

# Symulacja procesu Wienera, wyznaczanie współczynnika dyfuzji, symulacja procesu dyfuzji i absorpcji

Metody Monte Carlo w fizyce  
Nanoinżynieria materiałów

Łukasz Ruba



Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

14 kwietnia 2024

# Spis treści

<b>Cel ćwiczenia</b>	<b>3</b>
<b>1 Wstęp teoretyczny</b>	<b>3</b>
1.1 Symulacja procesu Wienera i wyznaczanie współczynnika dyfuzji w układzie otwartym . . . . .	3
1.2 Symulacja dyfuzji i absorpcji w układzie zamkniętym . . . . .	4
<b>2 Metodyka</b>	<b>4</b>
<b>3 Wyniki</b>	<b>5</b>
3.1 Proces Wienera . . . . .	5
3.2 Symulacja dyfuzji i absorpcji . . . . .	8
<b>4 Wnioski</b>	<b>11</b>
<b>Literatura</b>	<b>12</b>

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia było wykonanie symulacji procesów Wienera oraz dyfuzji i absorpcji. Na podstawie zebranych danych wyznaczono współczynniki dyfuzji oraz przeanalizowano wpływ częstości dostarczania cząstek do układu i powierzchni absorbenta na ilość aktywnych cząsteczek.

## 1 Wstęp teoretyczny

### 1.1 Symulacja procesu Wienera i wyznaczanie współczynnika dyfuzji w układzie otwartym

Dla modeli 1D można zapisać równanie dyfuzji jako:

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

gdzie  $u = u(x, t)$  i wyraża stężenie w danym układzie, a  $D$  to współczynnik dyfuzji. Warunek początkowy wybrany jako źródło punktowe można wyrazić poprzez delte Diraca [1]:

$$u(x = 0, t = 0) = \delta(x - x_0). \quad (2)$$

Rozwiązaniem takiego układu przy tak zadanych warunkach brzegowych jest funkcja  $u(x, t)$  w postaci:

$$u(x, t) = \frac{1}{\sigma_t \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_t^2} \right], \quad (3)$$

gdzie:

$$\sigma_t = \sqrt{2Dt}. \quad (4)$$

Jak można zauważyć, wyrażenie (3) ma postać taką samą jak rozkład normalny  $N_t(x_0, \sigma_t)$ . Dzięki temu proces dyfuzji można symulować wykonując ewolucję czasową grupy cząstek, które w kolejnych chwilach czasowych są przemieszczane losowo tak jak w procesie stochastycznym Wienera:

$$X_i(t + \Delta t) = X_i(t) + \Delta X_i, \quad \Delta X \sim N_{\Delta t}(0, \sigma_t), \quad (5)$$

gdzie korzystając ze wzoru (3) i podstawiając  $t \rightarrow \Delta t$  oraz  $(x - x_0) \rightarrow \Delta x$  otrzymujemy funkcję gęstości prawdopodobieństwa tego rozkładu:

$$f(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sigma_{\Delta t} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{\Delta x^2}{2\sigma_{\Delta t}^2} \right], \quad (6)$$

$$\sigma_{\Delta t} = \sqrt{2D\Delta t}. \quad (7)$$

W algorytmach Monte Carlo proces ten możemy łatwo zasymulować w przestrzeni 2D w oparciu o zmodyfikowaną metodę Boxa-Mullera:

$$\Delta x = \sqrt{-2 \ln(1 - U_1)} \cdot \cos(2\pi U_2) \cdot \sigma_{\Delta t}, \quad (8)$$

$$\Delta y = \sqrt{-2 \ln(1 - U_1)} \cdot \sin(2\pi U_2) \cdot \sigma_{\Delta t}, \quad (9)$$

gdzie  $U_1$  i  $U_2$  to dwie liczby pseudolosowe z przedziału  $[0, 1]$ .

Dla symulacji prowadzonych w wyższych wymiarach np. 2D, zagadnienie to można odwrócić i na podstawie analizy przemieszczeń cząstek (zmiany koordynatów danych punktów) można wyznaczyć wartości współczynników dyfuzji:

$$D_{xx}(t) = \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t}, \quad (10)$$

oraz analogicznie dla wartości  $D_{yy}(t)$ , zaś współczynnik  $D_{xy}(t)$  określający korelację kierunków x-y wyznacza się ze wzoru:

$$D_{xy}(t) = \frac{\langle x(t)y(t) \rangle - \langle x(t) \rangle \langle y(t) \rangle}{2t}. \quad (11)$$

