



OLGIERD CYBULSKI

A-21-2

A-21-7

K-8-170

H-51

K-8-164

---

# Podział przestrzeni w układzie reakcja - dyfuzja

---

*Promotor:*

Prof. dr hab. ROBERT HOŁYST



PRACA DOKTORSKA

*wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich  
w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk*

Warszawa 2006

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.400/07



80000000143680

<http://rcin.org.pl>

B. 400/07



## Podziękowania

*Składam serdeczne podziękowania promotorowi niniejszej pracy, prof. dr. hab. Robertowi Hołystowi, za cierpliwość, inspirację i stworzenie atmosfery, w której przygotowanie niniejszej pracy było dla mnie przyjemnością.*

*Dziękuję dr. Volodymyrowi Babinowi za pomoc w rozwiązywaniu problemów technicznych oraz prof. Chrisowi Burdzemu za cenne wskazówki.*

*Ministerstwu nauki dziękuję za wsparcie finansowe w postaci grantu promotorskiego o numerze 1P03B06530.*

*Ponadto składam wyrazy wdzięczności i szacunku wobec osób i instytucji (w tym GNU, FSF, Gentoo Commons, IBM) rozwijających wolne oprogramowanie, z którego korzystałem na każdym etapie przygotowania niniejszej pracy.*

# Spis treści

<b>Przedmowa i streszczenie pracy</b>	<b>4</b>
<b>1 Produkcja entropii w modelowej reakcji autokatalitycznej</b>	<b>8</b>
1.1 Literatura na temat produkcji entropii w termodynamice nieekstensywnej	10
1.2 Literatura na temat procesów Fleminga–Viota . . . . .	13
1.3 Model ciągły . . . . .	14
1.3.1 Ewolucja układu w przestrzeni Fouriera . . . . .	16
1.3.2 Zachowanie asymptotyczne . . . . .	17
1.4 Entropia i produkcja entropii . . . . .	19
1.4.1 Dowód twierdzenia H dla produkcji entropii . . . . .	20
1.4.2 Zachowanie asymptotyczne . . . . .	22
1.5 Symulacje modelu ciągłego w 2D . . . . .	23
1.5.1 Zależność od warunków początkowych w zbiorniku kwadratowym	23
1.5.2 Przepływ pomiędzy dwoma komorami . . . . .	27
1.5.3 Przepływ przez trzy komory połączone szeregowo . . . . .	31
1.6 Zastosowania . . . . .	33
<b>2 Podział przestrzeni w reakcjach z wzajemną anihilacją reagentów</b>	<b>36</b>
2.1 Przegląd literatury dotyczącej tworzenia struktur przestrzennych . . . .	38
2.2 Literatura związana z reakcjami wzajemnej anihilacji . . . . .	41
2.2.1 Dane na temat dynamiki układu bez reprodukcji cząstek . . . . .	42
2.2.2 Dane na temat stanu stacjonarnego . . . . .	44
2.3 Skończona liczba cząstek . . . . .	45
2.4 Model ciągły . . . . .	47
2.5 Granica pełnej separacji . . . . .	49
2.5.1 Produkcja entropii w układzie wieloskładnikowym . . . . .	50
2.6 Metody symulacji . . . . .	52

2.7	Wyniki symulacji dla zamkniętych zbiorników dwuwymiarowych . . . . .	54
2.7.1	Układ pięciu reagentów w zbiorniku prostokątnym . . . . .	54
2.7.2	Stany stacjonarne wielu reagentów w kwadratowym zbiorniku . . . . .	56
2.7.3	Stan stacjonarny trzech reagentów w zbiorniku prostokątnym . . . . .	59
2.7.4	Stabilność pasów w zbiorniku prostokątnym . . . . .	62
2.8	Znaczenie fluktuacji . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Hipoteza plastra miodu dla laplasjanu</b>	<b>74</b>
3.1	Periodyczne warunki brzegowe . . . . .	78
3.2	Implikacje i analogie (literatura) . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Optymalny kształt domen w trzech wymiarach</b>	<b>87</b>
4.1	Przewidywania teoretyczne (literatura) . . . . .	91
4.2	Wyniki badań . . . . .	96
4.2.1	Struktury podstawowe . . . . .	97
4.2.2	Struktura A15 . . . . .	100
4.2.3	Inne struktury TCP . . . . .	106
4.2.4	Porównanie struktur . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Algorytmy użyte w symulacjach i analizie wyników</b>	<b>113</b>
5.1	Układy z dyskretnymi cząstkami . . . . .	113
5.2	Model ciągły dla jednego rodzaju cząstek . . . . .	115
5.3	Modyfikacje pozwalające na pełną dekompozycję laplasjanu . . . . .	117
5.4	Model współistniejących gęstości dla wielu reagentów . . . . .	119
5.5	Granica pełnej separacji dla wielu reagentów . . . . .	120
5.5.1	Obliczanie produkcji entropii . . . . .	122
5.6	Model reaktora z doskonałym mieszaniem . . . . .	125
5.7	Znajdowanie przebiegu granic w dwóch wymiarach . . . . .	127
5.7.1	Wyznaczanie granicy dwóch domen . . . . .	127
5.7.2	Zagęszczanie siatki wokół narożników domen . . . . .	128
5.7.3	Wektorowa reprezentacja domen . . . . .	131
5.8	Symulacje w trzech wymiarach . . . . .	132
	<b>Podsumowanie</b>	<b>134</b>

# Przedmowa i streszczenie pracy

Jakkolwiek dokładnie nie poznalibyśmy zjawisk związanych z przebiegiem reakcji chemicznych, zawsze pozostaną niezgłębione niuanse, których wyjaśnianiem zajmować się będą kolejne pokolenia naukowców. Pierwszym poziomem tej złożoności jest kwantowo-mechaniczne ujęcie samych reagujących ze sobą atomów i cząsteczek, uwzględniające ich wewnętrzne stopnie swobody. Następnym etapem hierarchii są teorie wyjaśniające mikroskopowe aspekty reakcji w oparciu o przybliżenia wynikające z mechaniki kwantowej, ale już nie wymagające użycia tak rozbudowanego formalizmu matematycznego. Od opisu mikroskopowego przechodzimy następnie do teorii uwzględniających niesłychanie duże ilości cząsteczek, z jakimi mamy do czynienia w typowej reakcji chemicznej. Z najbardziej makroskopowym opisem reakcji mamy do czynienia w przypadku kinetyki chemicznej, w której zamiast pojedynczych cząsteczek substancji mówimy o jej stężeniu, a na dodatek wszelkie pojęcia przestrzenne redukujemy do objętości umownego reaktora. W reaktorze możemy wprowadzić substancje nie stanowiące jednolitej fazy, jednak nawet wówczas jedynym istotnym dla kinetyki chemicznej pojęciem przestrzennym będzie wymiar interfejsu rozgraniczającego fazy – najczęściej równy 2. Kinetyka chemiczna podaje prawidłowy opis reakcji wszędzie tam, gdzie nie są istotne szczegóły związane z koniecznością spotkania się cząsteczek reagentów w różnych punktach przestrzeni. Jednakowoż, w wielu przypadkach zagadnienia transportu materii pozostają istotne – nie tylko bowiem przebieg reakcji w czasie, ale nawet jej ostateczny rezultat, mogą zależeć od fizycznego rozmieszczenia reagentów oraz sposobu ich mieszania. Oprócz transportu samych cząsteczek istotny może być również transport energii, najczęściej pod postacią ciepła. Najbardziej ogólny opis reakcji chemicznej może zatem uwzględniać dyfuzję reagentów, ich fizyczne przemiany fazowe oraz uporządkowany transport pod postacią hydrodynamicznych przepływów, a ponadto przepływ ciepła i związane z nim zmiany temperatury, wreszcie zmiany wszelkich innych pól przestrzennych mających wpływ na przebieg reakcji (np. pole elektrostatyczne, ciśnienie, oświetlenie, prądy pochodzące od

przepływu ładunków). Przeważnie wymienione czynniki wpływają na siebie nawzajem, a zatem ich ewolucję musimy rozpatrywać wspólnie. Przy obecnym poziomie rozwoju techniki komputerowej, modelowanie reakcji z uwzględnieniem powyższych aspektów jest już nieomal w zasięgu ręki. Warto zatem postawić pytanie o rolę takiego postępu w nauce. Czy odtwarzając możliwie dokładnie warunki panujące w badanym układzie osiągniemy istotnie nową jakość? Na ogół nie. Prawdopodobnie jedyną naukową korzyścią płynącą z uwzględnienia tak wielu różnych aspektów modelowanego zjawiska będzie możliwość stwierdzenia które z nich są kluczowe, oraz jakiego rodzaju zaburzenia mogą wprowadzić pozostałe. Istotą poprawnego modelowania nie jest bowiem uwzględnianie coraz to nowych szczegółów, lecz umiejętne ich zaniechanie. Przykładami dziedzin nauki w których do dziś umiejętność ta jest deficytowa mogą być biochemia i biologia komórki. Wiedza potrzebna do tego by trafnie wybrać założenia istotne i trafnie pominąć całą resztę, wykracza często poza tradycyjnie pojmowane ramy danej dziedziny nauki. Potrzebna jest natomiast umiejętność dostrzegania cech wspólnych dla przedmiotów badań dziedzin pozornie odległych – np. połączenie aparatu pojęciowego fizyki i chemii z elementami dziedzin takich jak teoria procesów stochastycznych, biologia, genetyka populacyjna, teoria układów dynamicznych, informatyka. Niniejsza praca doktorska jest wynikiem takiego właśnie interdyscyplinarnego podejścia do pewnej klasy zagadnień związanych z modelami typu reakcja – dyfuzja. Z punktu widzenia chemii będą to modele akademickie, często wręcz niemożliwe do praktycznej realizacji. Tym niemniej, a może właśnie dzięki temu, otrzymane wyniki stanowią mogą inspirację do dalszych badań zarówno na gruncie fizyki i chemii, jak i w pozostałych wymienionych dziedzinach. Opisane modele typu reakcja – dyfuzja można równie dobrze odnieść do biologicznych i ekologicznych modeli rywalizacji gatunków, algorytmów przeszukiwania grafów, a także optymalizacji podziału przestrzeni. Z matematycznego punktu widzenia są to modele pewnych zachodzących współbieżnie procesów stochastycznych, zatem można je opisywać odpowiednim do tego celu formalizmem matematycznym. Ponadto, we wszystkich badanych modelach dopatrujemy się istnienia pewnych funkcjonałów stanu, które podczas ewolucji układu w czasie monotonicznie maleją (względnie – monotonicznie rosną). Oczywiście jest zatem odniesienie do fizyki statystycznej i termodynamiki, gdzie rolę takiego funkcjonału pełni entropia. Ściślej, w przypadku badanych tu procesów będzie to termodynamika nieekstensywna i wielkość nazywana produkcją entropii.

