μέσα σε μια κυψελίδα εξαρτάται από το μέγεθος της κυψελίδας, οπότε οι κυψελίδες πρέπει να είναι αρκετά μικρές ώστε να μπορούν να μελετηθούν με την βοήθεια των κλασσικών εξισώσεων ρυθμού. Σε αυτή την περίπτωση οι συγκεντρώσεις ικανοποιούν την εξίσωση αντίδρασης-διάχυσης :

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 \rho_i(x,t) + R[\{\rho_j(x,t)\}] \quad (3.14)$$

Εδώ το R είναι μια συνάρτηση του $\{\rho_j\}$, που δείχνει τις αντιδράσεις μέσα στις κυψελίδες. Ο υπόλοιπος όρος περιγράφει την διάχυση των σωματιδίων μεταξύ των κυψελίδων, με την διάχυση μεταξύ διαφορετικών ειδών σωματιδίων να χαρακτηρίζεται από διαφορετικές σταθερές διάχυσης.

Σαν παράδειγμα ας θεωρήσουμε την διαδικασία αντίδρασης με ένα είδος στοιχείων



Αυτή η πολύ απλή αντίδραση είναι ένα λογικό μοντέλο για πολύπλοκα συστήματα. Η εξίσωση αντίδρασης –διάχυσης θα μπορούσε να είναι

$$\frac{\partial \rho_A(x,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho_A(x,t) - k \rho_A(x,t)^2 \quad (3.16)$$

Μπορούμε να παρατηρήσουμε την ομοιότητα του όρου που αναφέρεται στην αντίδραση με την κλασσική εξίσωση ρυθμού $\frac{dc_A(t)}{dt} = -kc_A^2$. Μάλιστα μπορούμε να οδηγηθούμε στην κλασσική εξίσωση ρυθμού απλά αγνοώντας τις διακυμάνσεις και αντικαθιστώντας $\rho_A(x,t) = c_A(t)$ στην (3.16). Γι' αυτό το λόγο το όριο της κλασσικής εξίσωσης ρυθμού αναφέρεται ως «μέσου πεδίου» (*mean – field*).

Μια δυσκολία με τις εξισώσεις αντίδρασης –διάχυσης είναι ο προσδιορισμός των συντελεστών διάχυσης και των σταθερών αντίδρασης. Κάποιος αναμένει ότι τα κύρια χαρακτηριστικά της κινητικής του συστήματος είναι ανεξάρτητα από τις ακριβείς τιμές τους. Μια δυσκολία έγκειται και στην ξεχωριστή φύση των αντιδρώντων. Η πυκνότητα ρ αναπαριστά τον μέσο αριθμό των σωματιδίων σε μια κυψελίδα (μετά από πολλές προσομοιώσεις της διαδικασίας), $\langle n \rangle$, αλλά δεν συνυπολογίζει διακυμάνσεις από το μέσο όρο, $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$. Αν το n είναι μεγάλο αυτές οι διακυμάνσεις είναι αμελητέες. Συνεπώς, οι κυψελίδες πρέπει να είναι αρκετά μικρές ώστε να ικανοποιούν τις κλασσικές εξισώσεις ρυθμού, αλλά αρκετά μεγάλες ώστε να εξαλείφονται οι διακυμάνσεις στον αριθμό των σωματιδίων. Αυτή η μη πραγματική θεώρηση δεν μπορεί πάντα να επιτευχθεί. Στην πραγματικότητα η εξίσωση (3.16) αποτυγχάνει στο να προβλέψει την κινητική θεωρία της διαδικασίας της οριακής –διάχυσης γι' αυτό τον λόγο.

Λόγω της ανικανότητας των εξισώσεων αντίδρασης –διάχυσης να αντιμετωπίσουν τις διακυμάνσεις, οι διακυμάνσεις αυτές αντιμετωπίζονται με προσέγγιση «μέσου πεδίου». Μια ενδιαφέρουσα δυνατότητα που μας δίνει μια τέτοιου είδους προσέγγιση είναι το να προσθέσουμε όρους στοχαστικού θορύβου (*stochastic noise terms*).

4. Μοντέλα απλής αντίδρασης

Τα απλούστερα μοντέλα των αντιδράσεων οριακής –διάχυσης παρουσιάζουν ανώμαλη κινητική και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επεξηγήσουν χαρακτηριστικές γενικές αρχές. Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων ενός είδους $A + A \rightarrow A$ ή στην εξαύλωση $A + A \rightarrow 0$, παρουσιάζεται πιο καθαρά η επίδραση της διάχυσης. Οπότε χρησιμοποιούμε αυτά τα μοντέλα για να εξάγουμε τεχνικές ανάλυσης, όπως κλιμάκωση (scaling) και δραστικές εξισώσεις ρυθμού (effective rate equations). Με την αντίδραση δύο ειδών στοιχείων $A + B \rightarrow C$ ανακύπτει το σημαντικό αποτέλεσμα του διαχωρισμού (segregation), και δίνεται έμφαση στον ρόλο που παίζουν οι διακυμάνσεις στις μερικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

4.1 Αντιδράσεις ενός είδους στοιχείων: scaling and effective rate equations

Η διαδικασία αντίδρασης ενός είδους στοιχείων αποτελείται από σωματίδια που όλα ανήκουν στο ίδιο είδος A , που διαχέονται και όταν συναντώνται εξαυλώνονται σύμφωνα με το σχήμα



Η αντίδραση είναι άμεση, και όλα τα σωματίδια διαχέονται με την ίδια σταθερά διάχυσης D . Το μοντέλο είναι πιο γενικό από ότι φαίνεται με την πρώτη ματιά. Για παράδειγμα, περιλαμβάνει την περίπτωση κατά την οποία τα σωματίδια δεν εξαϋλώνονται απαραίτητα, αλλά το προϊόν την αντίδρασης (4.1) είναι κάποιο αδρανές στοιχείο που δεν έχει επιπτώσεις στην κινητική του συστήματος. Αυτό κάνει το μοντέλο κατάλληλο για διάφορες περιπτώσεις χημικών αντιδράσεων, ή επιφανειακής κατάλυσης, όταν η απορρόφηση του προϊόντος από την επιφάνεια είναι άμεση. Στην σχετική αντίδραση αλληλεπίδρασης ενός είδους, τα αντιδρώντα σωματίδια συγχωνεύονται για να αποδώσουν ένα σωματίδιο



Εναλλακτικές ερμηνείες της (4.2) είναι δυνατές (για παράδειγμα, όταν δύο σωματίδια αντιδρούν ένα από αυτά εξαϋλώνεται, ή μετασχηματίζεται σε ένα αδρανές στοιχείο κλπ).

Στο σύστημα οριακής –αντίδρασης, αυτές οι διαδικασίες μπορούν να αντιμετωπιστούν χρησιμοποιώντας τις κλασσικές εξισώσεις ρυθμού. Η ολική συγκέντρωση των σωματιδίων A , c , υπακούει την εξίσωση

$$\frac{d}{dt}c(t) = -(2 - \mu)kc^2 \quad (4.3)$$

Όπου $\mu=0$ για την εξαύλωση (4.1) και $\mu=1$ για την περίπτωση της συγχώνευσης (4.2). Η λύση είναι

$$c(t) = \frac{1}{c_0^{-1} + (2 - \mu)kt} \quad (4.4)$$

Όπου $c_0 \equiv c(0)$ είναι η αρχική αντίδραση . Στο ασυμπτωτικό όριο για μεγάλους χρόνους η συγκέντρωση καταλήγει στην $c(t) = \frac{1}{(2-\mu)kt}$. Πρέπει να σημειώσουμε ότι το όριο είναι ανεξάρτητο από την αρχική συγκέντρωση. Η ομοιότητα μεταξύ της εξαύλωσης και την συγχώνευσης φαίνεται από το αποτέλεσμα : η συγκέντρωση στην εξαύλωση είναι μισή από την συγκέντρωση στην συγχώνευση. Το πιο σημαντικό είναι ότι τα συμπεράσματα μας είναι ανεξάρτητα από τις διαστάσεις του χώρου, όπως συμβαίνει πάντα με τις κλασσικές εξισώσεις ρυθμού «μέσου πεδίου» .

Η κατάσταση είναι διαφορετική στην αντίδραση οριακής –διάχυσης . Η ασυμπτωτική συμπεριφορά για μεγάλους χρόνους μπορεί να οδηγήσει σε λογικά συμπεράσματα χρησιμοποιώντας διαδικασίες κλιμάκωσης (scaling). Ας υποθέσουμε ότι η διαδικασία συμβαίνει σε ένα χώρο διαστάσεων d . Αν $d \leq 2$, η διάχυση είναι επαναλαμβανόμενη. Αυτό σημαίνει ότι ένα σωματίδιο με μετατόπιση που δίνεται από τον τύπο $r(t) \sim (Dt)^{1/2}$, σαρώνει όλο τον όγκο $S(t) \sim r(t)^d$ συμπαγώς. Συνεπάγεται λοιπόν, ότι ύστερα από ένα χρόνο t όλα τα σωματίδια μέσα σε αυτό τον όγκο, θα έχουν συγχωνευθεί ή θα έχουν εξαϋλωθεί. Η συγκέντρωση θα είναι λοιπόν

$$c(t) \sim \frac{\text{number of particles left}}{r(t)^d} \sim \frac{1}{(Dt)^{d/2}} \quad (4.5)$$

Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης τώρα εξαρτάται από τις διαστάσεις του χώρου. Είναι ενδιαφέρον, ότι η ασυμπτωτική συμπεριφορά για μεγάλους χρόνους είναι ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση, όπως έχει προβλεφθεί από τις κλασσικές εξισώσεις ρυθμού.

Για διαστάσεις $d > 2$, ο όγκος που διατρέχεται από ένα σωματίδιο δεν είναι πλέον συμπαγής, και το παραπάνω επιχείρημα δεν είναι πλέον αποδεκτό. Έτσι, $S(t) \sim t$ και το σωματίδιο διατρέχει συνεχώς νέα περιοχή. Ο αριθμός των σωματιδίων που μπορεί να συγκρουστούν σε ένα μικρό χρονικό

διάστημα Δt είναι $c \Delta t$, οπότε η ελάττωση στον ολικό αριθμό των σωματιδίων είναι $N - c \Delta t$ (N είναι ο ολικός αριθμός των σωματιδίων σε χρόνο t). Διαμερίζοντας τον όγκο του συστήματος, V , καταλήγουμε στην μεταβολή της συγκέντρωσης των σωματιδίων σε χρονικό διάστημα Δt :

$$\Delta c = -\frac{\Delta N}{V} \sim -\frac{N}{V} c \Delta t = -c^2 \Delta t. \text{ Οπότε, } \frac{dc}{dt} \sim -c^2, \text{ ακριβώς το ίδιο που}$$

προκύπτει για την κλασσική περίπτωση του «μέσου πεδίου» (*mean field*). Για να ανακεφαλαιώσουμε, βλέπουμε ότι, για την αντίδραση οριακής –διάχυσης με ένα είδος στοιχείων, για συγχώνευση ή για εξαύλωση η συγκέντρωση των σωματιδίων μειώνεται ως εξής

$$c(t) \sim \begin{cases} \frac{1}{t^{d/2}}, d \leq 2 \\ \frac{1}{t}, d > 2 \end{cases} \quad (4.6)$$

Η εξάρτηση από την διάσταση d του συστήματος προέρχεται από τις φυσικές ιδιότητες της διάχυσης. Για $d > d_c = 2$ η θεωρία «μέσου πεδίου» των κλασσικών εξισώσεων ρυθμού είναι εφαρμόσιμη, και η διάχυση παύει να είναι σημαντική. Η διάσταση d_c στην οποία συμβαίνει αυτή η μετατροπή, είναι γνωστή ως άνω κρίσιμη διάσταση. Η συμπεριφορά στην $d_c = 2$ δεν είναι ακριβώς όμοια με το όριο του «μέσου πεδίου». Στην περίπτωση μας, λόγω

του γεγονότος ότι $c \sim \frac{1}{S(t)}$, για $d < 2$, μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτό

ισχύει και στην κρίσιμη διάσταση, οπότε για $d = d_c = 2$ περιμένουμε ότι

$c \sim \frac{\ln t}{t}$. Τέτοιες λογαριθμικές διορθώσεις είναι συνήθεις για συστήματα

στην άνω κρίσιμη διάσταση.