Jako, że współczynniki  $D$  obliczane są na podstawie procesów stochastycznych, to występują w ich wartościach fluktuacje. W celu uzyskania wyniku niezależnego od czasu oraz jego odchylenia należy uśrednić zebrane wyniki w wybranym odcinku czasu. Na tej podstawie możemy policzyć m-ty moment:

$$\langle D_{\alpha\beta}^m \rangle \approx \overline{D_{\alpha\beta}^m} = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} D_{\alpha\beta}^m(t_k), \quad (12)$$

gdzie  $\alpha, \beta = x, y$ , zaś  $N_t$  to ilość kroków czasowych w wybranym przedziale czasu  $[t_A, t_B]$ . Dzięki temu odchylenie standardowe możemy wyrazić wzorem:

$$\sigma_{\overline{D_{\alpha\beta}}} = \sqrt{\frac{\overline{D_{\alpha\beta}^2} - (\overline{D_{\alpha\beta}^1})^2}{N_t}}. \quad (13)$$

## 1.2 Symulacja dyfuzji i absorpcji w układzie zamkniętym

W trakcie symulacji rozważano układ zamknięty, którego brzeg stanowił okrąg o parametrach  $K_r(xr, yr, Rr)$ . W układzie znajdowało się źródło dostarczające do układu cząstki z wydajnością:

$$\omega = \frac{dn}{dt}. \quad (14)$$

Cząstki dostarczone do układu podlegały w nim dyfuzji o stałych współczynnikach dyfuzji  $D$ . W chwili  $t$  dana cząstka znajdowała się w położeniu  $\vec{P}_i(t)$  i przemieszczała się do położenia  $\vec{P}_i(t + \Delta t) = \vec{P}_i(t) + [\Delta x, \Delta y]$ , gdzie wartość tego przesunięcia była obliczana tak samo jak w ruchach Wienera (rów. (5)). Jeżeli położenie cząstki w chwili  $t + \Delta t$  znajdowało się poza obszarem okręgu  $K_r$ , to obliczano nowe położenie cząstki zgodnie z prawem odbici. Jeżeli zaś trajektoria cząstki przecinała obszar absorbenta, zdefiniowanego jako okrąg  $K_a(xa, ya, Ra)$ , to zostawała “pochłonięta”, czyli nie brano jej pod uwagę w kolejnych obliczeniach. Przy stałym wydatku cząstek ze źródła  $\omega = const.$  występowanie absorbenta ogranicza gęstość (liczbę) cząstek w układzie.

Przedstawione powyżej założenia realizowała gotowa funkcja “particle\_translation.cpp”, której to podaje się następujące parametry:

- $xr, yr, Rr$  - środek i promień obszaru, poza który cząsteczka nie może się wydostać,
- $xa, ya, Ra$  - środek i promień absorbenta,
- $xs, ys$  - położenie źródła,
- $N_{max}$  - maksymalna liczba aktywnych cząstek w układzie,
- $t_{max}, \Delta t, N = t_{max}/\Delta t$  - czas trwania symulacji, krok czasowy i liczba kroków,
- $\omega = \Delta n/\Delta t$  - wydajność źródła,
- $\theta$  - znacznik, czy cząstka jest aktywna.

## 2 Metodyka

Obie symulacje wymienione we wstępie teoretycznym (1) zaimplementowano w kodzie napisanym w języku C++.

Dla procesu Wienera przeprowadzono symulację dyfuzji  $N$  cząstek umieszczonych w chwili  $t = 0$  w punkcie  $(0, 0)$ , gdzie  $N = [10^2, 10^3, 10^4, 10^5]$ . Założono współczynnik dyfuzji  $D = 1$ , krok czasowy  $\Delta t = 0.1$  oraz całkowity czas symulacji  $t_{max} = 100$ . Na podstawie zebranych danych obliczono podstawowe momenty, które pozwoliły obliczyć współczynniki dyfuzji  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$  i  $D_{xy}$ . Dodatkowo dla każdego współ. dyfuzji wyznaczono wartość średnią i odchylenie standardowe.