Mimo, iż rozpatrywane w niniejszej rozprawie układy dynamiczne mają wiele cech wspólnych z reakcjami chemicznymi, ich fizyczna realizacja nie jest omawiana – nie są



zatem używane pojęcia takie jak temperatura, ciśnienie, potencjał chemiczny, czy bilans energetyczny reakcji. Jedynym istotnym aspektem fizycznym omawianych procesów jest dyfuzja cząstek w przestrzeni (zgodna z równaniem dyfuzji parametryzowanym stałą dyfuzji), oraz fakt, że w porównaniu z wielkością naczynia rozmiary cząstek są zaniebawalnie małe. Wyobrażając sobie rozpatrywane procesy możemy zatem sięgać po opis reakcji zachodzących w mocno rozcieńczonych roztworach ciekłych. Niemniej, do określania ilości cząstek w danym miejscu będą używane pojęcia takie jak gęstość (względnie, gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki, z ang. PDF), w znaczeniu takim, jakie chemicy nadają stężeniu substancji rozpuszczonej w roztworze.

## Streszczenie

Niniejsza praca doktorska składa się z pięciu rozdziałów. W związku z dużą rozpiętością poruszanych zagadnień, zrezygnowałem z tradycyjnego podziału pracy na część literaturową i badania własne. Zamiast tego, poszczególne rozdziały zawierają wyodrębnione części omawiające wybrane zagadnienia literaturowe i opatrzone stosownymi tytułami.

W rozdziale pierwszym omówiony został układ cząstek poruszających się ruchami Browna w objętości ograniczonej ściankami zbiornika. Cząstki docierające do ścianek są usuwane z układu, zaś na ich miejsce wprowadzane są nowe cząstki, przy czym wprowadzamy je w punktach wybranych losowo spośród lokalizacji innych obecnych w układzie cząstek. Układ ten modeluje dwa zachodzące równocześnie procesy – absorpcję cząstek na ściankach oraz ich autokatalityczną rekombinację wewnątrz reaktora. Dla takiego układu znajduję funkcjonał, którego wartość monotonicznie zmienia się w czasie, i poprzez analogię do formalizmu termodynamiki nieekstensywnej pokazuję, iż może on pełnić rolę produkcji entropii dla pewnej klasy nieekstensywnych entropii Renyi'ego.

Rozdział drugi opisuje układ zawierający różne rodzaje cząstek. W obrębie każdego z nich reguły ewolucji są takie, jak w rozdziale pierwszym, a ponadto cząstki różnych rodzajów reagują ze sobą – spotkanie dwóch cząstek różnych rodzajów prowadzi do ich anihilacji. W wyniku procesu następuje segregacja przestrzenna reagentów. Przedstawiam różne modele numeryczne tego procesu, których stosowalność zależy od ilości cząstek i zasięgu oddziaływań, omawiam zależność profilu gęstości cząstek od parametrów modelu oraz wprowadzam model graniczny dla nieskończonej ilości cząstek. Postuluję (i na poparcie tezy przedstawiam badania numeryczne), że również w takim układzie minimalizowany jest pewien funkcjonał, nazywany dalej produkcją entropii. Badam sta-

ny stacjonarne układu w zależności od ilości reagentów, ograniczając się do przestrzeni dwuwymiarowej.

Rozdział trzeci przedstawia konsekwencje zniesienia narzuconych zewnętrznie ścianek reaktora – co zrealizowano na dwa sposoby: poprzez zwiększanie ilości reagentów tak, by zaledwie niewielka część zajmowanych przez reagenty obszarów stykała się ze ściankami naczynia, oraz poprzez zastąpienie ścianek naczynia periodycznymi warunkami brzegowymi. W dwóch wymiarach obszary zajmowane przez reagenty przyjmują kształty możliwie najbardziej zbliżone do sześciokątów foremnych. Postuluję uzasadnienie matematyczne tego faktu formułując odpowiednik słynnej hipotezy plastra miodu dla wartości własnych operatora Laplace'a.

W rozdziale czwartym znajdują się opisy struktur tworzonych w wyniku podziału przestrzeni w trzech wymiarach. Rozdział ten nie odnosi się już do dynamiki układu; jego treścią są zagadnienia związane z klasyfikacją stanów stacjonarnych w przestrzeni trójwymiarowej i ich porównaniem z podobnymi strukturami znanymi z krytalografii bądź też fizyki pian.

Rozdział piąty zawiera omówienie zastosowanych metod numerycznych użytych podczas modelowania oraz przy analizie wyników.

# Rozdział 1

## Produkcja entropii w modelowej reakcji autokatalitycznej

W niniejszym rozdziale szczegółowo analizowane jest zachowanie układu cząstek, które:

- poruszają się ruchami Browna po dostępnej objętości zbiornika,
- są pochłaniane (rozkładane) na ściankach zbiornika, a przy tym
- wewnątrz zbiornika są autokatalitycznie reprodukowane, tak że ich łączna liczba pozostaje stała w czasie.

Z punktu widzenia teorii procesów stochastycznych, opisany układ realizuje proces Fleminga–Viota (patrz rozdz. 1.2). W niniejszej pracy układ ten zasługuje na szczególną uwagę z dwóch powodów – po pierwsze, jest on podstawowym modułem użytym do opisanej w dalszych rozdziałach konstrukcji układów wieloskładnikowych, po drugie – jego ewolucja w czasie daje się ściśle opisać prostymi równaniami matematycznymi.

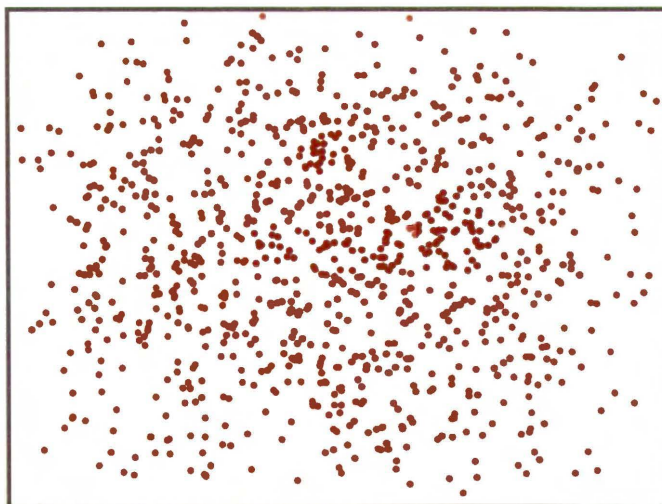
Przyjmijmy następujące założenia i definicje:

**wymiar przestrzeni**, w której odbywa się ruch – rozważania matematyczne będą prowadzone na ogół niezależnie od wymiaru, niemniej, w prezentowanych przykładach, symulacjach i ilustracjach będzie to przestrzeń dwuwymiarowa

**zbiornik** – zakładamy, że jest on ograniczony, zaś jego wnętrze jest zbiorem spójnym, co oznacza, że cząstka może w sposób ciągły przemieścić się pomiędzy dwoma dowolnymi punktami zbiornika nie dotykając po drodze jego brzegów;

**brzeg zbiornika** nie musi być zbiorem spójnym, co oznacza, że zbiornik może zawierać wyłączone pola – wyspy, niepełne przegrody itp)

**cząstki** – zakładamy, że są one identyczne i punktowe, a zatem ruch każdej z nich jest niezależnym ruchem Browna z określoną, identyczną dla wszystkich cząstek stałą dyfuzji



Rysunek 1.1: Chwilowa konfiguracja układu  $N = 1000$  cząstek w prostokątnym zbiorniku po dostatecznie długim czasie obserwacji.

**absorpcja na brzegu zbiornika** – polega na tym, że jeśli jakkolwiek cząstka dotrze do brzegu, jest ona usuwana z układu; zakładamy że każdemu aktowi absorpcji towarzyszy natychmiastowo pojedynczy akt autokatalitycznej reprodukcji

**autokatalityczna reprodukcja** – dowolna cząstka (wybrana losowo spośród obecnych w układzie) zostaje zdublowana, co oznacza że wprowadzamy nową cząstkę w miejscu zajęтым przez jedną z cząstek już obecnych w zbiorniku; dalszy ruch utworzonej kopii i oryginału jest wzajemnie niezależny

Dzięki synchroniczności procesów absorpcji cząstek na brzegach i reprodukcji wewnątrz zbiornika **całkowita liczba cząstek,  $N$** , pozostaje zachowana

Gdyby nie absorpcja cząstek na brzegach i ich powielanie wewnątrz zbiornika, mielibyśmy do czynienia ze zwykłym gazem cząstek Browna, które po dostatecznie długim czasie rozproszyłyby się równomiernie po całym zbiorniku, i to niezależnie od początkowej konfiguracji cząstek. W badanym procesie również obserwujemy ewolucję w stronę pewnego określonego stanu, niezależnego od konfiguracji początkowej, jednak ów stan jest wyraźnie różny od równomiernego ułożenia cząstek. Przykładowo, dla prostokątnego zbiornika zawierającego  $N = 1000$  cząstek, konfiguracja po dostatecznie długim czasie obserwacji może wyglądać tak jak na rys. 1.1.

W przypadku gazu Browna (tzn. bez absorpcji i reprodukcji) zarówno ewolucję układu w czasie jak i stan końcowy można przewidzieć. Ewolucja gęstości cząstek jest bowiem zgodna z powszechnie znanym równaniem dyfuzji, pozwalającym również znaleźć rozwiązanie stacjonarne. Ponadto – zgodnie z twierdzeniem  $H$  Boltzmanna – wiemy, że w

nieodwracalnym procesie, z jakim mamy tu do czynienia, entropia Boltzmannu układu rośnie, przyjmując maksimum swojej wartości w stanie stacjonarnym.