Μια διαφορετική προσέγγιση για να μελετήσουμε τις αντιδράσεις οριακής –διάχυσης είναι η μέθοδος των δραστικών εξισώσεων ρυθμού. Η ιδέα είναι να βρούμε μια διαφορική εξίσωση όμοια με την κλασσική εξίσωση ρυθμού για την περίπτωση της οριακής –αντίδρασης, αλλά έτσι ώστε να μπορεί να προβλέψει την ανωμαλίες της κινητικής σωστά. Μια δυνατότητα είναι να χρησιμοποιήσουμε μια σταθερά ρυθμού εξαρτημένη από τον χρόνο,

$k=k(t)$. Συνεπώς, έχουμε για παράδειγμα, αν $k(t) \sim \frac{1}{t^{1/2}}$ η εξίσωση (4.3)

οδηγεί σε μια σωστή πρόβλεψη για $d=1$. Σε αυτή την περίπτωση, η ανώμαλη αργή κινητική, φαινομενολογικά εξηγείται από την μείωση της σταθεράς ρυθμού με τον χρόνο.

Μια άλλη δυνατότητα είναι να θεωρήσουμε μια δραστική τάξη αντίδρασης ν στην εξίσωση $\frac{dc}{dt} \sim -c^\nu$. Βάζοντας, $\nu=3$, αναπαράγουμε ακόμα μια φορά την σωστή συμπεριφορά στην μία διάσταση. Αυτή την φορά οι ανωμαλίες στην κινητική εξηγείται από την αύξηση του ν : η συγκέντρωση περισσότερων σωματιδίων σε απόσταση τέτοια ώστε να βρίσκονται σε ακτίνα αντίδρασης είναι λιγότερο πιθανό να συμβεί.

Η δραστική τάξη, ν , μπορεί να προβλεφθεί σύμφωνα με τον παρακάτω συλλογισμό. Αν η διάσταση είναι $d \leq 2$ έτσι ώστε η διάχυση να είναι συμπαγής, ένα σωματίδιο θα μπορούσε τυπικά να αντιδράσει με ένα από τα άμεσα γειτονικά σωματίδια. Η μέση απόσταση των γειτονικών

σωματιδίων είναι $l \sim \frac{1}{c^{1/d}}$, και ο χρόνος διάχυσης είναι $\tau \sim l^2$. Έτσι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης κατά την διάρκεια του χρονικού

διαστήματος $\Delta t = \tau$ είναι $\frac{dc}{dt} \sim \frac{\Delta c}{\tau} \sim -\frac{c}{t} \sim -c^{1+\frac{2}{d}}$. Η δραστική τάξη $\nu=1+2/d$

συμφωνεί με το αποτέλεσμα της εξίσωσης (4.5). Παρατηρούμε ότι το επιχείρημα αυτό δεν ισχύει για $d>2$, γιατί τότε το σωματίδιο δεν θα αντιδράσει απαραίτητα με τα άμεσα γειτονικά σωματίδια.

Οι μέθοδοι της κλιμάκωσης και της δραστηκής εξίσωσης ρυθμού μας προσφέρουν πολλές και σημαντικές γνώσεις. Παρά την φαινόμενη φύση τους, οι δραστηκές εξισώσεις ρυθμού μπορεί κάποιες φορές να μας οδηγούν σε πιο ακριβείς προβλέψεις. Για παράδειγμα, ας φανταστούμε την συγχώνευση ή την εξαύλωση με την εισαγωγή ομογενών ειδών με ρυθμό R (ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου). Η μεταβολή στην συγκέντρωση λόγω της εισαγωγής

σωματιδίων είναι $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{input} = R$. Εύκολα, τότε, θα μπορούσε το σύστημα να περιγραφεί από την δραστηκή εξίσωση ρυθμού

$$\frac{d}{dt}c(t) = -kc^{1+\frac{2}{d}} + R \quad (4.7)$$

Αντικαθιστώντας $\frac{dc}{dt} = 0$, οδηγούμαστε στην σταθερή λύση $c_s \sim R^{\frac{d}{2+d}}$, που είναι και η σωστή.

Από την άλλη πλευρά, οι περιορισμοί της κλιμάκωσης (scaling) και των δραστηκών εξισώσεων ρυθμού είναι προφανείς. Μπορούν να προβλέψουν τον εκθέτη της μείωσης νόμου –δύναμης σε μεγάλους χρόνους, αλλά αποτυγχάνουν να προβλέψουν την ασυμπτωτική τιμή του πλάτους της μείωσης. Επίσης, πρέπει να σημειώσουμε ότι με αυτές τις προσεγγίσεις δεν έχουμε την δυνατότητα να διαχωρίσουμε την συγχώνευση των σωματιδίων από την εξαύλωση τους. Χωρίς αμφιβολία, το μεγαλύτερο μειονέκτημα των τεχνικών κλιμάκωσης είναι ότι η ανάλυση των μοντέλων αντίδρασης απαιτεί νέες ιδέες και δεν υπάρχει κάποιος συγκεκριμένος τρόπος για να τον ακολουθούμε σε κάθε περίπτωση.

4.2.Εξαύλωση δύο ειδών στοιχείων : διαχωρισμός (segregation)

Αυξάνοντας την πολυπλοκότητα του συστήματος μπορούμε να μελετήσουμε την εξαύλωση δύο ειδών στοιχείων , δηλαδή



Αντί για εξαύλωση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το προϊόν είναι ένα αδρανές στοιχείο που δεν επηρεάζει την κινητική του συστήματος. Οι κατάλληλες εξισώσεις ρυθμού «μέσου πεδίου» που να ισχύουν για την περίπτωση οριακής –αντίδρασης είναι

$$\begin{aligned} \frac{dc_A(t)}{dt} &= -kc_A c_B \\ \frac{dc_B(t)}{dt} &= -kc_A c_B \end{aligned} \quad (4.9)$$

Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι $\frac{dc_A}{dt} - \frac{dc_B}{dt} = 0$, έτσι η διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων των δύο στοιχείων διατηρείται σταθερή $c_A(t) - c_B(t) = \text{constant} = c_A(0) - c_B(0)$. Σύμφωνα με αυτά, είναι εύκολο να βρούμε την συγκέντρωση του ελάχιστον στοιχείου (την μικρότερη από τα c_A , c_B)

$$c = \frac{c_0 \delta_0 e^{-k\delta_0 t}}{(c_0 + \delta_0) - c_0 e^{-k\delta_0 t}} \quad (4.10)$$

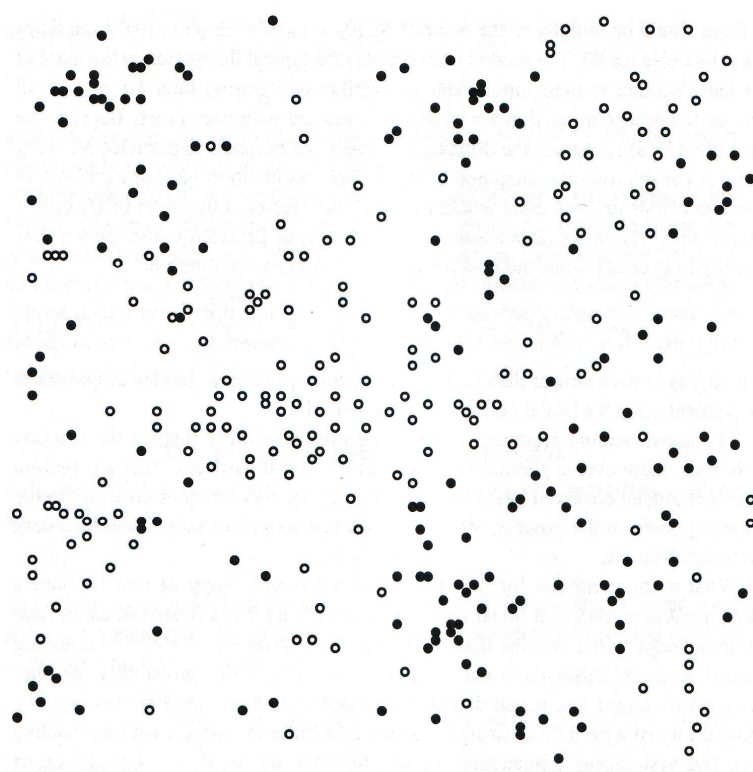
Όπου c_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του ελάσσονος στοιχείου και $\delta_0 \equiv |c_A(0) - c_B(0)|$. Αυτό σημαίνει ότι τα ελάσσονα στοιχεία μειώνονται εκθετικά με τον χρόνο και ο ρυθμός μείωσης είναι ανάλογος του δ_0 . Στην ειδική περίπτωση όπου $c_A(0) = c_B(0)$ η μείωση είναι αλγεβρική με $c \sim \frac{1}{kt}$.