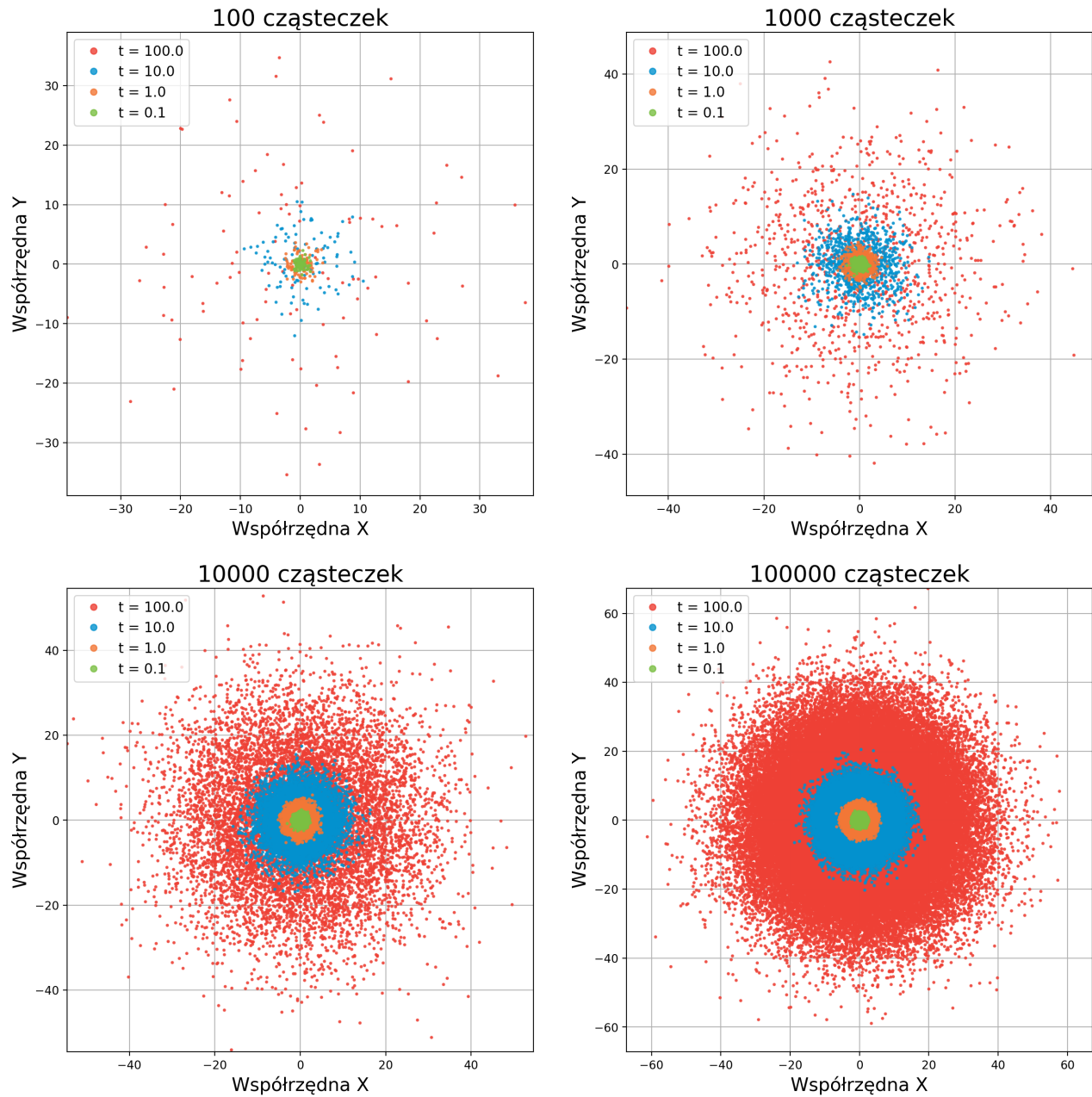
Dla symulacji dyfuzji i absorpcji przyjęto stałą liczbę cząstek  $N = 10^4$  dodawanych do układu z prędkościami  $\omega = [10, 50, 100] \frac{\text{cząstek}}{\text{s}}$  w punkcie  $(-4.5, 0)$ . Okrąg ograniczający przestrzeń miał promień  $Rr = 5$  i środek w punkcie  $(0, 0)$ , zaś w punkcie  $(3, 0)$  umieszczono absorbent o powierzchni koła zadanego promieniem  $Ra = [0.1, 0.5]$ . Dla każdej kombinacji  $\{\omega_i, Ra_j\}$  wykonano symulację i przeanalizowano wpływ tych parametrów na ilość aktywnych cząstek w układzie.

Na podstawie zebranych danych utworzono wykresy lokalizacji cząstek w przestrzeni dla różnych chwil czasowych, krzywe zmiany współczynników dyfuzji oraz ilości aktywnych cząstek w układzie. Wszystkie grafiki wykonany przy pomocy biblioteki *matplotlib* w *Python*.