Analogicznie, również w badanym procesie (z absorpcją i reprodukcją cząstek), chcielibyśmy poznać równania różniczkowe opisujące ewolucję układu, a także znaleźć odpowiednik entropii – tzn. pewien funkcjonał stanu, którego wartość podczas ewolucji układu będzie monotonicznie zmieniać się w czasie, osiągając ekstremum w stanie stacjonarnym (odpowiednik twierdzenia  $H$ ). W dalszej części rozdziału wprowadzę opis układu za pomocą równań różniczkowych a także, wzorując się na formalizmie nierównowagowej termodynamiki nieekstensywnej, wskażę funkcjonał o powyższych własnościach, i zidentyfikuję go – zgodnie z tym formalizmem – jako produkcję entropii dla pewnej entropii (różnej od entropii Boltzmannu).

## 1.1 Literatura na temat produkcji entropii w termodynamice nieekstensywnej

W układach otwartych (w sensie co najmniej takim, że na skutek procesów zachodzących w układzie może ulegać zmianie entropia otoczenia) zmiany entropii układu w czasie można rozbić na część odpowiadającą wymianie entropii między układem a otoczeniem,  $\lambda$ , oraz część związaną jedynie z oddziaływaniami wewnątrz układu,  $\sigma$ . Z punktu widzenia układu bilans ten wygląda następująco:

$$\frac{dS[p]}{dt} = -\lambda[p] + \sigma[p] \quad (1.1)$$

przy czym zarówno  $\lambda$  jak i  $\sigma$  są funkcjonałami stanu układu  $p$  (może to być na przykład gęstość cząstek, lub ewoluujący w czasie rozkład prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym punkcie). Wielkość  $\lambda[p]$  ma postać strumienia przez ścianki zbiornika i może być zarówno ujemna jak i dodatnia. Wielkość  $\sigma[p]$  jest nieujemna (co wynika z drugiej zasady termodynamiki) i nosi nazwę produkcji entropii (w układzie). Produkcja entropii stanowi kluczowe pojęcie termodynamiki nierównowagowej[1, 2]. Według Ilyi Prigogine'a[3], który za swoje prace z dziedziny termodynamiki nierównowagowej otrzymał w 1977 roku nagrodę Nobla, produkcja entropii w otoczeniu stanu stacjonarnego osiąga minimum, a zatem w stanie stacjonarnym (o ile takowy istnieje) spełniony jest warunek konieczny ekstremum funkcjonału:

$$\frac{\delta\sigma[p]}{\delta p} = 0 \quad (1.2)$$

Zgodnie z postulatem Prigogine'a, w otoczeniu stanu stacjonarnego,  $\sigma[p]$  jest wielkością monotonicznie malejącą w czasie, (ściślej: nierosnącą). Poza niewielkim otoczeniem stanu stacjonarnego nie musi to być prawdą, aczkolwiek znaleziono układy spełniające postulat Prigogine'a w szerszym zakresie [4]. Przez długi czas (właściwie do początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku) nie były znane żadne uogólnienia termodynamiki nadające się do opisu układów wielu cząstek daleko od stanu stacjonarnego.

Badania takich układów prowadzono natomiast metodami spoza obszaru termodynamiki, w oparciu o analizę procesów transportu, wykładniki Lapunowa i przejścia porządek – chaos [5, 6, 7, 8].

Nowym podejściem prowadzącym do rozszerzenia zakresu obowiązywania postulatu Prigogine'a oraz samej termodynamiki jest przedefiniowanie entropii w taki sposób by opisywała ona układ jako pewną niepodzielną całość, i nie była już, tak jak w termodynamice procesów równowagowych, ekstensywną funkcją stanu. Podejście to, opisane na przykład w pracach [9, 10] nazywane jest termodynamiką nieekstensywną. W różnych zastosowaniach pojawia się wiele różnych postaci nieekstensywnych entropii, przy czym najczęściej stosowane są rodziny entropii Tsallisa oraz Renyi'ego. Dla danego rozkładu prawdopodobieństwa  $p$  (w badanym układzie,  $p = p(\mathbf{r}, t)$  jest synonimem odpowiednio znormalizowanej gęstości cząstek) entropia Tsallisa zdefiniowana jest następująco:

$$S_q^T[p] = \frac{1}{q-1} \left( 1 - \int p^q(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right) \quad (1.3)$$

natomiast entropia Renyi'ego (znana już w latach sześćdziesiątych[11], początkowo jedynie w matematyce i teorii informacji):

$$S_q^R[p] = \frac{1}{1-q} \ln \int p^q(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

W obu przypadkach parametr  $q$  może być interpretowany jako miara nieekstensywności[12]. W granicy  $q \rightarrow 1$  zarówno  $S_q^T$  jak i  $S_q^R$  dążą do klasycznej entropii Boltzmana–Gibbsa–Shannona. Dla  $q > 1$  powyższe entropie nadają się do opisu pewnych klas układów nieekstensywnych (tzn. nie dających się podzielić na niezależne podukłady, na przykład z uwagi na obecność oddziaływań z otoczeniem przekazywanych poprzez brzeg układu). Istotną różnicą pomiędzy entropiami Tsallisa i Renyi'ego jest ich, odpowiednio, silna i słaba nieekstensywność. Entropia Tsallisa jest silnie nieekstensywna – dla dwóch układów A i B, niezależnych pod względem prawdopodobieństw konfiguracji, entropia sumy systemów nie jest równa sumie entropii podsystemów:

$$S_q^T(A+B) = S_q^T(A) + S_q^T(B) + (1-q)S_q^T(A)S_q^T(B), \quad (1.5)$$

natomiast w przypadku entropii Renyi'ego:

$$S_q^R(A + B) = S_q^R(A) + S_q^R(B). \quad (1.6)$$

Formalizm termodynamiki nieekstensywnej (z wariantach z entropiami Tsallisa lub Renyi'ego) znalazł zastosowania m.in. w badaniu przejść porządek – chaos w odwzorowaniach logistycznych[13], w opisie dyfuzji, superdyfuzji i subdyfuzji w obecności potencjału[14], w konstrukcji odpowiedzi liniowej układów nieekstensywnych[15], w badaniu praw skalowania w ferromagnetykach[16] i mapach logistycznych[17], w opisie obszaru przejściowego pomiędzy nieodwracalną dyfuzją a odwracalną propagacją fal[18] oraz w badaniu niskowymiarowych układów dyssypatywnych i skalowania atraktorów[19].

Oprócz powyższych przykładów wyjaśniających rozmaite zjawiska w oparciu o termodynamikę nieekstensywną, pojawiło się również wiele prac bardziej ogólnych, poświęconych wewnętrznej spójności teorii, oraz relacjom pomiędzy formalizmami termodynamiki nieekstensywnej i „klasycznej” [9, 20, 21, 22, 23].

Jednym z zastosowań termodynamiki nieekstensywnej, szczególnie użytecznym w odniesieniu do badanego układu, jest możliwość przeprowadzenia analizy procesów dynamicznych na dwa uzupełniające się sposoby:

- a) pod kątem ewolucji zmiennych dynamicznych opisujących proces,
- b) pod kątem minimalizacji pewnego funkcjonału tych zmiennych.

W przypadku procesów dyssypatywnych (a zatem prowadzących do zmniejszania objętości zajmowanej w przestrzeni fazowej przez zespół układów różniących się stanami początkowymi) samo istnienie jakiegoś minimalizowanego funkcjonału zmiennych dynamicznych jest oczywiste, jednak nie ma ogólnych przepisów umożliwiających konstrukcję tego funkcjonału *explicite*. Podobnie, mając minimalizowany funkcjonał, nie zawsze potrafimy wskazać równania różniczkowe na ewolucję zmiennych dynamicznych, która prowadziłaby do, monotonicznej w czasie, zmiany wartości funkcjonału i w konsekwencji osiągnięcia jego ekstremum w stanie stacjonarnym. Zagadnienie przejścia pomiędzy tymi kompatybilnymi opisami komplikuje dodatkowo fakt, iż żaden z nich nie jest jednoznaczny – ten sam proces może być opisywany przez wiele różnych układów równań różniczkowych, oraz prowadzić do minimalizacji wielu istotnie różnych funkcjonałów (nie chodzi tu jedynie o proste funkcje tych funkcjonałów). Przykłady powiązania opisu różniczkowego i funkcjonalnego zawierają prace Franka i Daffertshofera[24, 25]. Badali oni nieliniowe równanie Fokkera–Plancka opisujące m.in. połączenie dyfuzji z ruchem turbulentnym, zaś do wskazania minimalizowanych funkcjonałów posłużyli się właśnie formalizmem termodynamiki nieekstensywnej.

Analogiczne postępowanie zastosowaliśmy (wraz z prof. R. Hołystem) w odniesieniu do układu tutaj opisywanego. W rozdz. 1.4 wykazemy, iż minimalizowanym funkcjonalem jest entropia Renyi’ego (równ. 1.4) z parametrem  $q = 2$ .

## 1.2 Literatura na temat procesów Fleminga–Viota

Modele układów, w których ruchome (w szczególności, wykonujące ruchy Browna) cząstki są pochłaniane po dotarciu do określonego miejsca (bądź też w wyniku spełnienia innych warunków – np. upływu określonego czasu życia), zaś powstały w ten sposób ubytek cząstek uzupełniany jest poprzez tworzenie duplikatów istniejących cząstek (naśladujące autokatalizę) pojawiały się w rozmaitych dziedzinach nauki. Powiązanie takich modeli z entropią zawdzięczamy teorii procesów stochastycznych. Z jej punktu widzenia procesy błędzenia przypadkowego z absorpcją i towarzyszącym jej w sposób natychmiastowy duplikowaniem przypadkowo wybranych cząstek noszą nazwę procesów Fleminga–Viota[26]. Wendell Fleming i Michel Viot odnieśli swoje badania do genetyki populacyjnej – rolę migrujących cząstek pełnią tam genotypy, odpowiednikiem ruchów Browna są mutacje genów (błądzenie przypadkowe odbywa się zatem w przestrzeni o wysokim wymiarze, równym liczbie genów), zaś odpowiednikiem absorpcji są mutacje letalne. W ślad za powyższym, procesy Fleminga–Viota znalazły zastosowanie w informatyce przy konstrukcji i badaniu algorytmów genetycznych, a także algorytmów typu „go with the winners” używanych m. in. do przeszukiwania grafów i optymalizacji sieci transportu[27]. Bezpośrednią inspiracją do rozpoczęcia moich własnych badań nad opisanym procesem (a także przesłanką co do wyboru tematu rozprawy doktorskiej) były wspólne prace Chrisa Burdzego i opiekuna niniejszej rozprawy [28, 29]. Co ciekawe, Burdzy, prowadząc badania nad ergodycznością w procesach Markowa, zajmował się wcześniej układem, w którym pojedyncza cząstka poruszała się ruchem Browna po wnętrzu zbiornika, zaś po dotarciu do ścianek przeskakiwała do dowolnego odwiedzonego wcześniej punktu (tzn. do wybranego losowo punktu należącego do już zakreślonej trajektorii). Okazuje się, że w granicy  $t \rightarrow \infty$  lokalna gęstość trajektorii (ilość przejść trajektorii przez sąsiedztwo danego punktu) pokrywa się z gęstością cząstek w stanie stacjonarnym procesu Fleminga–Viota, choć dynamika procesu, tzn. szybkość dochodzenia do stanu stacjonarnego, ma w obu przypadkach odmienny charakter.