Η ανάλυση της εξαύλωσης των δύο ειδών στοιχείων στην περιοχή της οριακής διάχυσης, φέρνει στο φως τον σημαντικό ρόλο των διακυμάνσεων στην μερική συγκέντρωση των αντιδρώντων. Ας φανταστούμε ότι τα δύο στοιχεία διαχέονται με ίσες σταθερές διάχυσης D , και ότι αρχικά οι συγκεντρώσεις είναι ίσες. Σε μια περιοχή χώρου γραμμικού μεγέθους r , θα έχουμε αρχικά σωματίδια A της τάξεως των $N_A(0) = c_A(0)r^d \pm \sqrt{c_A(0)r^d}$ (και ομοίως τα σωματίδια B). Ο δεύτερος όρος δηλώνει τις τυπικές διακυμάνσεις στον αριθμό των σωματιδίων, λόγω της αρχικής τους τυχαίας κατανομής. Κατά την διάρκεια του χρονικού διαστήματος $Dt \sim r^{1/2}$, όλα τα σωματίδια μέσα σε αυτό το πλαίσιο θα έχουν αντιδράσει μεταξύ τους. Επειδή η αντίδραση (4.8) διατηρεί την διαφορετικότητα στον αριθμό των σωματιδίων $N_A - N_B$ (αυτό είναι ανάλογο με τον νόμο διατήρησης της ολικής συγκέντρωσης $c_A - c_B$), στο τέλος της διαδικασίας θα έχουν μείνει στην περιοχή που μελετούμε A σωματίδια σε αριθμό της τάξεως $\sqrt{c_A(0)r^d}$. (Εδώ έχουμε θεωρήσει, χωρίς να χάσουμε την γενικότητα της μελέτης μας, ότι τα στοιχεία είδους A είναι τοπικά σε πλεόνασμα). Οπότε η συγκέντρωση των A σωματιδίων σε χρόνο t , είναι

$$c_A(t) \sim \frac{N_A(t)}{r^d} \sim \frac{\sqrt{c_A(0)r^d}}{r^d} \sim \frac{\sqrt{c_A(0)}}{(Dt)^{d/4}} \quad (4.11)$$

Αυτή η μείωση είναι ακόμα πιο αργή από την διαδικασία της ενός είδους εξαύλωση και το πλάτος είναι εξαρτημένο την αρχική συγκέντρωση των σωματιδίων.

Ο παραπάνω συλλογισμός περιλαμβάνει επίσης την πιθανότητα κατά την διάρκεια της διαδικασίας να αναπτύσσονται εναλλακτικές περιοχές A και B σωματιδίων. Αυτό το αποτέλεσμα (segregation) έχει όντως παρατηρηθεί στις προσομοιώσεις, και συμβάλλει αποφασιστικά στην επιβράδυνση της διαδικασίας, εφόσον οι αντιδράσεις συμβαίνουν στα όρια μεταξύ των περιοχών.



Εικόνα 5. Διαχωρισμός των ειδών κατά την διαδικασία $A + B \rightarrow 0$ Εδώ φαίνεται η κατάσταση ενός πλέγματος μεγέθους 100×100 , που ξεκίνησε γεμίζοντας όλες τις θέσεις με σωματίδια A (•) και B (◦), με ίσες πιθανότητες και τυχαία, μετά από 10^6 χρονικά βήματα. Ο διαχωρισμός ανάμεσα σε περιοχές που έχουν πιο πολλά A και πιο πολλά B είναι ξεκάθαρος.

Ποια είναι όμως η συνθήκη για την σταθερότητα μιας περιοχής. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια περιοχή A σωματιδίων, γραμμικού μεγέθους r . Η πιθανότητα ένα B σωματίδιο να εξαϋλωθεί στην προσπάθειά του να διασχίσει την περιοχή δίνεται από την σχέση $S_B(t)C_A(t) \sim r^2 r^{-d/2}$ (υποθέτοντας ότι $d > 2$ και ότι η διάχυση δεν είναι επαναλαμβανόμενη). Για $d < 4$ αυτή η πιθανότητα εξαφανίζεται καθώς το r αυξάνεται και εφόσον οι περιοχές είναι σταθερές, αλλά για $d \geq 4$ υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ενός σωματιδίου να

διασχίσει μια περιοχή διαφορετικών ειδών χωρίς να αντιδράσει και το σύστημα αναμειγνύεται δραστικά. Με άλλα λόγια, $d_c = 4$ είναι το άνω όριο της διάστασης στο οποίο η προσέγγιση «μέσου –πεδίου» ισχύει οπότε η σχέση (4.11) ισχύει μόνο για $d \leq 4$. Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι σε αυτή την περίπτωση η ανώμαλη αργή αύξηση λαμβάνει χώρα ακόμα και στην φυσική περίπτωση των τριών διαστάσεων, $d=3$.

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων είναι ένα παράδειγμα δημιουργίας δομών, που εμφανίζεται σε διάφορα συστήματα οριακής –διάχυσης: πολύπλοκες δομές και συσχετίσεις μπορούν να αναπτυχθούν σε διάφορα μήκη. Ας θεωρήσουμε την απόσταση ανάμεσα στα πιο κοντινά σωματίδια στο μοντέλο της εξαύλωσης δύο ειδών σωματιδίων στη μία διάσταση (Εικόνα 6). Το μέγεθος μιας περιοχής μεγαλώνει ως $r \sim t^{1/2}$ και η συγκέντρωση των σωματιδίων $c_A \sim \frac{1}{t^{1/4}}$. Εφόσον ο αριθμός των σωματιδίων σε μια περιοχή αυξάνεται με την σχέση $N_A \sim rc_A \sim t^{1/4}$ τότε η τυπική απόσταση ανάμεσα σε γειτονικά σωματίδια είναι

$$l_{AA} \sim \frac{r}{N_A} \sim t^{1/4} \quad (4.12)$$

Για το l_{AB} , δηλαδή την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων στα όρια των γειτονικών περιοχών, πρέπει να εργαστούμε πιο προσεκτικά και μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα από την δραστική εξίσωση ρυθμού

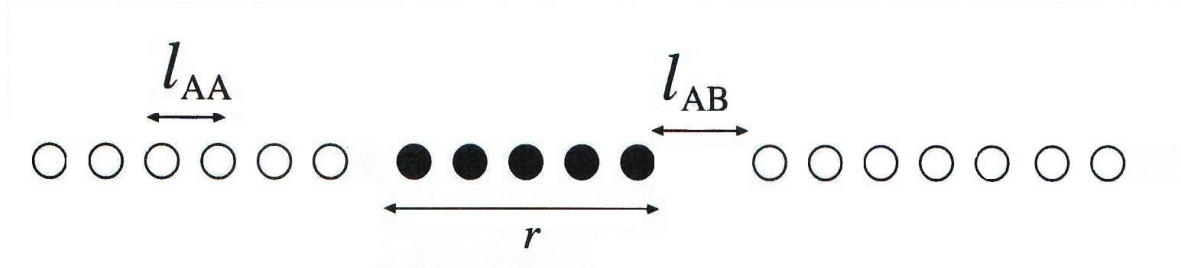
$\frac{dc}{dt} \sim -\frac{N_{AB}}{V\tau}$. N_{AB} είναι ο αριθμός των γειτονικών ζευγαριών A –B ή απλά ο αριθμός των δεσμών ανάμεσα στις περιοχές, όπου οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, V είναι ο όγκος του συστήματος, και $\tau \sim \frac{l_{AB}^2}{D}$ είναι ο τυπικός χρόνος

διάχυσης που απαιτείται για την αντίδραση ενός ζεύγους A –B σωματιδίων.

Εφόσον $N_{AB} \sim \frac{V}{r} \sim \frac{1}{t^{1/2}}$, βρίσκουμε ότι $\frac{dc}{dt} \sim -\frac{1}{t^{5/4}} \sim -\frac{1}{t^{1/2}l_{AB}^2}$ ή

$$l_{AB} \sim t^{3/8} \quad (4.13)$$

Έτσι έχουμε αναγνωρίσει τουλάχιστον τρία μεγέθη κλίμακας (r, l_{AA}, l_{AB}), που αναπτύσσονται με διαφορετικό ρυθμό.



Εικόνα 6. Η διαδικασία $A + B \rightarrow 0$ σε μικροσκοπική κλίμακα μεγέθους. Το μέγεθος μιας περιοχής συμβολίζεται με r , το κενό ανάμεσα στις περιοχές με l_{AB} , και η μέση απόσταση μεταξύ σωματιδίων σε μια περιοχή με l_{AA} . Οι παραπάνω ποσότητες φαίνονται στην σχηματική παράσταση της διαδικασίας εξαύλωσης δύο ειδών σε μία διάσταση.

Τέλος, θα θέλαμε να τονίσουμε τον ρόλο των διακυμάνσεων στην αρχική κατανομή της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο σύστημα που μελετά την διαδικασία της εξαύλωσης δύο ειδών σωματιδίων. Ας φανταστούμε ένα σύστημα στο οποίο τα A και B σωματίδια παράγονται εξαρχής μέσω του μηχανισμού $C \rightarrow A + B$. Υποθέτουμε ότι ξεκινάμε μόνο με C σωματίδια, τα οποία αποσυντίθεται σε ζευγάρια A –B. Αφήνουμε τα προϊόντα A, B να διαχυθούν στο χώρο για ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα t_0 , και τότε μόνο αρχίζουν να εξαυλώνονται με την διαδικασία (4.8). Το σύστημα που δημιουργείται με αυτό τον τρόπο ονομάζεται geminate. Η αρχική του κατάσταση είναι προφανώς πολύ συσχετισμένη : κάθε A σωματίδιο έχει ένα ταιριαστό B μέσα σε μια ακτίνα το οποίο καθορίζεται από την αρχική

διαδικασία διάχυσης $l_0 \sim \sqrt{D\tau_0}$. Γι' αυτό σε μια περιοχή μεγέθους $r(t) \gg l_0$ ο αριθμός των σωματιδίων A είναι σχεδόν ίσος με τον αριθμό των B. Το αποτέλεσμα είναι ότι αν γίνει εξαύλωση μέσα σε αυτή την περιοχή θα μείνουν ελάχιστα σωματίδια. Οπότε η συγκέντρωση θα είναι $c(t) \sim \frac{1}{t^{d/2}}$ αντί για $c \sim \frac{1}{t^{d/4}}$ που βρέθηκε με τυχαίες αρχικές συνθήκες.

4.3 Διακριτές διακυμάνσεις

Έχουμε επιβεβαιώσει την επίδραση της διάχυσης και των διακυμάνσεων συγκέντρωσης στην κινητική της διαδικασίας της οριακής – διάχυσης. Στην συνέχεια θα μελετήσουμε το μοντέλο των ψηφοφόρων, το οποίο δίνει έμφαση σε μια άλλη πηγή ανώμαλης κινητικής: τις διακριτές διακυμάνσεις (van Kampen, 1981, ben-Avraham, 1987). Το μοντέλο των ψηφοφόρων είναι παρόμοιο με την διαδικασία διάχυσης δύο ειδών στοιχείων του προηγούμενου κεφαλαίου αλλά με διαφορετικά προϊόντα:

$$A + B \rightarrow \begin{cases} 2A & \text{with probability } \frac{1}{2} \\ 2B & \text{with probability } \frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.14)$$

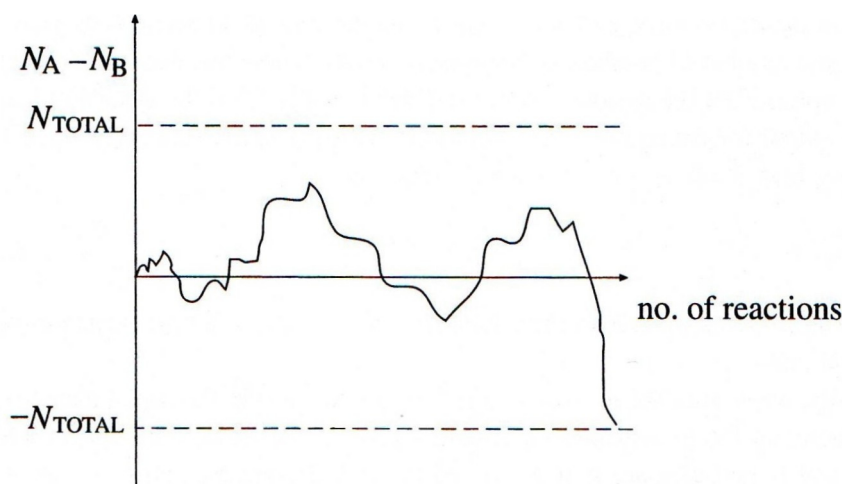
Θα μπορούσαμε να φανταστούμε τα A και B σαν του Δημοκρατικούς και τους Ρεπουμπλικάνους, αντιστοίχως. Όταν ένας Δημοκρατικός και ένας Ρεπουμπλικάνος συναντώνται μια «αντίδραση» λαμβάνει χώρα, όπου κάποιος από τους δύο μπορεί να πείσει τον άλλο να ψηφίσει το κόμμα του. Αυτό θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελεί ένα αφελέξ μοντέλο του πολιτικού χάρτη πριν τις εκλογές.