### 3 Wyniki

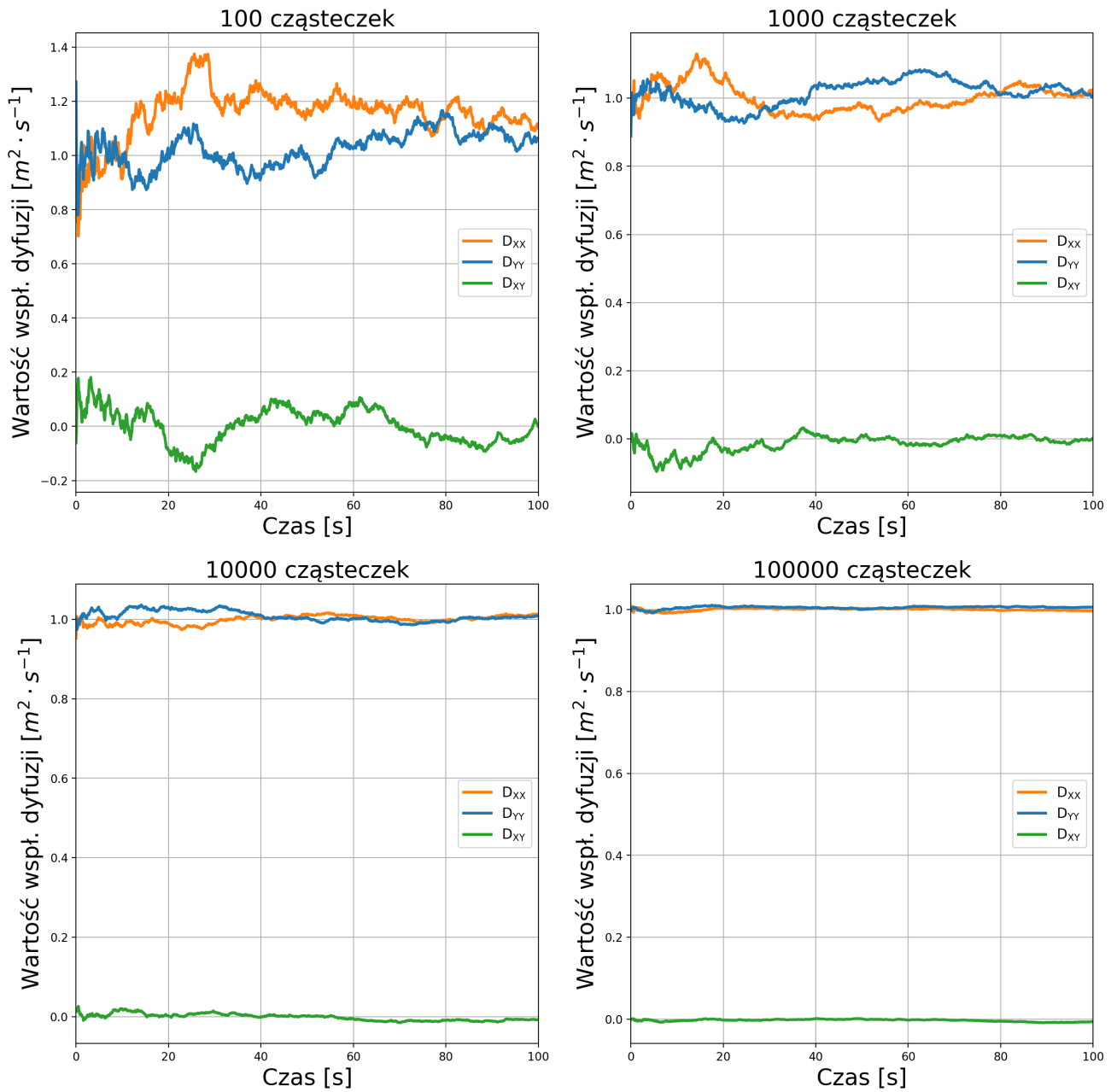
#### 3.1 Proces Wienera

Na Rysunku 1 pokazano położenia cząstek w układzie otwartym w zależności od czasu i ich ilości. Wraz ze wzrostem ilości cząstek coraz wyraźniej widać jak rozkładają się one równomiernie w kołach o środku w punkcie startowym. Powierzchnia koła rośnie wraz z upływem czasu, czyli zgodnie z przypuszczeniami istnieje w układzie zjawisko dyfuzji.



**Rysunek 1:** Położenie cząstek w układzie otwartym w zależności od czasu pokazane dla czterech ilości cząstek  $N = [10^2, 10^3, 10^4, 10^5]$ .