### 1.3 Model ciągły

Zależność badanego układu od zachowania bardzo wielu dyskretnych cząstek, ma dwie oczywiste wady – po pierwsze, złożoność układu utrudnia prowadzenie analiz zarówno teoretycznych jak i numerycznych, po drugie – wszelkie wielkości średnie, które chcielibyśmy wyznaczyć w oparciu o symulacje, będą obarczone fluktuacjami. Jedynym powodem, dla którego byłoby warto prowadzić symulacje modelu dyskretnego, jest właśnie badanie owych fluktuacji, na przykład w celu numerycznego sprawdzenia obowiązywania twierdzeń dyssypacyjno – fluktuacyjnych. Wbrew pozorom, numeryczna konstrukcja efektywnego programu do symulacji układu dyskretnego nie jest zadaniem łatwym – patrz rozdz. 5.1

Ponieważ interesuje nas zachowanie układu w granicy bardzo dużej ilości cząstek,  $N \rightarrow \infty$ , celowe jest przejście od układu dyskretnego do modelu ciągłego. Polega to na wprowadzeniu funkcji gęstości cząstek i badaniu jej zmian w czasie i przestrzeni. Ponieważ gęstość ta pokrywa się (z dokładnością do normalizacji) z funkcją gęstości prawdopodobieństwa  $p(\mathbf{r}, t)$  znalezienia cząstki w danym punkcie. Terminów „gęstość cząstek” i „funkcja gęstości prawdopodobieństwa” (ang. PDF) będziemy używać zamiennie, pamiętając przy tym, że  $p(\mathbf{r}, t)$  jest znormalizowane do jedności.

Ewolucja  $p(\mathbf{r}, t)$  wynika z następującego układu równań różniczkowo–całkowych:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = D \Delta p(\mathbf{r}, t) + \Lambda(t) p(\mathbf{r}, t) \quad (1.7)$$

$$\int_V p(\mathbf{r}, t) dV = 1 \quad (1.8)$$

przy czym  $D > 0$  jest stałą dyfuzji, zaś całkowanie obejmuje objętość zbiornika (względnie jego powierzchnię, jeśli rozważamy układ dwuwymiarowy). Człon  $\Lambda(t)p(\mathbf{r}, t)$  określa autokatalityczną reprodukcję cząstek w punkcie  $\mathbf{r}$  w czasie  $t$ . Funkcja  $\Lambda(t)$  jest zależnym od czasu mnożnikiem Lagrange’a. Jej interpretacja wynika z założeń modelu: w miejsce cząstek zaabsorbowanych na brzegu zbiornika wprowadzamy nowe cząstki poprzez powielanie już istniejących – chwilowa wartość  $\Lambda(t)$  odpowiada ilości cząstek, jakie zostały w danej chwili usunięte z układu poprzez absorpcję, a zatem również ilości cząstek wyprodukowanych wewnątrz układu.

W związku z absorpcją, w każdym punkcie  $\mathbf{r}_0$  leżącym na brzegu zbiornika, spełniony jest warunek brzegowy:

$$p(\mathbf{r}_0, t) = 0 \quad (1.9)$$

Z połączenia równ.(1.7) z warunkami brzegowymi, równ.(1.9) otrzymujemy:

$$\Delta p(\mathbf{r}_0, t) = 0 \quad (1.10)$$

dla każdego punktu  $\mathbf{r}_0$  leżącego na brzegu zbiornika.

Całkując równ.(1.7) po objętości zbiornika dostajemy:

$$\Lambda(t) = -D \int_V \Delta p \, dV \quad (1.11)$$

zaś po zastosowaniu twierdzenia Greena:

$$\Lambda(t) = -D \oint_{\partial V} \nabla p \cdot d\mathbf{S} \quad (1.12)$$

Możemy teraz podstawić otrzymaną postać  $\Lambda(t)$  z powrotem do równania (1.7), zastępując w ten sposób układ równań (1.7) i (1.8) pojedynczym równaniem ewolucji, co do którego możemy mieć pewność, że zachowuje normalizację  $p$ . Równanie to wygląda następująco:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p - D \left( \int_V \Delta p \, dV \right) \cdot p \quad (1.13)$$

Kładąc w powyższym  $\partial p / \partial t = 0$ , otrzymujemy rozwiązanie stacjonarne  $p_s(\mathbf{r})$ :

$$\Delta p_s(\mathbf{r}) = \left( \int_{V'} \Delta p_s(\mathbf{r}') \, dV' \right) \cdot p_s(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Aby powyższe równanie było spełnione dla każdego  $\mathbf{r}$ , pomimo, iż wyrażenie w nawiasach jest od  $\mathbf{r}$  niezależne, rozwiązanie równ.(1.14) musi być funkcją własną operatora Laplace'a dla obszaru zbiornika z warunkami brzegowymi Dirichleta[30, 31], zaś wyrażenie w nawiasach – odpowiadającą tej funkcji wartością własną. Spośród nieskończenie wielu takich funkcji, tylko jedna spełnia warunek nieujemności  $p$ . Jest to funkcja związana z pierwszą (podstawową) wartością własną, którą oznaczymy symbolem  $\lambda_1$  (patrz rozdz. 1.3.1):

$$\Delta p_s = \lambda_1 p_s \quad (1.15)$$

Niezależnie od warunków początkowych, tak określone rozwiązanie stacjonarne jest zawsze asymptotycznie osiągnięte w granicy  $t \rightarrow \infty$  (dowód matematyczny tego faktu można przeprowadzić w oparciu o [31]).

### 1.3.1 Ewolucja układu w przestrzeni Fouriera

Postać znalezionej rozwiązania stacjonarnego sugeruje, by również rozwiązania zależne od czasu badać w bazie utworzonej przez funkcje własne laplasjanu. Ponieważ założyliśmy, że zbiornik ma skończoną objętość, funkcje własne laplasjanu spełniające zadane na jego brzegach określone (w naszym przypadku – zerowe) warunki Dirichleta tworzą układ przeliczalny[30, 31] i stanowią bazę w pewnej przestrzeni funkcyjnej. Możemy zatem ponumerować te funkcje własne używając indeksów  $i = 1, 2, \dots, +\infty$  w taki sposób, aby związane z nimi wartości własne (wszystkie są ujemnymi liczbami rzeczywistymi[31]) tworzyły uporządkowany ciąg:

$$0 > \lambda_1 > \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \lambda_4 \geq \dots - \infty \quad (1.16)$$

Ponieważ założyliśmy, że zbiornik ma spójne wnętrze, podstawowa wartość własna,  $\lambda_1$ , nie może być zdegenerowana[31]. Jednakowoż, pozostałe wartości i funkcje własne mogą tworzyć podprzestrzenie zdegenerowane. Mimo to, zawsze możemy dokonać takiego wyboru bazowych funkcji własnych w tych podprzestrzeniach i tak je unormować, by cały układ funkcji  $u_i(\mathbf{r})$  związanych z wartościami  $\lambda_i$  tworzył bazę ortonormalną. Rozważmy zatem ortonormalną bazę funkcji własnych  $u_i(\mathbf{r})$  odpowiadających wartościom własnym  $\lambda_i$  oraz ciąg liczb rzeczywistych  $\beta_i$  o następujących własnościach:

$$\Delta u_i(\mathbf{r}) = \lambda_i u_i(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

$$\int_V u_i(\mathbf{r}) dV = \beta_i \quad (1.18)$$

$$\int_V u_i(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) dV = \begin{cases} 0 & \text{if } i \neq j, \\ 1 & \text{if } i = j. \end{cases} \quad (1.19)$$

W tak określonej bazie rozwijamy PDF jako funkcję czasu:

$$p(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i(t) u_i(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

Współczynniki  $c_i$  o wartościach rzeczywistych muszą zostać wybrane w taki sposób, by zachować nieujemność PDF w całym obszarze zbiornika, oraz normalizację:

$$\int_V p(\mathbf{r}, t) dV = \sum_{i=1}^{\infty} c_i(t) \beta_i = 1. \quad (1.21)$$

Nie da się spełnić tego warunku bez różnego od zera współczynnika  $c_1$ . Aby to udowodnić, założmy na chwilę, że  $c_1 = 0$ . Wówczas, z równ.(1.19) otrzymalibyśmy:

$$c_1 = 0 \implies \int_V u_1(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}, t) dV = 0 \quad (1.22)$$

Skądinąd, funkcja  $u_1(\mathbf{r})$  pozostaje we wnętrzu zbiornika różna od zera i posiada określony, stały znak (wynika to z założenia o spójności wnętrza, oraz z własności funkcji własnych laplasjanu opisanych w [30, 31]). Aby zatem spełnić równość Eq.(1.22), funkcja  $p(\mathbf{r}, t)$  musiałaby być wszędzie równa zeru, albo posiadać zarówno obszary o wartościach dodatnich, jak i ujemnych.

Jeśli zatem żądamy nieujemności i normalizacji  $p$ , musimy przyjąć  $c_1 \neq 0$ .

Począwszy od tego miejsca wszystkie symbole sumowania będą domyślnie oznaczać sumowanie od 1 do  $+\infty$ .