Αφού οι δύο διαδικασίες της σχέσης (4.14) είναι ισοπίθανες, παίρνουμε την εξίσωση ρυθμού «μέσου –πεδίου»

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{1}{2}kc_Ac_B - \frac{1}{2}kc_Ac_B = 0 \quad (4.15)$$

και ομοίως για dc_B/dt . Με άλλα λόγια, οι συγκεντρώσεις c_A και c_B παραμένουν σταθερές- δεν συμβαίνει τίποτα.

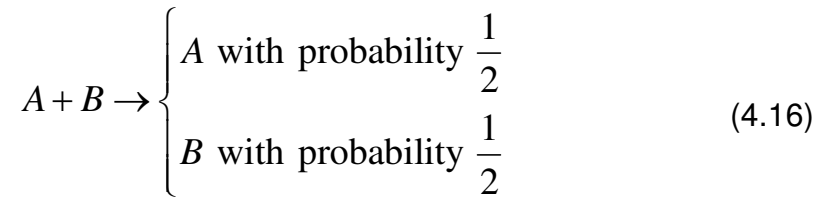
Παρόλα αυτά, βλέποντας το από μια διαφορετική σκοπιά, θα μελετήσουμε το κενό στον αριθμό των ψηφοφόρων, $\Delta t \equiv N_A(t) - N_B(t)$. Κάθε φορά που μια αντίδραση συμβαίνει το Δt μεταβάλλεται ± 2 . Γι' αυτό, το Δt πραγματοποιεί έναν τυχαίο περίπατο και το μέσο κενό αυξάνεται με $\langle \Delta(t)^2 \rangle \sim \text{number of interactions}$. Αν ο αριθμός των ψηφοφόρων είναι πεπερασμένος, αργά ή γρήγορα, η διαδικασία θα τελειώσει όταν όλοι θα ανήκουν στο ίδιο κόμμα (Εικόνα 7). Η σημαντική διαφορά από την πρόβλεψη (4.15) προέρχεται από τις διακυμάνσεις στον αριθμό των σωματιδίων, τις οποίες τώρα λαμβάνουμε υπόψη. Σημειώνουμε επίσης ότι δεν υπάρχει αντίλογος: $\langle \Delta(t) \rangle = \Delta(0)$, ακριβώς όπως στην (4.15) και όταν οι ψηφοφόροι είναι άπειροι η διαδικασία δεν τελειώνει ποτέ.



Εικόνα 7. Διακριτές διακυμάνσεις στο μοντέλο των ψηφοφόρων. Η διαφορά μεταξύ των μελών διαφορετικών ειδών, $N_A - N_B$, εξελίσσεται σαν τυχαίος περίπατος, με τον αριθμό των αντιδράσεων να υποδηλώνει την

μεταβλητή του χρόνου. Η διαδικασία σταματά όταν όλοι οι ψηφοφόροι έχουν μεταλλαχθεί στο ίδιο είδος.

Σε μερικές περιπτώσεις, ωστόσο, οι διακριτές διακυμάνσεις μεταβάλλουν σημαντικά την κινητική της αντίδρασης. Σαν παράδειγμα, ας θεωρήσουμε το στοχαστικό μοντέλο εξαύλωσης δύο ειδών στοιχείων :



Η συνολική επίδραση αυτών των αντιδράσεων είναι να εξαυλώνουν ίσο αριθμό A και B σωματιδίων, έτσι ώστε να αναμένουμε παρόμοια κινητική στην εξαύλωση δύο ειδών. Η διαφορά είναι ότι στην προηγούμενη διαδικασία, το κενό $\Delta = N_A - N_B$ διατηρείται σε κάθε αντίδραση αν και στην διαδικασία (4.16) το Δ πραγματοποιεί τυχαίο περίπατο, όπως στο μοντέλο των ψηφοφόρων.

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα geminate. Σε μια περιοχή μεγέθους $r \gg l_0$ έχουμε τον ίδιο αριθμό, $c_0 r^d$, A και B σωματιδίων. Μετά από χρόνο $t \sim r^2$, όταν όλες οι αντιδράσεις έχουν συμβεί η στοχαστική εξαύλωση θα έχει δημιουργήσει ένα περίσσειμα σωματιδίων του ενός είδους της τάξης του

$\sqrt{c_0 r^d}$. Τότε η συγκέντρωση μειώνεται ως $c(t) \sim \frac{1}{t^{d/4}}$. Γι' αυτό αν και

αρχίσαμε με ένα σύστημα geminate, το οποίο κανονικά θα εξελισσόταν χωρίς διαχωρισμό, οι διακριτές διακυμάνσεις οδηγούν σε διαχωρισμό των ειδών και επιβραδύνουν την κινητική δραστικά.

4.4 Άλλες μέθοδοι

Προφανώς υπάρχουν άπειρα πιθανά μοντέλα. Για την οριακή – αντίδραση αυτό δεν παρουσιάζει κάποιο πρόβλημα, επειδή η μέθοδος της κλασσικής εξίσωσης ρυθμού μπορεί να καταπιαστεί με οποιαδήποτε διαδικασία. Στην περίπτωση των αντιδράσεων οριακής – διάχυσης δεν διαθέτουμε ένα τόσο ισχυρό εργαλείο και η μελέτη του κάθε συστήματος απαιτεί ξεχωριστή προσπάθεια. Για αυτό τον λόγο εστιάζουμε στα πιο βασικά σχήματα αντιδράσεων, ελπίζοντας να μάθουμε γενικές αρχές από τα απλά αυτά παραδείγματα. Παρακάτω, αναφέρουμε μερικές γενικές τάσεις στην έρευνα.

Μηχανισμοί αντίδρασης : έχουμε θεωρήσει μόνο τις ιδιαίτερες περιπτώσεις για $\tau_{diff} \ll \tau_{reac}$ (οριακής –αντίδρασης) και $\tau_{diff} \gg \tau_{reac}$ (οριακής –διάχυσης). Η ενδιάμεση περίπτωση στην οποία $\tau_{diff} \approx \tau_{reac}$ είναι επίσης ενδιαφέρουσα. Για παράδειγμα σε μοντέλα που μελετώνται σε πλέγματα, μια σύγκρουση σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση με πιθανότητα μικρότερη της μονάδας, ή ένας προκαθορισμένος αριθμός συγκρούσεων μπορεί να απαιτείται προκειμένου να συμβεί η αντίδραση.

Μηχανισμοί μεταφοράς: έχουμε αναφέρει μόνο τα απλούστερα παραδείγματα της διάχυσης. Μερικές γενικές περιπτώσεις περιέχουν διαφορετικά είδη που διαχέονται με διαφορετικές σταθερές διάχυσης, διάχυση με κατεύθυνση, σωματίδια που πραγματοποιούν CTRW (Continuous Time Random Walk) ή πτήσεις Levy, σωματίδια που κινούνται βαλλιστικά ($r \sim t$) ή ακόμα στατικά σωματίδια που αντιδρούν από απόσταση. Κάθε μία από αυτές τις επιλογές δημιουργούν καινούριες συμπεριφορές.

Σχήματα αντιδράσεων : οι πιθανότητες εδώ είναι αληθινά ατελείωτες, έτσι η έρευνα είναι περιορισμένη μόνο σε βασικά σχήματα αντιδράσεων. Μερικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα.

Μια γενίκευση της διαδικασίας διάχυσης ενός είδους που είδαμε στην παράγραφο (4.1) είναι η διαδικασία πολλών –σωμάτων

$$nA \rightarrow mA \quad (4.17)$$

Η εξαύλωση συμβαίνει όταν $n=2$ και $m=0$ και ο μετασχηματισμός των σωματιδίων όταν $n=2$ και $m=1$. Μια σημαντική επίδραση είναι ότι η αύξηση του n μειώνει την άνω κρίσιμη διάσταση.

Η διαδικασία του μετασχηματισμού μπορεί να γενικευθεί ως

$$A_k + A_l \rightarrow A_{k+l} \quad (4.18)$$

Εδώ το A_k μπορεί να αναπαριστά ένα σωματίδιο μάζας km_0 , ένα σωματίδιο με φορτίο ke , ή ένα πολυμερές με k μονομερή και τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται για να αποδώσουν ένα σώμα με μεγαλύτερη μάζα ή φορτίο ή ένα μεγαλύτερο πολυμερές. Αν οι συντελεστές διάχυσης εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων, αυτό αποδίδει ένα ισχυρό μοντέλο με ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών. Αν η σταθερά διάχυσης είναι ίδια για όλα, k , και αν εστιάσουμε στον συνολικό αριθμό των σωματιδίων, ανεξάρτητα από το k , η διαδικασία μετατρέπεται σε μετασχηματισμό ενός είδους.

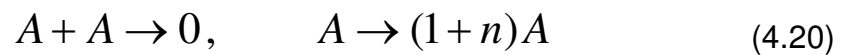
Το μοντέλο εξαύλωσης n –ειδών αναφέρεται σε n διαφορετικά είδη, A_1, A_2, \dots, A_n . Τα σωματίδια διαχέονται και εξαυλώνονται μέσω σύγκρουσης, εάν ανήκουν σε διαφορετικά είδη:

$$A_i + A_j \rightarrow 0, \quad i \neq j \quad (4.19)$$

Όταν $n=2$ επανερχόμαστε στο μοντέλο εξαύλωσης δύο ειδών της παραγράφου 4.2. Όταν $n \rightarrow \infty$ η διάκριση μεταξύ των ειδών δεν έχει καμία σημασία, γιατί σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία είναι ίδια με την εξαύλωση ενός είδους. Οπότε λόγω των διαφορετικών τιμών του n το μοντέλο μπορεί να

εφαρμοστεί για όλες τις διαφορετικές κινητικές της εξαύλωσης ενός είδους και των δύο ειδών σωματιδίων.