Dla każdego  $N$  wyznaczono współczynniki dyfuzji  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$  i  $D_{xy}$  w zależności od czasu (Rys. 2). Jak można zauważyć, im mniej cząstek w układzie tym większe są fluktuacje wartości współczynnika dyfuzji. Wraz ze wzrostem czasu symulacji każda linia coraz lepiej zbiega do wartości teoretycznej  $D_{xx} = D_{yy} = 1$  oraz  $D_{xy} = 0$ .



**Rysunek 2:** Współczynniki dyfuzji cząstek w układzie otwartym w zależności od czasu pokazane dla czterech ilości cząstek  $N = [10^2, 10^3, 10^4, 10^5]$ .

W Tabeli 1 przedstawiono wartości dyfuzji wraz z ich odchyleniami standardowymi dla każdej symulacji obliczone w przedziale  $(0, t_{\max}]$ . Widać, że wraz ze wzrostem ilości cząstek maleją odchylenia oraz wartości dyfuzji pokrywają się z teoretycznymi do drugiego oraz trzeciego miejsca po przecinku w zależności od przypadku.

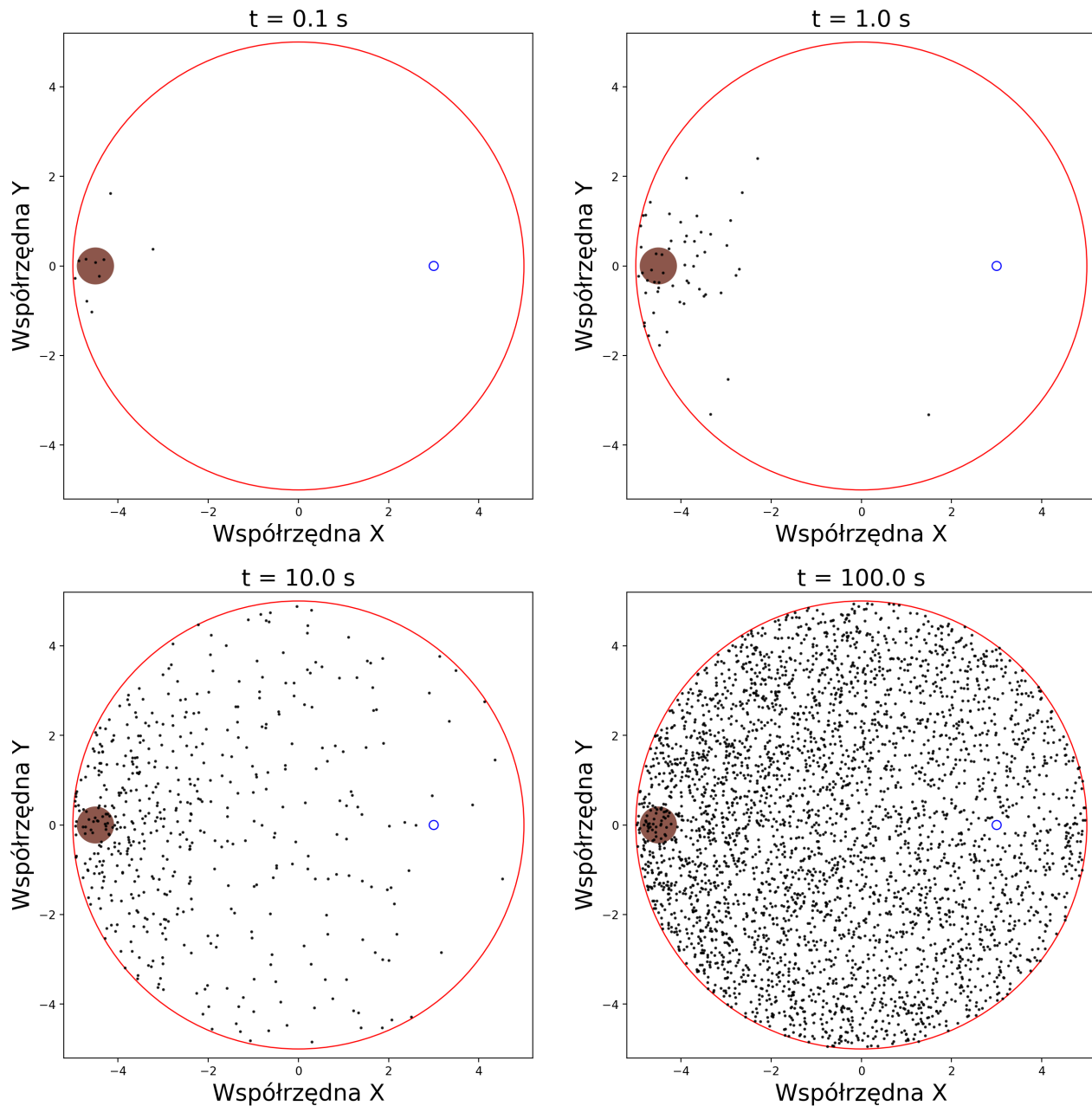
**Tabela 1:** Wartości współczynników dyfuzji cząsteczek w układzie otwartym w ostatniej chwili czasowej pokazane dla czterech ilości cząstek  $N = [10^2, 10^3, 10^4, 10^5]$ . Tło każdej linii pokazuje jej odchylenie standardowe w danym czasie.