Podstawiając do równania (1.13) rozwinięcie PDF dane równaniem (1.20) otrzymujemy:

$$\frac{1}{D} \sum_i \frac{dc_i}{dt} u_i = \sum_i c_i \lambda_i u_i - \sum_i c_i u_i \sum_j c_j \lambda_j \beta_j \quad (1.23)$$

co prowadzi do następującego układu równań różniczkowych zwyczajnych określających ewolucję współczynników  $c_i(t)$ :

$$\frac{1}{D} \frac{dc_i}{dt} = \lambda_i c_i - c_i \sum_j \beta_j c_j \lambda_j \quad (1.24)$$

Ponieważ wiemy już, że ewolucja układu prowadzi do stanu stacjonarnego, przewidujemy, że rozwiązania powyższych równań dla wszystkich  $c_i$  poza  $c_1$  będą dążyć do zera gdy  $t \rightarrow \infty$ . Dążenie to nie musi mieć charakteru monotonicznego; dla skończonych czasów, wartości  $\|c_i\|$  mogą zarówno maleć jak i rosnać. Układ równań (1.24) jest nieliniowy i na ogół możemy go rozwiązywać jedynie metodami numerycznymi, jednak na jego podstawie możemy wiele powiedzieć o asymptotycznym charakterze ewolucji układu dla dużych czasów.

### 1.3.2 Zachowanie asymptotyczne

Rozwiązanie stacjonarne, dane równaniem(1.15), ma postać:

$$p_s(\mathbf{r}) = c_1 u_1(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

gdzie  $c_1 = 1/\beta_1$ . W granicy dużych czasów, funkcja gęstości prawdopodobieństwa staje się równa temu rozwiązaniu z dokładnością do małego zaburzenia złożonego z wyższych

funkcji własnych. W pobliżu stanu stacjonarnego, równanie (1.24) daje się łatwo zlinearyzować, dzięki czemu widzimy, że dla  $i \geq 2$  współczynniki  $c_i$  zanikają w przybliżeniu eksponencjalnie, z wykładnikami równymi  $D(\lambda_1 - \lambda_i)$ .

Rozważmy zatem dwa niezerowe współczynniki:  $c_i \neq 0$  oraz  $c_j \neq 0$ . Jeśli  $\lambda_i > \lambda_j$ , to dla odpowiednio dużych czasów zawsze będzie  $|c_i| \gg |c_j|$ , niezależnie od dysproporcji pomiędzy wartościami początkowymi współczynników. Z tego powodu, oprócz funkcji  $u_1$ , w ostatniej fazie ewolucji pozostaną jedynie domieszki tych funkcji własnych, którym odpowiada najniższa (co do modułu) możliwa wartość własna. Nie musi to być jednak funkcja  $u_2$ . Układ może bowiem zostać wzbudzony selektywnie, czyli w taki sposób, że niektóre współczynniki od początku będą równe zero (na przykład wskutek zgodności symetrii początkowego rozkładu cząstek z symetrią zbiornika). Załóżmy, że mamy do czynienia z przypadkiem, w którym oprócz  $\lambda_1$  liczą się funkcje związane z  $\lambda_q$  (liczba mnoga wynika z możliwej degeneracji tej wartości własnej). Wówczas, rozwiązanie asymptotyczne przybiera postać:

$$p(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) \approx c_1(t)u_1(\mathbf{r}) + \sum_{q'} c_{q'}(t)u_{q'}(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

gdzie  $q'$  numeruje zdegenerowane, a przy tym wzajemnie ortogonalne, funkcje własne związane z wartością  $\lambda_q$ . Z równania (1.24) otrzymujemy:

$$\frac{dc_1}{dt} = c_1 D(\lambda_1 - \lambda_q) \sum_{q'} \beta_{q'} c_{q'} \quad (1.27)$$

$$\frac{dc_{q'}}{dt} = c_{q'} D(\lambda_q - \lambda_1) c_1 \beta_1 \quad (\text{dla każdego } q') \quad (1.28)$$

Zakładamy, że współczynniki  $c_{q'}$  są małe, oraz  $c_1 \beta_1 \approx 1$ . Pozwala to na linearyzację powyższych równań:

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{D}{\beta_1} (\lambda_1 - \lambda_q) \sum_{q'} \beta_{q'} c_{q'} \quad (1.29)$$

$$\frac{dc_{q'}}{dt} = c_{q'} D(\lambda_q - \lambda_1) \quad (\text{dla każdego } q') \quad (1.30)$$

i na znalezienie rozwiązań zgodnych z przyjętymi założeniami:

$$c_{q'} \approx A_{q'} e^{D(\lambda_q - \lambda_1)t} \quad (\text{dla każdego } q') \quad (1.31)$$

$$c_1 \approx \frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_1} \left( \sum_{q'} \beta_{q'} A_{q'} \right) e^{D(\lambda_q - \lambda_1)t} \quad (1.32)$$

Dowiedliśmy, że zanik zaburzenia ma charakter eksponencjalny. Natomiast do określenia asymptotycznego zachowania współczynnika  $c_1$  powyższe rachunki mogą nie wystarczać

– może się bowiem zdarzyć, że  $\beta_{q'} = 0$ , lub też dla pewnych kombinacji  $A_{q'}$  może się zerować suma  $\beta_{q'} A_{q'}$ . Wówczas do określenia asymptotycznego charakteru zmian współczynnika  $c_1$  potrzebny będzie rachunek zaburzeń wyższego rzędu, aczkolwiek w porównaniu z amplitudą zmian  $c_{q'}$  zmiany  $c_1$  będą zaniedbywalnie małe, gdyż relaksacja  $c_1$  odbywać się będzie z wyższym wykładnikiem niż zanik  $c_{q'}$ .

## 1.4 Entropia i produkcja entropii

W oparciu o wyniki prezentowane w pracy [29], oraz znajomość formalizmu termodynamiki nieekstensywnej przedstawionego w rozdz.1.1, Robert Hołyst doszedł do wniosku, iż badany układ może być opisywany entropią Rynni’ego, równ.(1.4), z parametrem  $q = 2$ , a zatem funkcjonal:

$$S[p] = - \ln \left( V \int_V p^2 dV \right) \quad (1.33)$$

stanowi entropię układu (nie mówi natomiast niczego o entropii otoczenia). Modyfikacją w stosunku do równ.(1.4) jest pomnożenie argumentu logarytmu przez objętość układu  $V$ . Jest to podyktowane względami wymiarowymi, a przy tym nie powoduje żadnych skutków poza dodaniem do entropii pewnej stałej (o ile objętość zbiornika pozostaje stałą). Tak zdefiniowana entropia układu może zarówno rosnąć jak i maleć w czasie. Pewnym wytłumaczeniem tego faktu – być może naiwnym – jest następujące rozumowanie: jeśli chcemy aby rozważany układ był układem fizycznym, musimy traktować synchronizację czasową procesów absorpcji i reprodukcji cząstek jako interwencję otoczenia. Natychmiastowe przeniesienie zaabsorbowanej cząstki w miejsce określone na podstawie współrzędnych innej cząstki można przyrównać do działalności demona Maxwella. Tym razem, zamiast otwierać i zamykać klapki sterując przepływem cząstek w oparciu o zdobyte w sposób niefizyczny informacje o układzie, sławetny demon kieruje niefizyczną teleportacją cząstek. Gdybyśmy potrafili opisać entropię demona teleportacji i dodać ją do entropii układu, ich suma byłaby przypuszczalnie wielkością niemalejącą w czasie. Obecnie jednak w zasięgu moich możliwości badawczych pozostaje entropia związana z samym tylko układem. W oparciu o równania (1.7) i (1.33) otrzymujemy równanie opisujące zmiany entropii w czasie:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-2D \int_V p \Delta p dV}{\int_V p^2 dV} - 2\Lambda(t) \quad (1.34)$$

Prawa strona równania ma postać sumy dwóch członów, które możemy – analogicznie do równ.(1.1) – zinterpretować jako produkcję entropii (w układzie) i zewnętrzny strumień.

Używając równ.(1.12) otrzymujemy to rozgraniczenie w bardziej przejrzystej postaci:

$$\frac{dS}{dt} = \underbrace{\frac{-2D \int_V p \Delta p dV}{\int_V p^2 dV}}_{\text{produkcja entropii, } \sigma} + \underbrace{2D \oint_{\partial V} \nabla p \cdot d\mathbf{S}}_{\text{strumień zewn}} \quad (1.35)$$

Z powodu nieujemności  $p$ , strumień zewnętrzny musi być wielkością ujemną (lub równą zero). Natomiast produkcja entropii,  $\sigma[p]$ , jest zawsze określona dodatnio. Wynika to z warunków brzegowych (równ.1.9) oraz z twierdzenia Greena:

$$\sigma[p] = \frac{-2D \int_V p \Delta p dV}{\int_V p^2 dV} = \frac{2D \int_V (\nabla p)^2 dV}{\int_V p^2 dV} \quad (1.36)$$

W przestrzeni Fouriera, przy zachowaniu oznaczeń zdefiniowanych w równ.(1.17) i (1.20), produkcja entropii przyjmuje postać:

$$\sigma[p] = \frac{-2D \sum_i c_i^2 \lambda_i}{\sum_i c_i^2} \quad (1.37)$$

Ponieważ  $\lambda_1 < 0$  oraz  $\|\lambda_i\| > \|\lambda_1\|$  dla każdego  $i > 1$ , produkcja entropii jest minimalizowana w stanie stacjonarnym:

$$\sigma_{\min} = \sigma_s = -2D\lambda_1 \quad (1.38)$$

Co więcej, poza stanem stacjonarnym, zawsze prawdziwa jest następująca relacja:

$$\frac{d\sigma}{dt} < 0 \quad (1.39)$$

a zatem  $\sigma$  jest monotonicznie malejącą funkcją czasu. Stwierdzenie to – udowodnione w następnym podrozdziale – jest odpowiednikiem twierdzenia  $H$  (Boltzmann) dla produkcji entropii w nieodwracalnym procesie zachodzącym w układzie nieekstensywnym.

#### 1.4.1 Dowód twierdzenia H dla produkcji entropii

Wykażę, iż produkcja entropii,  $\sigma$ , zdefiniowana w równaniach (1.36) i (1.37) jest – poza samym stanem stacjonarnym – ściśle monotonicznie malejącą funkcją czasu. Użyte granice całkowania:  $V$  – objętość zbiornika,  $dV$  – element objętości,  $\partial V$  – brzeg zbiornika,  $d\mathbf{S}$  – zorientowany element powierzchni, a także pojęcia gradientu i iloczynu skalarnego

zostały nazwane i użyte w sposób sugerujący, iż mamy do czynienia z układem w trzech wymiarach. Niemniej, dowód jest słuszny i wygląda podobnie w każdej przestrzeni  $\mathbb{R}^d$  dla  $d = 1, 2, \dots, \infty$ .