Σαν ένα τελευταίο παράδειγμα αναφέρουμε το μοντέλο branching annihilating walks (BAW). Είναι όμοιο με την εξαύλωση ενός είδους στην οποία, όταν τα δύο σωματίδια συναντηθούν εξαϋλώνονται, αλλά επιπλέον τα σωματίδια δημιουργούν n προϊόντα :



Το σύστημα παρουσιάζει μια κινητική μετατροπή φάσης, όμοια με το πρώτο μοντέλο του *Schlögl* , αλλά με κρίσιμους εκθέτες διαφορετικούς από αυτούς του μέσου –πεδίου.

B) Πειραματικό μέρος

1. Προσομοίωση

Η επιστήμη της υπολογιστικής φυσικής ερευνά μοντέλα του φυσικού και τεχνητού κόσμου με σκοπό την κατανόηση τους όσο το δυνατόν καλύτερα. Σε αυτό το καινούριο πεδίο, οι υπολογιστές χρησιμοποιούνται για να λύνουν προβλήματα των οποίων η πολυπλοκότητα και δυσκολία ξεπερνά τα ανθρώπινα όρια. Μερικές φορές ο υπολογιστής χρησιμοποιείται ως υπερ-υπολογιστική μηχανή, άλλες φορές σαν εργαστήριο για την αριθμητική προσομοίωση σύνθετων συστημάτων, και άλλες φορές σαν μια βοήθεια της δικής μας διάνοησης.

Ο τρόπος με τον οποίο γίνονται οι υπολογισμοί είναι πολλές φορές μια ομαδική εργασία, όπου μπορούν να συνεργαστούν άνθρωποι από διάφορες επιστήμες μέσω της κοινής τεχνικής, προσέγγισης και φιλοσοφίας. Ο επιστήμονας που ασχολείται με την υπολογιστική φυσική πρέπει να έχει γνώσεις από πολλά πεδία της επιστήμης για να είναι επιτυχημένος. Επειδή τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική φυσική είναι κοινά για πολλά πεδία, ο επιστήμονας δεν είναι περιορισμένος στην θεματολογία του αλλά έχει την δυνατότητα να ασχοληθεί με πολλά αντικείμενα. Η υπολογιστική μελέτη διάφορων συστημάτων διευρύνει τους ορίζοντες και τη συνεργασία των διάφορων κλάδων των επιστημών.

Παραδοσιακά, η φυσική χωρίζεται σε θεωρητική και πειραματική. Η υπολογιστική φυσική απαιτεί ικανότητες και στις δύο κατηγορίες. Η μεταμόρφωση μιας θεωρίας σε αλγόριθμο απαιτεί σημαντικό θεωρητικό υπόβαθρο, λεπτομερή κατανόηση των φυσικών και μαθηματικών νόμων, και μεγάλη εμπειρία στον προγραμματισμό. Η διαδικασία να βρίσκεις τα λάθη, να ελέγχεις, και να οργανώνεις τον επιστημονικό προγραμματισμό είναι σαν ένα πείραμα. Οι προσομοιώσεις της φύσης είναι σαν εικονικά πειράματα. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας, η σύνθεση αριθμών, οι προβλέψεις, και τα

συμπεράσματα απαιτούν βαθιά και ουσιαστική γνώση της θεωρίας καθώς και διαίσθηση τόσο στην θεωρητική όσο και στην πειραματική φυσική.

Ένας επιστήμονας μπορεί να προγραμματίσει τον υπολογιστή με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Οι καινούριοι τρόποι βέβαια δεν είναι απαραίτητο ότι αναιρούν τους παλιούς.

1. Στην κλασσική προσέγγιση, ο επιστήμονας διατυπώνει το πρόβλημα και το λύνει όσο τον δυνατόν πιο αναλυτικά. Μόνο τότε χρησιμοποιούνταν ο υπολογιστής για να παρέχει αριθμητικές λύσεις σε κάποιες εξισώσεις ή να αποφανθεί για κάποιες πολύπλοκες συναρτήσεις. Σε πολλές περιπτώσεις ο προγραμματισμός θεωρούνταν μικρό μέρος της ερευνάς με μικρή ή καθόλου θεώρηση σφαλμάτων.
2. Ο επιστήμονας σχεδιάζει την λύση ενός προβλήματος με τον υπολογιστή, και οι «βιβλιοθήκες προγραμμάτων» γίνονται χρήσιμοι συνεργάτες.
3. Σε μια διαφορετική, αλλά πλέον και αυτή κλασσική, προσέγγιση οι υπολογιστές παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσομοίωση των νόμων της φύσης. Σε αυτές τις προσομοιώσεις οι υπολογιστές ανταποκρίνονται στην εισαγωγή δεδομένων όπως ένα φυσικό σύστημα θα αντιδρούσε σε διαφορετικές αρχικές συνθήκες. Για παράδειγμα η αποτύπωση του ίχνους των ακτινών σε ένα οπτικό σύστημα, ή η διάσπαση ενός πυρήνα.
4. Ένας καινούριος τρόπος είναι να προγραμματίζουμε ένα περιβάλλον λύσεως του προβλήματος, όπως είναι οι γλώσσες προγραμματισμού Mathematica, ή το Matlab, όπου οι περισσότερες λεπτομέρειες δεν είναι εμφανείς στον χρήστη και περιέχουν συμβολισμούς για αναλυτικές λύσεις που γίνονται αυτόματα με απλές εντολές.
5. Μια από τις πιο ικανοποιητικές χρήσεις των υπολογιστών είναι να παριστάνονται εικονικά οι λύσεις σε δύο ή τρεις διαστάσεις, ή με χρωματικές παραστάσεις ή με δυναμική κίνηση των αποτελεσμάτων (animation). Αυτή η δυνατότητα βοηθά σημαντικά στην ανάπτυξη της διαίσθησης των ερευνητών αλλά και στην απόλαυση της δουλειάς τους.
6. Τέλος, οι περισσότεροι προσωπικοί υπολογιστές έχουν εφαρμογές του προγραμματισμού, για παράδειγμα ένα αριθμητικό υπολογιστικό φύλλο είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στην ανάλυση δεδομένων ή τα

αποτελέσματα υπολογισμών. Αυτά είναι αληθινά πλεονεκτήματα για την διαχείριση διαφόρων τύπων πληροφοριών (αν και δεν αναπληρώνουν το χαρτί και τις εργαστηριακές σημειώσεις).

Γιατί όμως ο προγραμματισμός είναι τόσο σημαντικός στην φυσική; Ένας λόγος είναι ότι τα περισσότερα αναλυτικά εργαλεία όπως οι διαφορικές εξισώσεις ταιριάζουν καλύτερα στην ανάλυση των γραμμικών προβλημάτων. Για παράδειγμα, ας πάρουμε την κίνηση ενός σωματιδίου προσδεμένου σε ένα ελατήριο, θεωρώντας μια γραμμική δύναμη επαναφοράς και ας λύσουμε τις εξισώσεις του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα. Σε αυτή την περίπτωση, μια μικρή αλλαγή στην μετατόπιση του σωματιδίου οδηγεί σε μια μικρή αλλαγή της τιμής της δύναμης. Ωστόσο πολλά φυσικά φαινόμενα δεν είναι γραμμικά, και μια μικρή αλλαγή σε μια μεταβλητή μπορεί να δημιουργήσει μια μεγάλη αλλαγή σε κάποια άλλη μεταβλητή. Επειδή ελάχιστα μη γραμμικά προβλήματα μπορούν να λυθούν αναλυτικά, ο υπολογιστής αποτελεί ένα νέο εργαλείο για να μελετήσουμε μη γραμμικά φαινόμενα. Ένας άλλος λόγος της σημασίας του προγραμματισμού είναι το αυξανόμενο ενδιαφέρον για συστήματα με πολλές μεταβλητές ή με πολλούς βαθμούς ελευθερίας.

Οι προσομοιώσεις στον υπολογιστή συχνά αναφέρονται ως πειράματα υπολογιστή γιατί έχουν πολλά κοινά με τα πειράματα του εργαστηρίου. Ο αρχικός στόχος στην προσομοίωση είναι να αξιοποιήσουμε ένα ιδεατό μοντέλο ενός φυσικού συστήματος. Στην συνέχεια θα πρέπει να ορίσουμε μια διαδικασία ή έναν αλγόριθμο για την υλοποίηση του μοντέλου σε υπολογιστή. Το υπολογιστικό πρόγραμμα προσομοιώνει το φυσικό σύστημα και ορίζει το πείραμα. Ένα τέτοιο πείραμα μας προσφέρει μια γέφυρα μεταξύ του πειράματος στο εργαστήριο και των θεωρητικών υπολογισμών. Από την άλλη πλευρά η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με την κατά προσέγγιση θεωρητική ανάλυση μας δίνει ένα κίνητρο στην ανάπτυξη των μεθόδων προγραμματισμού.

Οι προσομοιώσεις, όπως και τα εργαστηριακά πειράματα δεν είναι υποκατάστατα της ανθρώπινης σκέψης, αλλά εργαλεία τα οποία μπορούμε να αξιοποιήσουμε για να κατανοήσουμε πολύπλοκα φαινόμενα. Ο πραγματικός

στόχος των ερευνών γύρω από θεμελιώδη φαινόμενα είναι να αναζητήσουμε εξηγήσεις φυσικών φαινομένων τα οποία δεν είναι τόσο προφανή και που δεν είναι δυνατόν να μελετηθούν με αναλυτικό τρόπο.

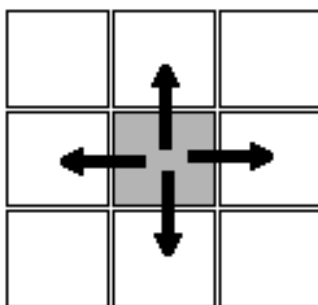
Η τεράστια ανάπτυξη της τεχνολογίας των υπολογιστών βοήθησε στην ανάπτυξη νέων τρόπων σκέψης γύρω από φυσικά συστήματα. Το πρόβλημα της διατύπωσης του προβλήματος σε κάποια γλώσσα προγραμματισμού έχει οδηγήσει σε επαναδιατύπωση των νόμων της φυσικής και συγχρόνως οι επιστήμονες έχουν συνειδητοποιήσει ότι είναι πιο πρακτικό να εκφράζουμε τους νόμους σαν κανόνες στον υπολογιστή παρά σαν διαφορικές εξισώσεις. Αυτός ο νέος τρόπος σκέψης για τις φυσικές διαδικασίες έχει οδηγήσει πολλούς επιστήμονες να θεωρήσουν τον υπολογιστή σαν ένα φυσικό σύστημα αλλά και να δημιουργήσουν συστήματα υπολογιστών που έχουν την δυνατότητα να μοντελοποιούν συστήματα της φύσης.