	Ilość cząstek N			
	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$
$\mathbf{D}_{xx}$	1.1575	1.0007	9.9941e-01	1.0002
$\sigma_{D_{xx}}$	2.9336e-03	1.3069e-03	3.1472e-04	9.7710e-05
$\mathbf{D}_{yy}$	1.0243	1.0163	1.0079	1.0050
$\sigma_{D_{yy}}$	2.0644e-03	1.1975e-03	4.0698e-04	9.2684e-05
$\mathbf{D}_{xy}$	1.9515e-03	-1.3111e-02	-1.3187e-03	-2.9196e-03
$\sigma_{D_{xy}}$	2.0517e-03	7.5340e-04	2.6532e-04	8.3302e-05

### 3.2 Symulacja dyfuzji i absorpcji

Na Rysunkach 3 i 4 zaprezentowano układ o częstości dostarczania cząstek do układu  $\omega = 50 \frac{1}{s}$  oraz różnych promieniach powierzchni absorbenta. Jak można się spodziewać, w układzie z mniejszym absorbentem wizualnie widać, że aktywnych cząstek w układzie jest znacznie więcej. Zależność tą dla każdej przeprowadzonej symulacji pokazano na Rysunku 5.

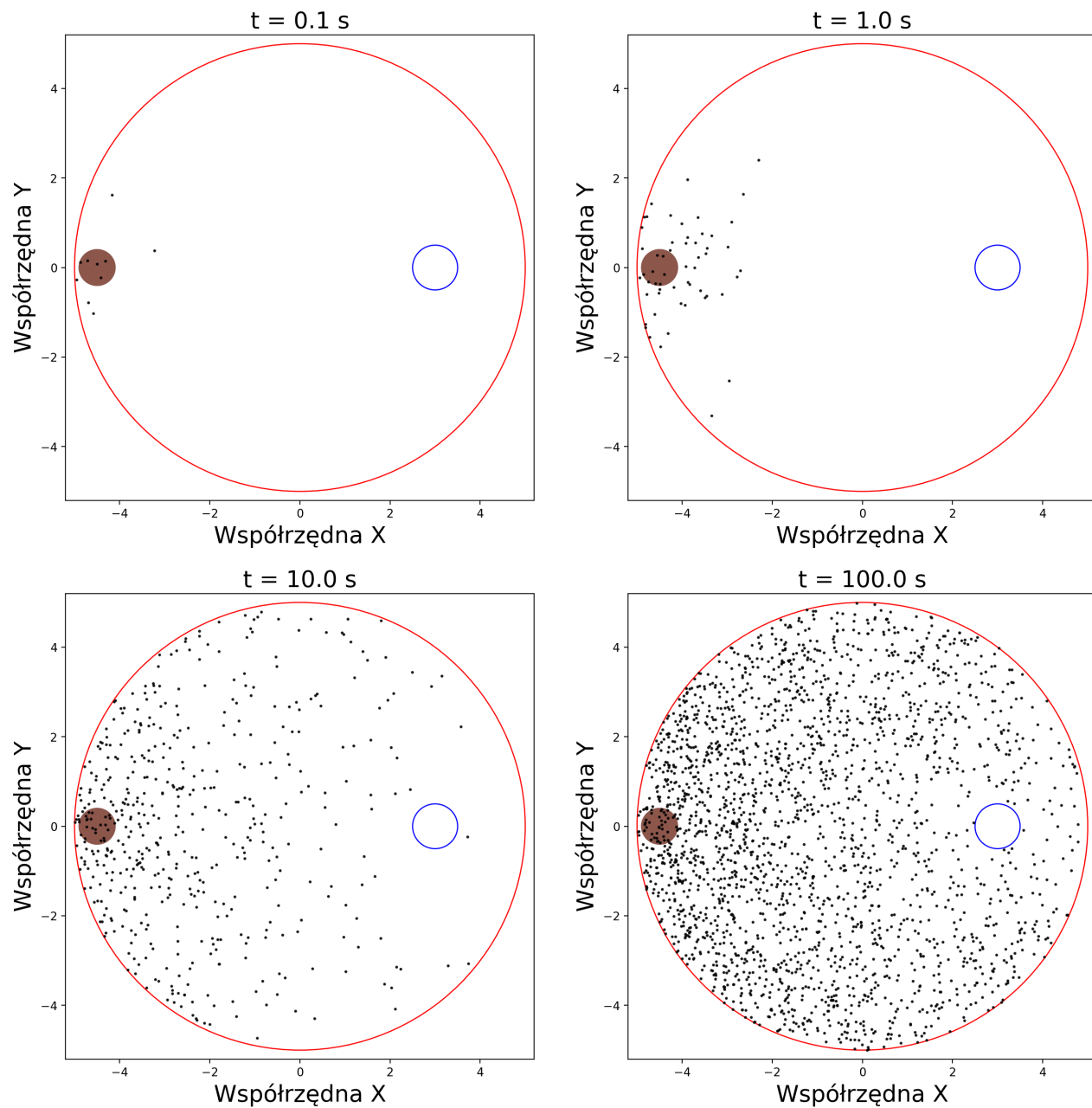
$$\omega = 50, R_a = 0.1$$



**Rysunek 3:** Wizualizacja symulowanego układu z częstością dostarczania cząstek do układu  $\omega = 50 \frac{1}{s}$  oraz promieniem powierzchni absorbującej  $R_a = 0.1$ . Na czerwono oznaczono granicę układu, obszar brązowy pokazuje miejsce dostarczania cząstek - czarne kropki, zaś niebieski okrąg to absorbent.