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{-2D \int_V p \Delta p dV}{\int_V p^2 dV} \right) = \\ &= \frac{2D}{\left( \int_V p^2 dV \right)^2} \left[ 2 \int_V p \Delta p dV \int_V p \frac{\partial p}{\partial t} dV - \left( \int_V \frac{\partial p}{\partial t} \Delta p dV + \int_V p \Delta \frac{\partial p}{\partial t} dV \right) \int_V p^2 dV \right] = \\ &= \frac{2D^2}{\left( \int_V p^2 dV \right)^2} \left[ 2 \left( \int_V p \Delta p dV \right)^2 - \int_V p^2 dV \int_V (\Delta p)^2 dV - \int_V p^2 dV \int_V p \Delta (\Delta p) dV \right] \end{aligned}$$

Ostatnie z powyższych przejść uzyskałem poprzez zastąpienie pochodnej czasowej PDF wyrażeniem z równ.(1.13).

Z twierdzenia Greena (niezależnego od wymiaru przestrzeni – patrz uwaga na początku niniejszego podrozdziału) otrzymujemy następującą tożsamość:

$$\int_V p \Delta (\Delta p) dV = \int_V (\Delta p)^2 dV + \oint_{\partial V} p \nabla \Delta p \cdot d\mathbf{S} - \oint_{\partial V} \Delta p \nabla p \cdot d\mathbf{S}$$

gdzie obie całki powierzchniowe są równe zeru, zgodnie z równ.(1.10). Ostatecznie:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left( \frac{2D}{\int_V p^2 dV} \right)^2 \underbrace{\left[ \left( \int_V p \Delta p dV \right)^2 - \left( \int_V p^2 dV \right) \left( \int_V (\Delta p)^2 dV \right) \right]}_{\text{dalej obliczone jako } H}$$

W przestrzeni Fouriera, z oznaczeniami jak w równ.(1.17), (1.20), nawias kwadratowy oznaczony symbolem  $H$  przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} H &= \left( \sum_i c_i^2 \lambda_i \right)^2 - \left( \sum_i c_i^2 \right) \left( \sum_i c_i^2 \lambda_i^2 \right) = \sum_i c_i^2 \lambda_i \sum_j c_j^2 \lambda_j - \sum_i c_i^2 \sum_j c_j^2 \lambda_j^2 \\ &= \sum_{i,j} c_i^2 c_j^2 \lambda_i \lambda_j - \frac{1}{2} \left( \sum_{i,j} c_i^2 c_j^2 \lambda_j^2 + \sum_{i,j} c_i^2 c_j^2 \lambda_i^2 \right) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} c_i^2 c_j^2 (\lambda_i - \lambda_j)^2 \end{aligned}$$

Poza samym stanem stacjonarnym, powyższe wyrażenie jest zawsze ujemne (wiemy bowiem, że  $\forall t \ c_1 \neq 0$ , patrz równ.(1.22) i jego opis). Kończy to dowód twierdzenia, iż  $\sigma$  jest ściśle monotonicznie malejącą funkcją czasu (poza stanem stacjonarnym), lub wielkość stałą (w stanie stacjonarnym). Ponieważ skądinąd wiemy (opis poprzedzający równ.1.15



i dalej), że stan stacjonarny jest unikalny, i co więcej jest on asymptotycznie osiąganym w wyniku ewolucji układu, monotoniczny spadek wartości  $\sigma$  odbywa się aż do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Nie istnieją zatem ewentualne stany metastabilne, w których ewolucja  $\sigma$  zatrzymywałaby się powyżej swojej wartości minimalnej, osiąganym w stanie stacjonarnym.

### 1.4.2 Zachowanie asymptotyczne

Obliczając  $\sigma$  dla asymptotycznej postaci PDF takiej jak w równ.(1.26) dostajemy:

$$\begin{aligned}\sigma &\approx -2D \frac{c_1^2 \lambda_1 + \lambda_q \sum c_{q'}^2}{c_1^2 + \sum c_{q'}^2} = \\ &= -2D \left[ \lambda_1 + (\lambda_q - \lambda_1) \frac{\sum c_{q'}^2}{c_1^2} + O\left(\frac{\sum c_{q'}^2}{c_1^2}\right)^2 \right]\end{aligned}\quad (1.40)$$

Możemy teraz za wielkości  $c_1$  i  $c_{q'}$  podstawić wyniki uzyskane w równ.(1.31) i (1.32), po czym zaniedbać pojawiające się człony wyższych rzędów, otrzymując:

$$\begin{aligned}\sigma &\approx -2D \left( \lambda_1 + (\lambda_q - \lambda_1) \beta_1^2 \left( \sum A_{q'}^2 \right) e^{2D(\lambda_q - \lambda_1)t} \right) \\ &= \sigma_s + \|\text{const}_1\| \cdot e^{2D(\lambda_q - \lambda_1)t}\end{aligned}\quad (1.41)$$

gdzie  $\sigma_s$  oznacza produkcję entropii w stanie stacjonarnym.

Podobnie znajdujemy asymptotyczną postać pochodnej entropii po czasie:

$$\frac{dS}{dt} = -2 \frac{c_1 \dot{c}_1 + \sum c_{q'} \dot{c}_{q'}}{c_1^2 + \sum c_{q'}^2}\quad (1.42)$$

Rozważmy dwa osobne przypadki (patrz uwagi pod koniec rozdz.1.3), zależnie od wartości  $\dot{c}_1$  obliczonej z równania (1.27):

1. Gdy  $\dot{c}_1 = 0$ , wiodący człon zależny od czasu w rozwinięciu równ.(1.42) jest proporcjonalny do kwadratu amplitudy zaburzenia  $A_{q'}$ :

$$\frac{dS}{dt} = \|\text{const}_1\| \cdot e^{2D(\lambda_q - \lambda_1)t}\quad (1.43)$$

gdzie  $\text{const}_1$  oznacza tę samą stałą co w równ.(1.41).

2. Gdy  $\dot{c}_1 \neq 0$ , wiodący człon jest liniowo proporcjonalny do zaburzenia  $A_{q'}$ :

$$\frac{dS}{dt} = \text{const}_2 \cdot e^{D(\lambda_q - \lambda_1)t}\quad (1.44)$$

gdzie:  $\text{const}_2 = 2D(\lambda_q - \lambda_1) \sum_{q'} \beta_{q'} A_{q'}$

W obu przypadkach ostatnie stadium osiągania przez entropię swojej wartości stacjonarnej ma charakter relaksacji wykładniczej.

Gdy zaburzenie jest ortogonalne do stanu stacjonarnego (przypadek 1), entropia w końcowej fazie procesu rośnie (dodatnia wartość pochodnej), zaś wykładnik związany z jej zmianą jest taki sam jak wykładnik opisujący zmianę produkcji entropii (patrz równ.1.43 dla entropii i równ.1.41 dla produkcji entropii).

Wszystkie pozostałe zaburzenia (przypadek 2) sprawiają, że wykładnik towarzyszący zmianom entropii (równ.1.44) jest dwukrotnie mniejszy, niż w przypadku produkcji entropii, zaś kierunek tych zmian jest dowolny (możliwy zarówno wzrost jak i spadek wartości).

## 1.5 Symulacje modelu ciągłego w 2D

W celu zilustrowania omówionych własności układu, w tym zwłaszcza dotyczących ewolucji entropii, produkcji entropii oraz ich zachowań asymptotycznych, przedstawiam przykładowe wyniki symulacji komputerowych modelu ciągłego (rozdz.1.3) w przestrzeni dwuwymiarowej. Algorytm symulacji, opisany szczegółowo w rozdz.5.2 oparty jest o dyskretyzację równania (1.13) na sieci kwadratowej. We wszystkich symulacjach brzeg zbiornika był reprezentowalny na tej sieci (linia brzegowa przechodziła dokładnie przez węzły sieci), co pozwoliło uniknąć niedotyczących istoty badanego problemu komplikacji numerycznych.

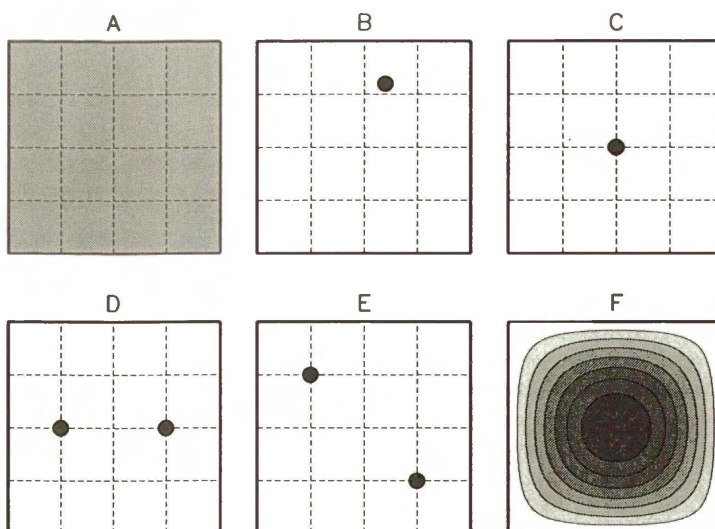
### 1.5.1 Zależność ewolucji układu od warunków początkowych w zbiorniku o kształcie kwadratu

Użyta w symulacji sieć liczyła  $101 \times 101$  węzłów, a ponieważ jednostkę sieci ustalono jako  $\Delta x = \Delta y = 1$ , odpowiadało to kwadratowi o rozmiarach  $100 \times 100$ . Przyjęto krok czasowy  $\Delta t = 1$  i stałą dyfuzji  $D = 1/8$  (w jednostkach konsyistentnych z wybranymi skalami czasu i przestrzeni).

Rysunek 1.2 przedstawia początkowe rozkłady gęstości oraz stan stacjonarny do którego w każdym przypadku doprowadziła symulacja. Stan ten jest w pełni zgodny<sup>1</sup> z

---

<sup>1</sup>Ponieważ błąd dyskretyzacji jest w tym przypadku równy zeru (dla kwadratu reprezentowalnego na sieci kwadratowej funkcje własne problemu dyskretnego pokrywają się dokładnie z wartościami odpowiednich funkcji własnych problemu ciągłego) zgodność jest określona z dokładnością do błędów obliczeń zmiennoprzecinkowych o wartościach rzędu  $10^{-15}$ .