2. Προσομοίωση της αντίδρασης –διάχυσης

Η διαδικασία αντίδρασης $A + B \rightarrow O$ έχει προκαλέσει το επιστημονικό ενδιαφέρον μετά την έρευνα των Toussaint και Wilczek (1983), η οποία έδειξε ότι οι διακυμάνσεις της πυκνότητας των σωματιδίων είναι σημαντικές όταν οι διαστάσεις είναι $d < 4$. Οι διάφορες προσπάθειες που έγιναν για να ενσωματωθούν τα αποτελέσματα των διακυμάνσεων σε κάποια θεωρία, περιλαμβάνουν εφαρμογές μεθόδων κανονικοποίησης (RG methods : renormalization group) για τις αντιδράσεις ενός είδους στοιχείων. Η μελέτη όμως των αντιδράσεων δύο ειδών στοιχείων είναι κάπως διαφορετική.

Ο σκοπός του πειραματικού μέρους της εργασίας μας είναι να προσομοιώσουμε την διαδικασία της διάχυσης δυο ειδών σωματιδίων σύμφωνα με την αντίδραση $A + B \rightarrow O$. Η προσομοίωση έγινε σε πρόγραμμα C++ αλλά και με την Mathematica. Ο τελικός στόχος μας είναι να βρούμε σε πόσο χρόνο το υλικό που αποτελείται από αυτά τα σωματίδια θα αποκτήσει συγκέντρωση μηδέν, δηλαδή θα αντιδράσει πλήρως.

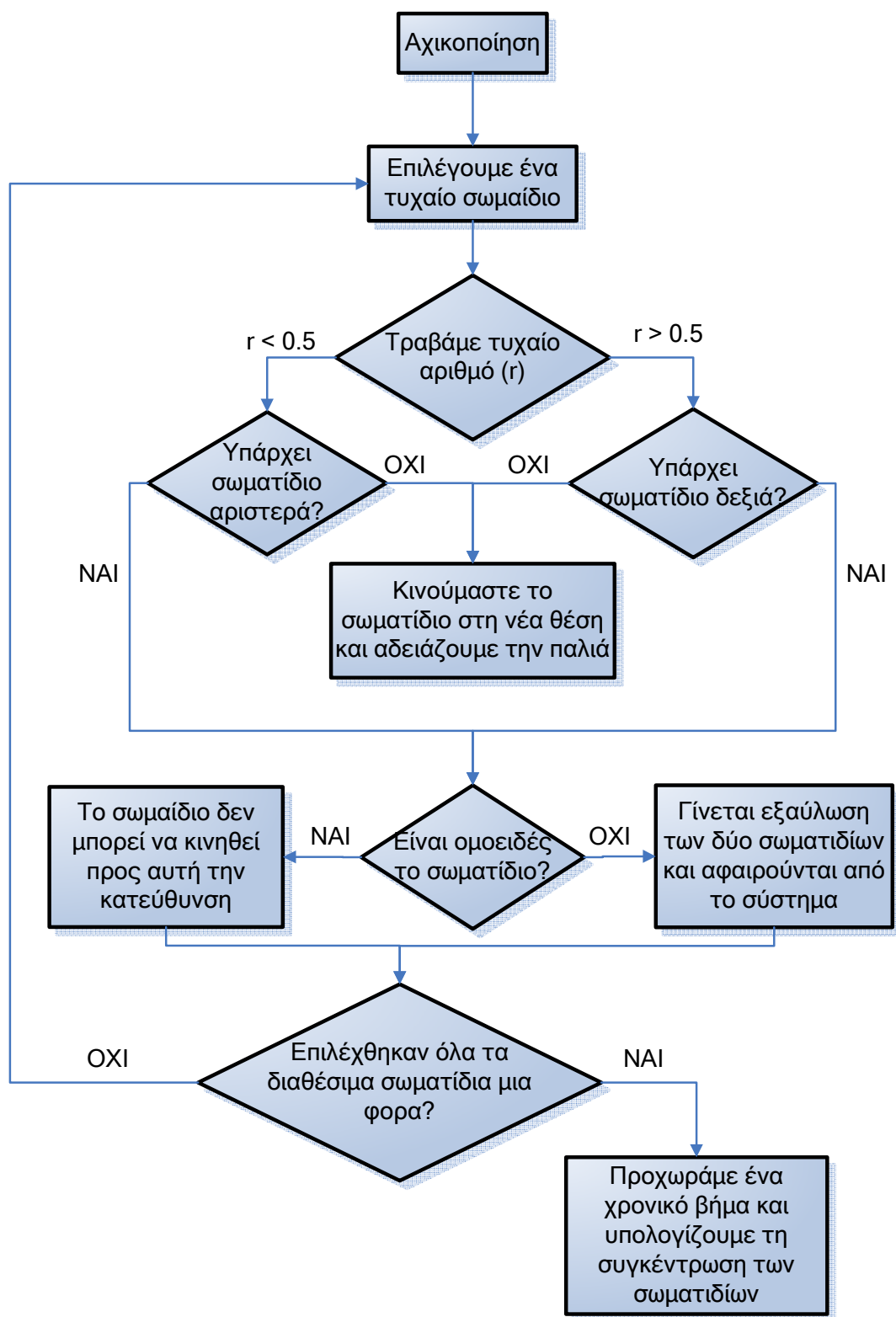
Χρησιμοποιήσαμε ένα πλέγμα 2 διαστάσεων 1000×1000 το οποίο αποτελείται από ίσο αριθμό σωματιδίων A και B (ίδιες συγκεντρώσεις, $c_{0A} = c_{0B} = c_0$). Το είδος του σωματιδίου που θα τοποθετηθεί στο πλέγμα στην αρχική του θέση επιλέγεται τυχαία. Τα σωματίδια δεν καλύπτουν τελείως το χώρο του πλέγματος, αλλά τοποθετούνται έτσι ώστε να υπάρχουν και κενές θέσεις. Τι σημαίνει όμως το «τυχαία» για τον προγραμματισμό; Πως όμως επιτυγχάνεται αυτή η τυχαία τοποθέτηση των σωματιδίων προγραμματιστικά; Υπάρχουν διάφοροι τρόποι που δίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Στη δική μας εφαρμογή ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία :υπολογίζουμε τον αριθμό των σωματιδίων A χρησιμοποιώντας την συγκέντρωση c_A καθώς και τον αριθμό των σωματιδίων B χρησιμοποιώντας την συγκέντρωση c_B . Στην συνέχεια επιλέγουμε μια τυχαία θέση του πλέγματος και ελέγχουμε αν είναι κενή, και αν είναι τότε τοποθετούμε ένα σωματίδιο A μέχρι να έχει συμπληρωθεί όλος ο αριθμός των σωματιδίων A. Στην συνέχεια ακολουθούμε την ίδια διαδικασία και για τα B σωματίδια. Αν κατά την διάρκεια της επιλογής τυχαίας θέσης, η θέση που επιλέξαμε είναι ήδη κατειλημμένη τότε επιλέγουμε εκ νέου θέση.



Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών τρόπων κίνησης ενός σωματιδίου σε πλέγμα δύο διαστάσεων.

Αφού τοποθετηθούν όλα τα σωματίδια στο πλέγμα, στην συνέχεια τα σωματίδια αφήνονται να κινηθούν εκτελώντας τυχαίο περίπατο (Random Walk). Η μετακίνηση τους μπορεί να είναι μόνο μια θέση κάθε φορά και μόνο στις άμεσα γειτονικές τους θέσεις. Θεωρούμε ότι δεν κινείται διαγώνια στο

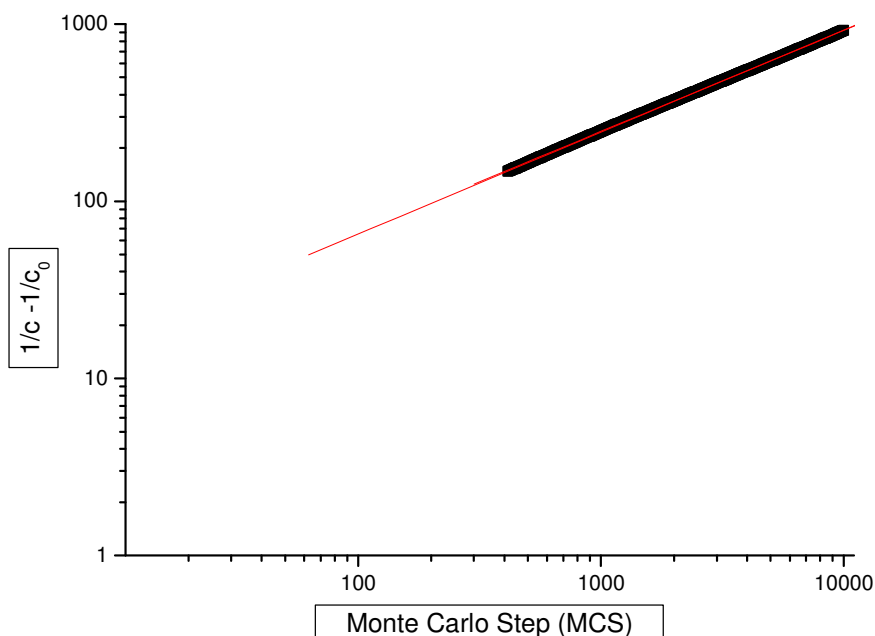
πλέγμα αλλά μόνο κατά την διεύθυνση του άξονα x ή του άξονα y , συνεπώς έχει τέσσερις πιθανές θέσεις στις οποίες μπορεί να μετακινηθεί, οι οποίες είναι ισοπίθανες και επιλέγονται τυχαία. Αν η θέση που έχει επιλεχθεί να μετακινηθεί το σωματίδιο είναι κενή τότε μετακινείται στην καινούρια θέση, αν υπάρχει όμοιο σωματίδιο τότε θεωρούμε ότι δεν μετακινείται αλλά παραμένει στην παλιά του θέση και τίποτα δεν συμβαίνει στην συγκέντρωση του συστήματος. Στην περίπτωση που στην επόμενη θέση υπάρχει διαφορετικό σωματίδιο τότε συντελείται η αντίδραση $A + B \rightarrow 0$ και συμβαίνει εξαύλωση (annihilation), οπότε η συγκέντρωση των A και των B σωματιδίων μειώνεται. Φυσικά ελέγχουμε ώστε το σωματίδιο να μην ξεφεύγει από τα όρια του πλέγματος.



Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής του αλγόριθμου που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της αντίδρασης –διάχυσης .