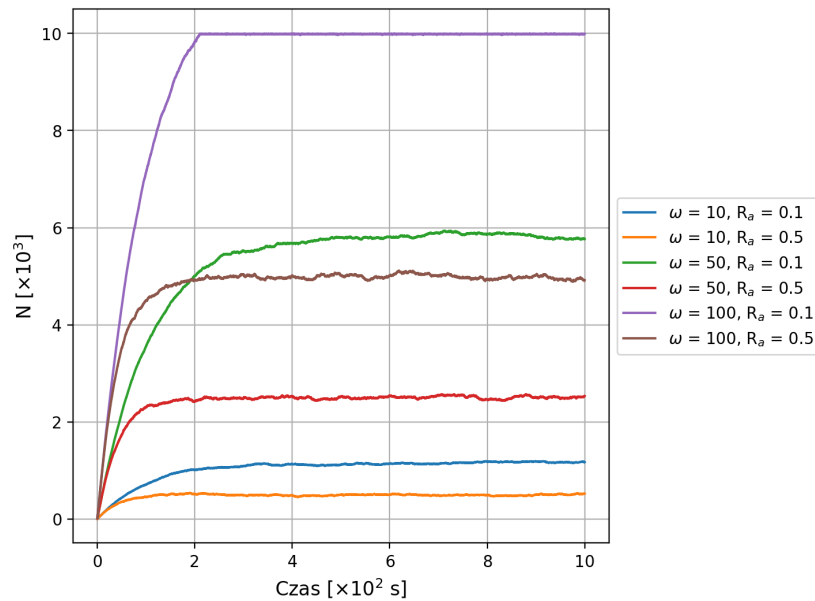


$$\omega = 50, R_a = 0.5$$



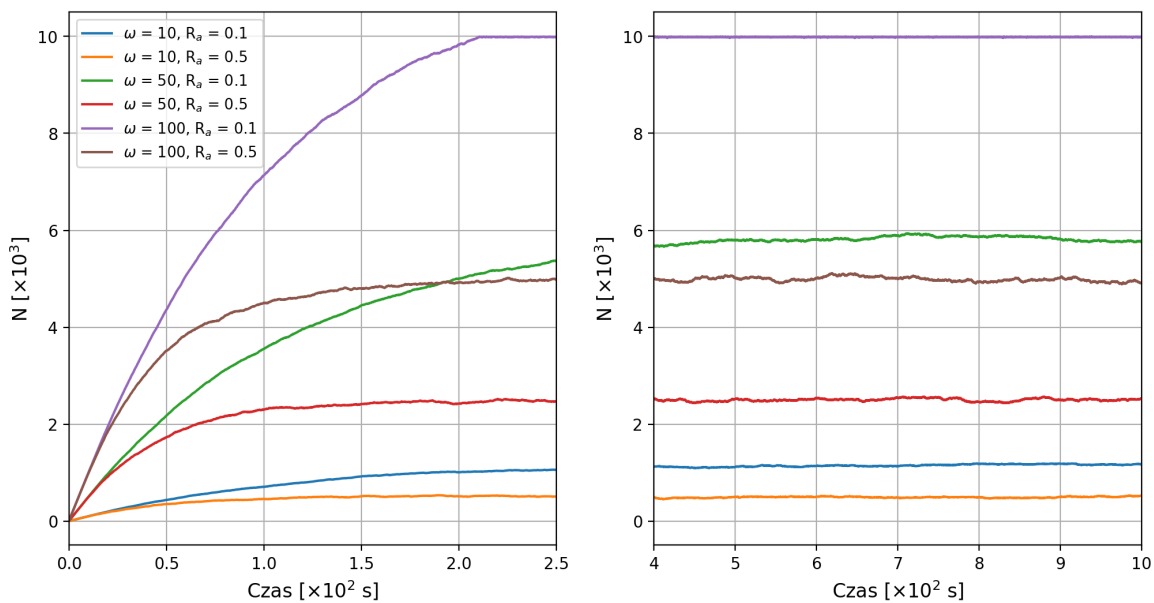
**Rysunek 4:** Wizualizacja symulowanego układu z częstością dostarczania cząstek do układu  $\omega = 50 \frac{1}{\text{s}}$  oraz promieniem powierzchni absorbującej  $R_a = 0.5$ . Na czerwono oznaczono granicę układu, obszar brązowy pokazuje miejsce dostarczania cząstek - czarne kropki, zaś niebieski okrąg to absorbent.

Na Rysunku 5 pokazano ilość aktywnych cząstek w układzie dla przedziału czasu  $[0, 1000 \text{ s}]$ . Chcąc lepiej zobaczyć zależności między krzywymi utworzono Rysunek 6 gdzie skupiono się na dwóch konkretnych rejonach - wzrostu ilości cząstek aktywnych (od 0 do 2.5 sekund) oraz stanu ustalonego (od 4 do 10 sekund).



**Rysunek 5:** Krzywe ilości cząstek w układzie w czasie  $[0, 1000 \text{ s}]$  w zależności od parametrów  $\omega$  i  $R_a$ .

Na podstawie Rysunku 6 widać, że układy z mniejszym absorbentem wolniej się nasycają, za to osiągały większą liczbę cząsteczek po ustaleniu się stanu równowagi, co jest zgodne z intuicją. Wielkość częstości dostarczania cząsteczek determinowała ilość możliwych cząstek w układzie i wraz z jej wzrostem  $N$  rosło. Patrząc na krzywe zieloną i brązową możemy wysnuć twierdzenie, że większe znaczenie dla ilości cząstek w układzie ma obszar absorbentu, niż częstość dostarczania cząstek. Choć w przypadku reprezentowanym przez krzywą brązową  $\omega$  była dwukrotnie większa niż w przypadku reprezentowanym przez krzywą zieloną, to w stanie ustalonym krzywa zielona przyjmuje znacznie większe wartości.