Rysunek 1.2: Użyte w symulacjach warunki początkowe (A – rozkład jednorodny, B i C – lokalizacja w jednym punkcie, D i E – lokalizacja w dwóch punktach z jednakowymi amplitudami) oraz mapa poziomicowa stanu stacjonarnego (F)

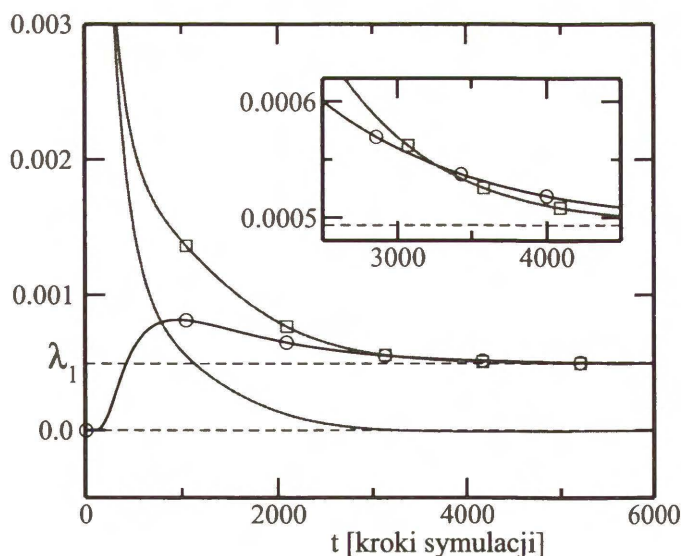
przewidywaniami teoretycznymi:

$$p_s(x, y) = \frac{2}{\sqrt{N_x N_y}} \sin \frac{\pi x}{N_x} \sin \frac{\pi y}{N_y} \quad (1.45)$$

Z symulacji odpowiadających warunkom początkowym A...E z rysunku 1.2 wyznaczyłem przebiegi czasowe strumienia entropii,  $2\Lambda$  (obliczonego metodą całkowania numerycznego na podstawie równ.1.11), produkcji entropii,  $\sigma$  (obliczonej metodą całkowania numerycznego na podstawie równ.1.35), oraz pochodnej  $dS/dt$  (obliczonej jako różnica powyższych dwóch wielkości,  $\sigma - 2\Lambda$ , a zatem zgodnie z równaniem 1.34).

Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, w każdym z tych przypadków (A...E) zaobserwowałem monotoniczny spadek produkcji entropii. Ponadto, w przypadku warunków początkowych A, produkcja entropii była zawsze mniejsza od strumienia, co oznaczało spadek entropii w czasie. W przypadkach B, C i D było na odwrót, zatem entropia układu rosła. Najciekawszy okazał się przypadek E, dla którego zmiany tych wielkości w czasie przedstawiono na rys.1.3: początkowo produkcja entropii była większa od strumienia, jednak po czasie 3265 kroków dominować zaczął strumień, a zatem entropia układu po początkowym wzroście osiągnęła maksimum i dalej już malała.

W celu numerycznego potwierdzenia przewidywań asymptotycznych z rozdz.1.4.2, dla przeprowadzonych symulacji odpowiadających warunkom początkowym z rysunku 1.2 wykonałem wykresy zależności wyrażenia  $\ln |dS/dt|$  od czasu. Przedstawia je rysunek 1.4, na którym oznaczenia literowe krzywych odpowiadają oznaczeniom warunków początkowych na rys.1.2. Zgodnie z przewidywaniami, obserwujemy asymptotycznie wykładniczy zanik  $|dS/dt|$ , oraz możliwość istnienia różnych wartości wykładników (trzy



Rysunek 1.3: Produkcja entropii  $\sigma$  (symbole kwadratowe), strumień wychodzący  $2\Lambda$  (kółka), oraz pochodna czasowa entropii (brak symboli) układu, który wystartował z warunków początkowych takich, jak na rys.1.2 E. W powiększeniu (wstawka) widoczne jest przecięcie krzywych, w którym pochodna  $dS/dt$  zmienia znak, i następnie dąży do zera od strony wartości ujemnych.

różne nachylenia asymptot) dla różnych symetrii warunków początkowych.

Asymptoty dofitowane zostały do ogonów krzywych z rys.1.4 metodą regresji liniowej:

$$\ln \left| \frac{dS}{dt} \right| \approx \tilde{a} \cdot t + \tilde{b} \quad (1.46)$$

Skądinąd, współczynniki nachylenia asymptot możemy również wyznaczyć teoretycznie z równań (1.43) i (1.44):

$$\tilde{a} = \xi_q D (\lambda_q - \lambda_1), \quad \text{gdzie: } \xi_q = \{ 1 \text{ or } 2 \} \quad (1.47)$$

Zastępując  $\lambda_1$  i  $\lambda_q$  wyrażeniami na wartości własne  $\lambda_{1,1}$  oraz  $\lambda_{m,n}$  laplasjanu w kwadracie o boku  $N_x = N_y = N$ , otrzymujemy:

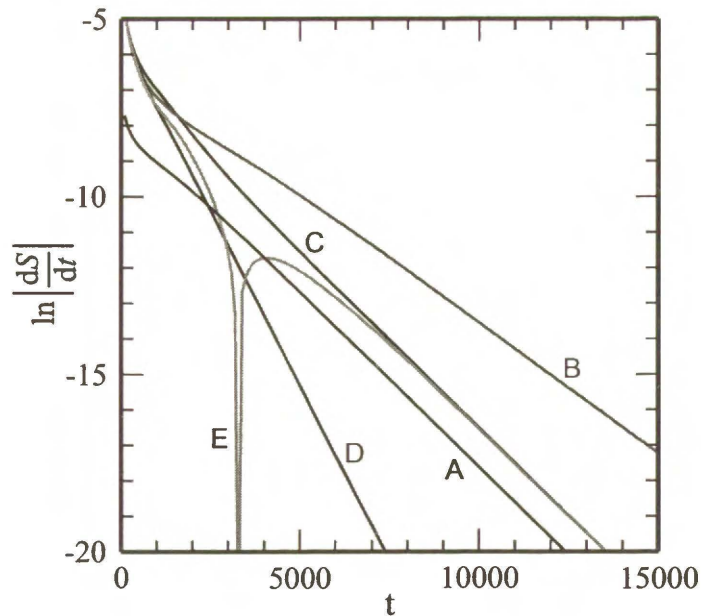
$$\tilde{a} \approx -\xi_{m,n} \frac{D\pi^2}{N^2} (m^2 + n^2 - 2) \quad (1.48)$$

przy czym indeksy  $m \geq 1$  i  $n \geq 1$  oznaczają wiodącą wartość własną  $\lambda_{m,n}$ , zaś współczynnik  $\xi_{m,n}$  może być (w oparciu o znajomość symetrii i degeneracji układu funkcji własnych laplasjanu w kwadracie) zapisany jako:

$$\xi_{m,n} = 2 - \frac{[(-1)^m - 1] \cdot [(-1)^n - 1]}{4} \quad (1.49)$$

W celu przypisania asymptot wyznaczonych z symulacji do odpowiednich wartości własnych, badamy następujące wyrażenie:

$$M = \frac{-\tilde{a}N^2}{D\pi^2} \quad (1.50)$$



Rysunek 1.4: Długoczasowe zachowanie wyrażenia  $\ln|dS/dt|$  dla symulacji rozpoczętych od konfiguracji początkowych z rys.1.2, z wzajemną odpowiednością oznaczeń literowych. Każda z przedstawionych krzywych posiada liniową asymptotę, przy czym obserwujemy trzy różne nachylenia asymptot. Zwraca uwagę przejście krzywej E przez osobliwość, wynikającą z zerowania się argumentu logarytmu.

którego wartości teoretyczne są dodatnimi liczbami całkowitymi i mają postać:

$$M = \xi_{m,n}(m^2 + n^2 - 2) \quad (1.51)$$

Z dokładnością w każdym przypadku lepszą niż  $10^{-3}$ , otrzymałem z przeprowadzonych fitów następujące wartości:

$$M = 6 \text{ (przypadek B),}$$

$$M = 8 \text{ (przypadki A, C i E),}$$

$$M = 16 \text{ (przypadek D).}$$

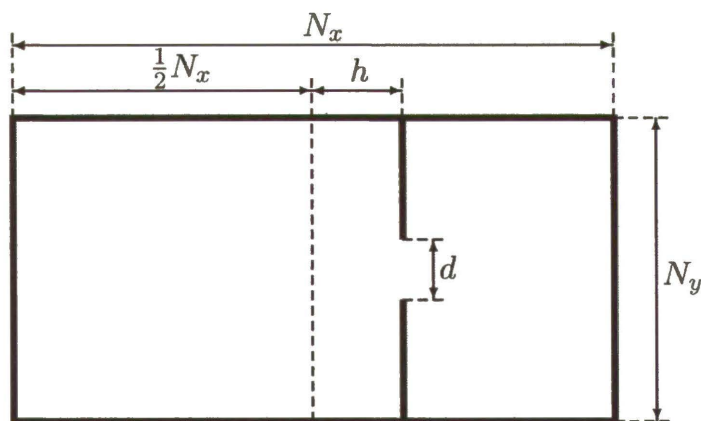
Prowadzi to do następującego przyporządkowania wiodących wartości własnych:

$$\lambda_{1,2} \text{ lub } \lambda_{2,1} \text{ (przypadek B),}$$

$$\lambda_{1,3} \text{ lub } \lambda_{1,3} \text{ (przypadki A, C, E),}$$

$$\lambda_{3,3} \text{ (przypadek D).}$$

Wspomniane odchylenia wyznaczonych wartości od liczb całkowitych wynikają z przyjętego sposobu obliczania  $|dS/dt|$ . Do całkowania numerycznego użyłem niezbyt dokładnej metody trapezów, a ponadto same wyrażenia podcałkowe (zawierające dyskretny laplasjan) są na użytej sieci o rozmiarach  $100 \times 100$  obarczone błędem względnym rzędu  $(1/100)^2 = 10^{-4}$ . Obserwowane odchylenia względne uzyskanych wartości  $M$  są właśnie tego rzędu.