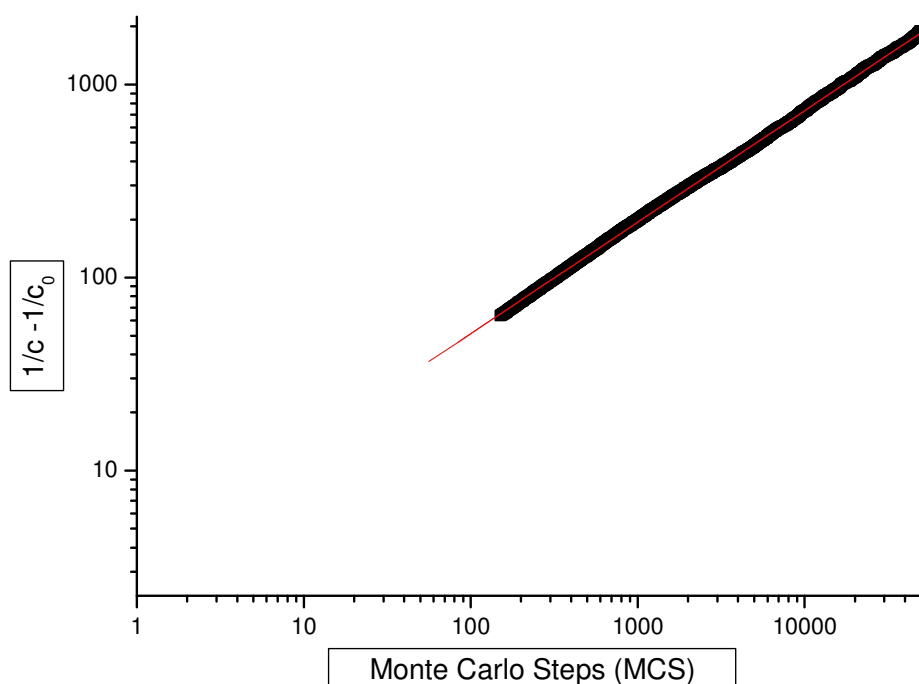
Πρέπει να σημειώσουμε ότι ως μονάδα χρόνου (time step) ορίζουμε το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο όλα τα σωματίδια έχουν επιλεγεί έστω μια φορά, ανεξάρτητα από το αν τελικά έχουν κινηθεί ή όχι. Αυτό το χρονικό διάστημα αναφέρεται ως Monte Carlo Step (MCS).

Συνεπώς προκύπτουν οι γραφικές παραστάσεις που παριστάνουν την συγκέντρωση συναρτήσει του χρόνου (Εικόνα 10).



Εικόνα 10 . Η γραφική παράσταση του $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$, όπου c η συγκέντρωση των σωματιδίων A κάθε χρονική στιγμή, και c_0 η αρχική τους συγκέντρωση συναρτήσει του χρονικού βήματος (MCS). Η προσομοίωση έχει γίνει για πλέγμα 1000×1000 , για 500.000 MCS, με αρχική συγκέντρωση των A και B σωματιδίων $c_0 = 0.2$ και για 100 επαναλήψεις.

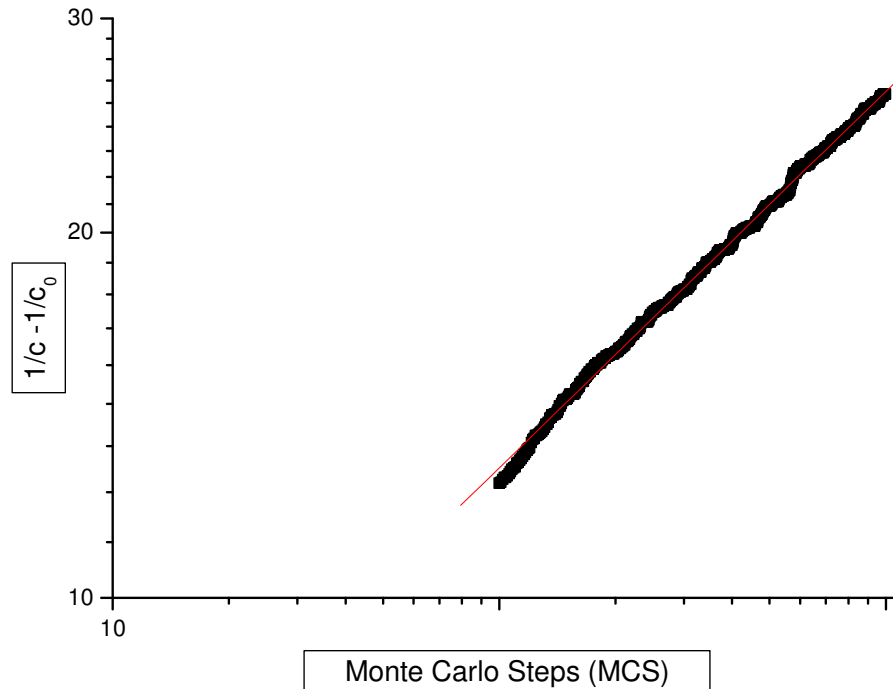
Η κλίση της ευθείας που έχει προκύψει είναι 0.56. Η αναμενόμενη θεωρητική τιμή είναι 0.5 ($d/4 = 2/4 = 0.5$), δηλαδή έχουμε μια απόκλιση της πειραματικής τιμής. Δοκιμάζουμε να επαναλάβουμε την προσομοίωση με διαφορετική αρχική συγκέντρωση σωματιδίων A και B (Εικόνα 11). Η κλίση που προκύπτει από την προσαρμογή της ευθείας είναι 0.57.



Εικόνα 11. Γραφική παράσταση του $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$, όπου c η συγκέντρωση των σωματιδίων A κάθε χρονική στιγμή, και c_0 η αρχική τους συγκέντρωση συναρτήσει του χρονικού βήματος (MCS). Η αρχική συγκέντρωση είναι $c_0 = 0.4$, το πλέγμα δύο διαστάσεων 1000×1000 , και έχουμε εκτελέσει 10 επαναλήψεις και 500000 Monte Carlo Steps.

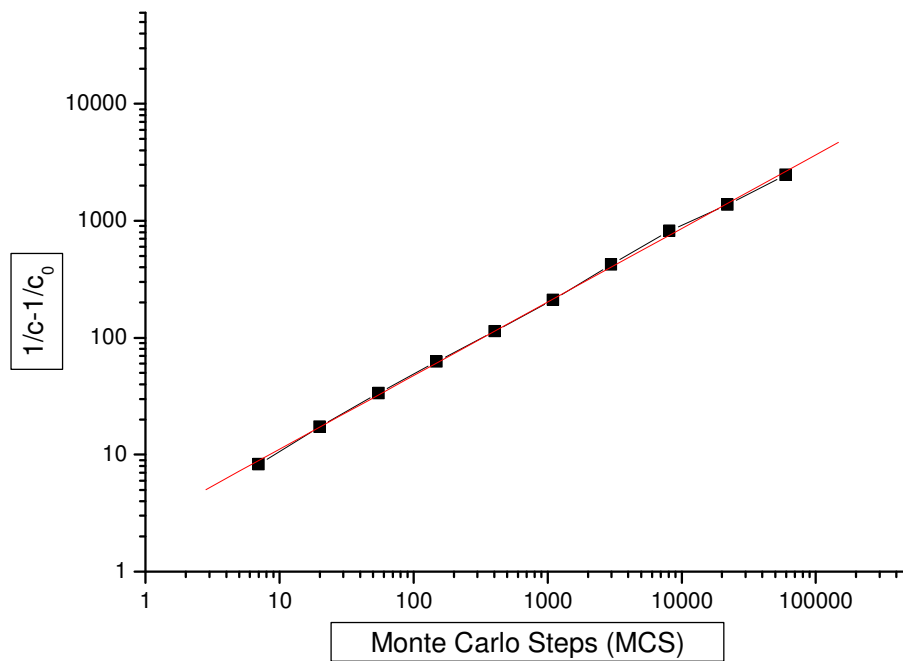
Για να καταφέρουμε να εντοπίσουμε το λάθος, το οποίο μας οδηγεί στην λανθασμένη κλίση φτιάξαμε ένα καινούριο πρόγραμμα, που να προσομοιώνει διάχυση μέσω της ίδιας αντίδρασης αλλά σε μια διάσταση. Η κλίση της ευθείας που παράγουμε με τα δεδομένα είναι 0.31 (Εικόνα 10), δηλαδή επίσης

υπάρχει σφάλμα αφού η αναμενόμενη θεωρητική τιμή είναι 0.25 ($d/4 = 1/4 = 0.25$).



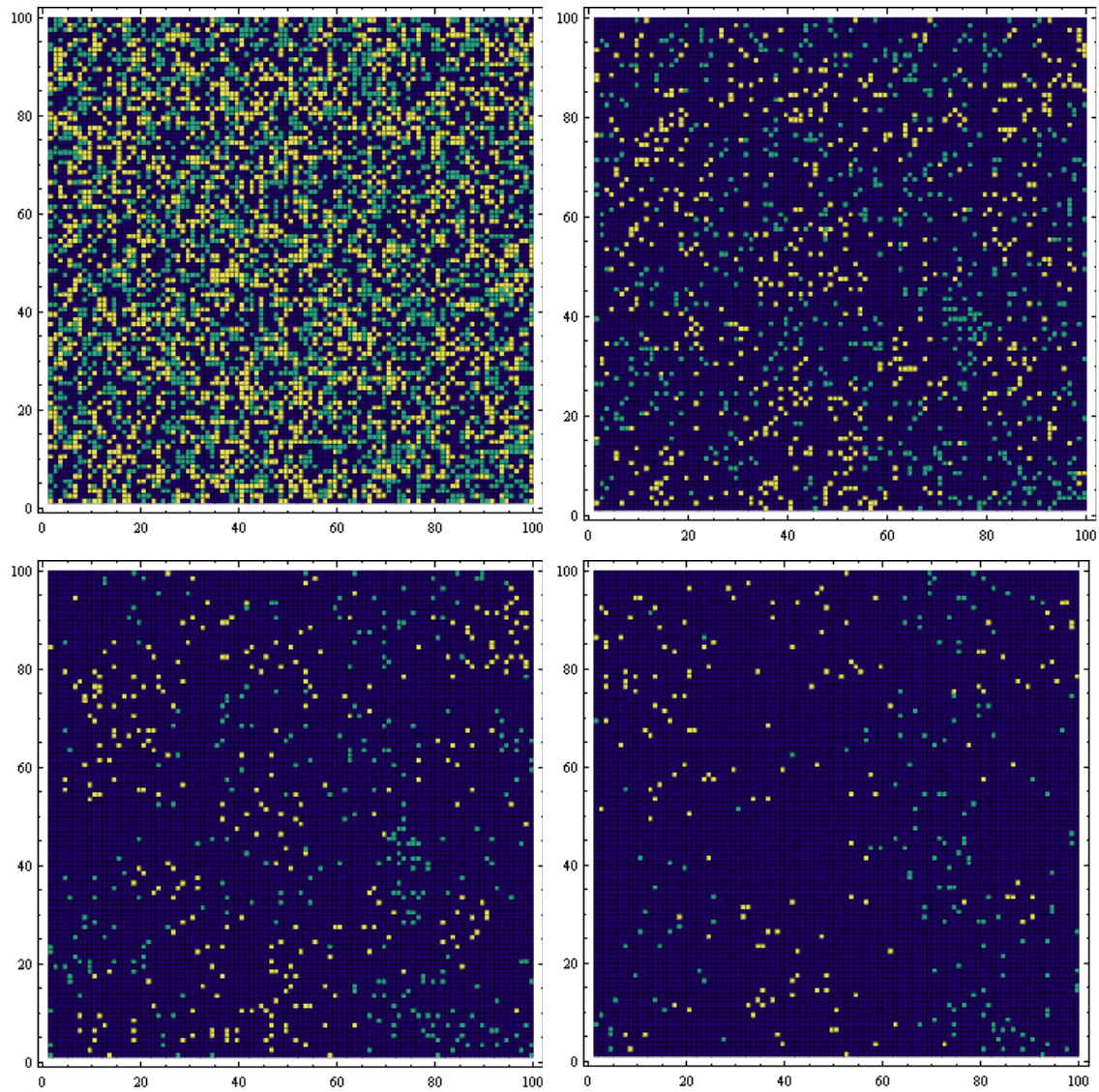
Εικόνα 12. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για μονοδιάστατο πλέγμα 1d, με αρχικές συγκεντρώσεις σωματιδίων $c_0 = 0.4$, για 500000 Monte Carlo Steps και για 10 επαναλήψεις.