**Rysunek 6:** Po lewej - obszar wzrostu krzywych reprezentujących ilość cząstek w układzie od czasu; po prawej) stan równowagi w każdym z układów.

## 4 Wnioski

Na podstawie analizy procesów Wienera pokazano, że wraz ze wzrostem ilości cząstek w układzie jesteśmy w stanie lepiej oszacować wartości współczynników dyfuzji układu. W każdym przypadku wartości te oscylowały wokół wartości teoretycznych, co oznacza, że symulacje tego typu można wykorzystać do odtworzenia parametrów dyfuzji.

W symulacji dyfuzji i absorpcji pokazano, że parametry częstości dostarczania cząstek oraz wielkości absorbenta znacząco wpływają na zachowanie się układu, a ilości aktywnych cząstek w układach znacząco się od siebie różnią. Zauważono również, że przeważający wpływ na ilość cząstek ma wielkość absorbenta. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że zmiana promienia 5 razy oznacza tak naprawdę powiększenie się obszaru absorbenta 25-krotnie, czego nie rekompensuje dwu- lub dziesięciokrotny wzrost częstości dostarczania cząstek.

## Literatura

- [1] Tomasz Chwiej, dr hab. inż., skrypt do zadania “*Monte Carlo: symulacja procesu Wienera, wyznaczanie współczynnika dyfuzji, symulacja procesu dyfuzji i absorpcji*”, AGH, Kraków, 3 kwietnia 2024.