Στην προσπάθεια μας να βελτιώσουμε την κλίση, προγραμματίσαμε το χρονικό μας βήμα να είναι μεταβλητό, έτσι ώστε να μεταβάλλεται κατά την διάρκεια του ίδιου του Monte Carlo Step, αφού τα σωματίδια μειώνονται κατά την διάρκεια του χρονικού αυτού διαστήματος.



Εικόνα 13. Προσομοίωση για πλέγμα δύο διαστάσεων 1000x1000, αρχική συγκέντρωση $c_0 = 0.4$ και για 1000000 Monte Carlo Steps. Η κλίση που υπολογίζουμε από την προσαρμογή της ευθείας είναι 0.62.

Παρατηρούμε ότι κατά την διάρκεια των αλληλεπιδράσεων τα ομοειδή σωματίδια συσσωρεύονται σε συγκεκριμένα σημεία του πλέγματος και δημιουργούν ομάδες. Παρουσιάζεται επομένως διαχωρισμός, segregation, όπως φαίνεται και την εικόνα 14.



Εικόνα 14. Πάνω αριστερά: Στιγμιότυπο της αρχικής κατάστασης ενός πλέγματος 100×100 στο οποίο τοποθετήθηκαν σωματίδια με συγκέντρωση 0.4. Πάνω δεξιά: Η εξέλιξη του συστήματος μετά από 15 MCS. Κάτω αριστερά: Η εξέλιξη του συστήματος μετά από 57 MCS. Κάτω δεξιά: Η εξέλιξη του συστήματος μετά από 150 MCS. Παρατηρούμε ότι δημιουργούνται περιοχές με αυξημένη συγκέντρωση ομοειδών σωματιδίων (Segregation).

3.Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε υπολογιστικά διαδικασίες διάχυσης και αντίδρασης σε δισδιάστατα πλέγματα. Πιο συγκεκριμένα εστιάσαμε την μελέτη μας στην αντίδραση εξαύλωσης δύο ειδών σωματιδίων $A + B \rightarrow 0$. Για να πραγματοποιήσουμε αυτή την μελέτη κατασκευάσαμε πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή χρησιμοποιώντας τις γλώσσες προγραμματισμού C++ και Mathematica (ο κώδικας της Mathematica δίνεται στο παράρτημα). Η προσομοίωση έγινε για πλέγματα διαφόρων μεγεθών και για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Για μεγαλύτερη ακρίβεια πραγματοποιήσαμε μεγάλο αριθμό επαναλήψεων. Τα αποτελέσματα μας δείχνουν ότι ο νόμος που περιγράφει την μεταβολή της συγκέντρωσης των

αντιδρώντων στοιχείων είναι της μορφής $\left[\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right] \sim t^a$. Ο εκθέτης a

υπολογίστηκε για την περίπτωση των δύο διαστάσεων ίσος με 0.56. Η πειραματική τιμή που υπολογίσαμε από τις προσομοιώσεις μας είναι αρκετά κοντά στην θεωρητικά αναμενόμενη τιμή $a=0.5$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο εκθέτης a είναι ανεξάρτητος από το μέγεθος του πλέγματος που χρησιμοποιούμε. Εξαρτάται όμως από την διάσταση του συστήματος. Για παράδειγμα για μονοδιάστατο πλέγμα η θεωρητικά αναμενόμενη τιμή του είναι 0.25, ενώ η προσομοίωση μας έδωσε 0.31. Παρατηρήσαμε επίσης και επιβεβαιώσαμε το φαινόμενο του χωρικού διαχωρισμού των ομοειδών σωματιδίων (segregation).

Αναφορές

1. Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems, Daniel ben-Avraham & Shlomo Havlin
2. Computational Physics, Nicholas J. Giordano
3. An Introduction to Computer Simulation Methods, Harvey Gould & Jan Tobochnik

4. Computational Physics, Problems solving with Computers, Rubin H. Landau & Manuel J. Paez
5. Scaling of reaction zones in the $A + B \rightarrow 0$ diffusion-limited reaction, Benjamin P. Lee & John Cardy, Physical Review E, **50**, R3287, 1994

4.Παράρτημα

```
ClearAll["Global`*"]
Off[General::"spell1"];
Off[General::"spell"];
Directory[];
SetDirectory[ToFileName[Extract["FileName"/.NotebookInformation[EvaluationNotebook[]],{1}],FrontEnd`FileName]]];
aaa=TimeUsed[];
cols=1000;
rows=1000;
ca=0.4;
cb=0.4;
SeedRandom[1];
TimeEnd=1000000;
LogTimeList=Round[Table[Exp[i],{i,0,Log[TimeEnd]}]/N]
Pinakas=Table[0,{i,1,rows},{j,1,cols}];
alpha=Table[{},{i,1,IntegerPart[ca*rows*cols]}];
count=0;
While[count<(ca*cols*rows),{
  x=RandomInteger[{1,cols}];
  y=RandomInteger[{1,rows}];
  If[Pinakas[[x,y]]==0,{Pinakas[[x,y]]=1;count++;alpha[[count]]={x,y};}];
}]
la=Length[alpha];
MatrixForm[alpha];
beta=Table[{},{i,1,IntegerPart[cb*rows*cols]}];
count=0;
While[count<(cb*cols*rows),{
  x=RandomInteger[{1,cols}];
  y=RandomInteger[{1,rows}];
  If[Pinakas[[x,y]]==0,{Pinakas[[x,y]]=2;count++;beta[[count]]={x,y};}];
}]
lb=Length[beta];
MatrixForm[Pinakas];
(*ListDensityPlot[Pinakas,InterpolationOrder->0,ColorFunction->"BlueGreenYellow"
,Mesh->All]*)
results={};
For[t=1,t≤TimeEnd,t++,{

  ii=1;
  While[ii≤Length[alpha],{
    particle=alpha[[ii]];
    xparticle=particle[[1]];
    yparticle=particle[[2]];
    oldx=xparticle;
    oldy=yparticle;
    r=RandomReal[{0,1}];
```

```

Which[0<r≤0.25,{xparticle++;If[xparticle>cols,{xparticle=xparticle-
cols;}}];If[xparticle≤0,{xparticle=xparticle+cols;}}];},
0.25<r≤0.5,{xparticle--;If[xparticle>cols,{xparticle=xparticle-
cols;}}];If[xparticle≤0,{xparticle=xparticle+cols;}}];},
0.5<r≤0.75,{yparticle++;If[yparticle>rows,{yparticle=yparticle-
rows;}}];If[yparticle≤0,{yparticle=yparticle+rows;}}];},
0.75<r≤1,{yparticle--;If[yparticle>rows,{yparticle=yparticle-
rows;}}];If[yparticle≤0,{yparticle=yparticle+rows;}}];}}];

newparticle=Pinakas[[xparticle,yparticle]];

Which[newparticle==0,{alpha[[ii]]={xparticle,yparticle};Pinakas[[xparticle,yparticle]]
=1;Pinakas[[oldx,oldy]]=0;},
newparticle==1,{"Print[" pino frappe "];"},
newparticle==2,{
Pinakas[[xparticle,yparticle]]=0;
Pinakas[[oldx,oldy]]=0;
alpha=Drop[alpha,{ii}];
beta=Drop[beta,{Position[beta,{xparticle,yparticle}][[1,1]]}];
}];

"Print[particle," ",xparticle];";
ii++;
}];

ii=1;
While[ii≤Length[beta],{
particle=beta[[ii]];
xparticle=particle[[1]];
yparticle=particle[[2]];
oldx=xparticle;
oldy=yparticle;
r=RandomReal[{0,1}];
Which[0<r≤0.25,{xparticle++;If[xparticle>cols,{xparticle=xparticle-
cols;}}];If[xparticle≤0,{xparticle=xparticle+cols;}}];},
0.25<r≤0.5,{xparticle--;If[xparticle>cols,{xparticle=xparticle-
cols;}}];If[xparticle≤0,{xparticle=xparticle+cols;}}];},
0.5<r≤0.75,{yparticle++;If[yparticle>rows,{yparticle=yparticle-
rows;}}];If[yparticle≤0,{yparticle=yparticle+rows;}}];},
0.75<r≤1,{yparticle--;If[yparticle>rows,{yparticle=yparticle-
rows;}}];If[yparticle≤0,{yparticle=yparticle+rows;}}];}}];

newparticle=Pinakas[[xparticle,yparticle]];

Which[newparticle==0,{beta[[ii]]={xparticle,yparticle};Pinakas[[xparticle,yparticle]]=
2;Pinakas[[oldx,oldy]]=0;},
newparticle==2,{"Print[" pino frappe "];"},
newparticle==1,{
Pinakas[[xparticle,yparticle]]=0;
Pinakas[[oldx,oldy]]=0;

```

```

    beta=Drop[beta,{ii}];
    alpha=Drop[alpha,{Position[alpha,{xparticle,yparticle}][[1,1]]}];
  }];

  "Print[particle," ",xparticle];";
  ii++;
  }];
If[Length[Position[LogTimeList,t]]≠0,{
  Print["time : ",t," TimeUsed = ",TimeUsed[]-aaa];
  aaa=TimeUsed[];

  (*Print["time = ",t," | Number_of_a = ",Length[Position[Pinakas,1]]," |
Number_of_b = ",Length[Position[Pinakas,2]] ];*)
  (*Print[MatrixForm[Pinakas]];*)

  (*Print[ListDensityPlot[Pinakas,InterpolationOrder→0,ColorFunction→"BlueGreenYellow",Mesh→All]];*)

  cons=1.0*Length[Position[Pinakas,1]]/(cols*rows);
  AppendTo[results,{t,cons}];
  }];
}];
(*results*)
ListPlot[results]
results2=Table[{results[[i,1]],(1/results[[i,2]]-1/ca)},{i,1,Length[results]}}];
p1=ListLogLogPlot[results2]
la=Table[results2[[i,2]],{i,1,Length[results2]}}];
(*keep=90;
FindFit[Take[la,-keep],a*xx^b,{a,b},xx]
p2=ListLogLogPlot[Table[a*x^b/.,{x,90}],PlotStyle→RGBColor[1,0,1]]
Show[p1,p2]*)
Export["Results-cols_"<>ToString[cols]<>ToString["-
c_"<>ToString[ca]<>ToString[".dat"],results2,"Table"]

```