Rysunek 1.5: Prostokątny zbiornik podzielony na dwie komory:  $h$  – przesunięcie przegrody względem środka prostokąta,  $d$  – rozmiar otworu w przegrodzie

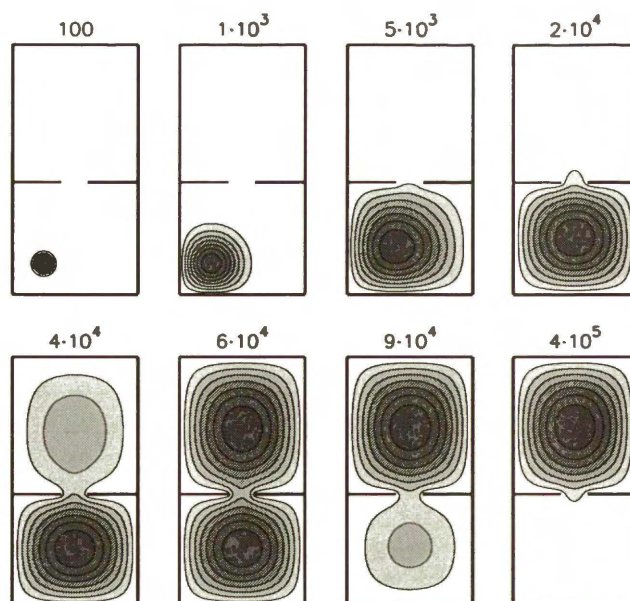
Rozkłady początkowe celowo wybrałem w taki sposób, by uzyskać różne poziomy symetrii, wiedząc, że ich obecność doprowadzi do selektywnego wzbudzenia układu (w sensie wyzerowania współczynników przy pewnych grupach funkcji własnych). Stąd też obserwowana różnorodność zachowań asymptotycznych. Należy jednak pamiętać, że najbardziej typowym przypadkiem jest przypadek B, w którym brak jakiejkolwiek symetrii stanu początkowego przekłada się na asymptotyczne zachowania układu z najniższym możliwym wykładnikiem.

### 1.5.2 Przepływ pomiędzy dwoma komorami

Dla prostych kształtów zbiornika (w szczególności, dla wszystkich zbiorników będących w sensie matematycznym zbiorami wypukłymi) ewolucja układu będzie w dużym stopniu podobna do opisanej w poprzednim podrozdziale. Interesujące może być natomiast zachowanie cząstek w zbiorniku o bardziej złożonym kształcie – na przykład takim, który podzielony jest na przylegające do siebie komory połączone ze sobą wąskimi korytarzami.

Pierwszym badanym układem tego typu będzie dwuwymiarowy zbiornik prostokątny podzielony na dwie komory przegrodą z wąskim otworem – przedstawiony na rysunku 1.5. Boki prostokąta mają rozmiary  $N_x$  i  $N_y$ . Równoległa do boku  $N_y$  przegroda przesunięta jest względem środka prostokąta o odległość  $h$ , co powiększa jedną z komór kosztem drugiej. W środku przegrody znajduje się otwór o szerokości  $d$ .

Celem symulacji jest sprawdzenie w jaki sposób ewolucja układu i stan stacjonarny zależą od asymetrii rozmiaru komór (zmienianej parametrem  $h$ ) i „przepustowości” korytarza między nimi (określonej przez  $d$ ). Siatka użyta w symulacji zawiera  $201 \times 101$



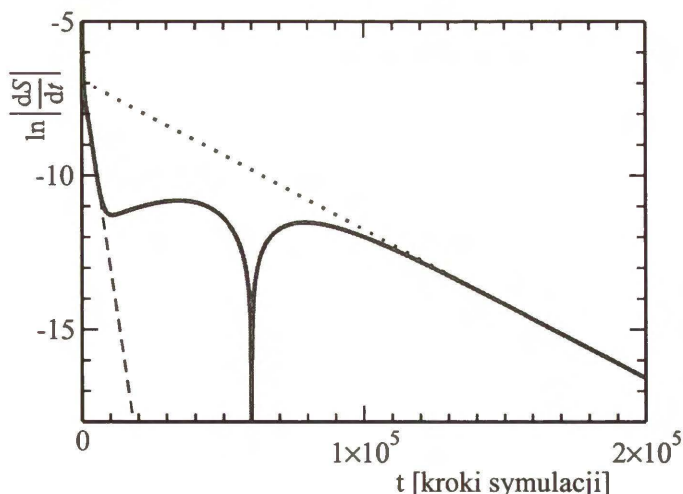
Rysunek 1.6: Ewolucja gęstości cząstek w układzie z dwoma komorami. Początkowo cząstki były zgromadzone w wybranym punkcie mniejszej komory. Liczby nad kolejnymi mapami konturowymi profilu PDF oznaczają czas od początku symulacji. Interwały pomiędzy kolejnymi przedstawionymi profilami są początkowo krótsze, pod koniec dłuższe. Rozprzestrzenienie się cząstek w mniejszej komorze trwa około dziesięciokrotnie krócej, niż ich późniejszy przepływ do większej komory. *Uwaga: wysokości poziomic nie są zachowywane pomiędzy kolejnymi mapami.*

węzłów, co odpowiada rozmiarom  $N_x = 200$ ,  $N_y = 100$ . Przykładowy przebieg symulacji (ewolucję profilu PDF w postaci map konturowych) dla parametrów  $d = 20$ ,  $h = -10$  przedstawia rys.1.6. Początkowo cała gęstość cząstek skupiona jest w pobliżu narożnika mniejszej komory. W ciągu około  $10^4$  kroków symulacji cząstki rozprzestrzeniają się w objętości mniejszej komory przyjmując profil gęstości podobny do stanu stacjonarnego jaki utworzyłby się w tej komorze gdyby przegroda była pełna.

Następnie przez dłuższy czas (rzędu  $10^5$  kroków) trwa „przelewanie się” cząstek do większej komory. Podczas tej fazy profile gęstości w obu komorach wyglądają podobnie do stanów stacjonarnych odpowiadających zamkniętym komorom, jednak normalizacja części PDF zawartej w komorze mniejszej maleje, zaś w większej – rośnie. W tym sensie ewolucja może być (w przybliżeniu) rozpatrywana jako sekwencja kwazi-stacjonarnych stanów dwu podsystemów, w których jednakowoż zmienia się liczba cząstek.

W stanie stacjonarnym znacząca większość cząstek przebywa w większej komorze, jednak mniejsza komora nie zostaje całkowicie opróżniona – co jest oczywiste, jeśli weźmiemy pod uwagę że cząstki nadal mogą uciekać z większej komory do mniejszej.

Pokazana na rys. 1.7 ewolucja czasowa wyrażenia  $\ln|dS/dt|$  wskazuje na istnienie dwóch zaników o charakterze wykładniczym (dopasowane fragmenty prostych). Pierwszy



Rysunek 1.7: Zależność  $\ln |dS/dt|$  od czasu dla układu z rys.1.6. Obserwujemy dwa charakterystyczne wykładniki: dla szybkiego procesu rozprężania w pojedynczej komórce (linia przerywana) oraz dla powolnego przepływu pomiędzy komorami (linia kropkowana, patrz także równ.1.46 i 1.54).

z nich, szybki, związany jest rozprzestrzenianiem się cząstek po małej komórce. Drugi, powolny, ma miejsce w ostatniej fazie ewolucji i określa asymptotykę dochodzenia do stanu stacjonarnego.

Podobnie jak w rozdz. 1.5.1, również tutaj możemy powiązać otrzymane z symulacji wartości wykładników z ich odpowiednikami teoretycznymi. O ile jednak w tamtym przypadku znana była analityczna postać funkcji i wartości własnych laplasjanu, o tyle dla zbiornika o kształcie z rys. 1.5.1 takie wyrażenia nie istnieją. Można jednak uzyskać ich przybliżoną postać w oparciu o spostrzeżenie, iż dla niewielkiego rozmiaru otworu  $d$ , pierwsze dwie funkcje i wartości własne nie mogą się znacznie różnić od przypadku gdy  $d = 0$ , a zatem odpowiadającego pełnemu podzieleniu zbiornika na dwa prostokąty o bokach  $N_y \times (N_x/2 + h)$  oraz  $N_y \times (N_x/2 - h)$ .

W tym przypadku, dwie wiodące<sup>2</sup> wartości własne dane są wyrażeniami:

$$\lambda_- = -\pi^2 \left( \frac{1}{N_y^2} + \frac{1}{(N_x/2 - h)^2} \right) \quad (1.52)$$

$$\lambda_+ = -\pi^2 \left( \frac{1}{N_y^2} + \frac{1}{(N_x/2 + h)^2} \right) \quad (1.53)$$

gdzie  $\lambda_+$  odpowiada mniejszej komórce gdy  $h < 0$ , tak jak w rozważanym przypadku. Z dokładnością do zastosowanego przybliżenia, nachylenie asymptoty (zdefiniowane równaniem 1.46) związanej z ostatnią fazą osiągnięcia stanu stacjonarnego dane jest wy-

<sup>2</sup>zakładamy, że są one rzeczywiście wiodące, co jest prawdą tylko dla odpowiednio niewielkiego  $h$ , w szczególności takiego jak w przypadku rozważanej symulacji



rażeniem:

$$\tilde{a} = D(\lambda_- - \lambda_+) \quad (1.54)$$

Wyznaczone z symulacji nachylenie asymptoty (naniesionej na rys.1.7 linią kropkowaną) różniło się od tak oszacowanej wartości  $\tilde{a}$  o niecałe 4%.

### 1.5.2.1 Stan stacjonarny jako funkcja parametrów

Zachowanie polegające na zgromadzeniu się niemal wszystkich cząstek w jednej komorze, mimo iż sąsiednia komora ma tylko nieznacznie mniejszą objętość, nie jest intuicyjnie oczywiste. Dla porównania: gdybyśmy mieli do czynienia z „klasycznym” gazem cząstek Browna, rozpląnałyby się on równomiernie po całym naczyniu – ułamek cząstek pozostających w danej komorze byłby równy stosunkowi objętości tej komory do objętości całego układu.

Treścią niniejszego paragrafu jest zbadanie tego ułamka w funkcji parametrów  $h$  i  $d$  z rysunku 1.5, a zatem znalezienie odpowiedzi na pytanie: jaka część cząstek przebywa w stanie stacjonarnym w danej komorze w zależności od  $h$  i  $d$ .

Wspomniany ułamek (dla lewej komory z rys.1.5) definiujemy następująco:

$$g(h, d) = \int_0^{N_y} \int_0^{N_x-h} p_s(\mathbf{r}) dx dy \quad (1.55)$$

W przypadku nieobecności przegrody (a zatem dla  $d = N_y$ ) funkcja ta ma postać fragmentu sinusoidy:

$$g(h, d = N_y) := g_{\text{open}}(h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin\left(\frac{h\pi}{N_x}\right) \quad (1.56)$$

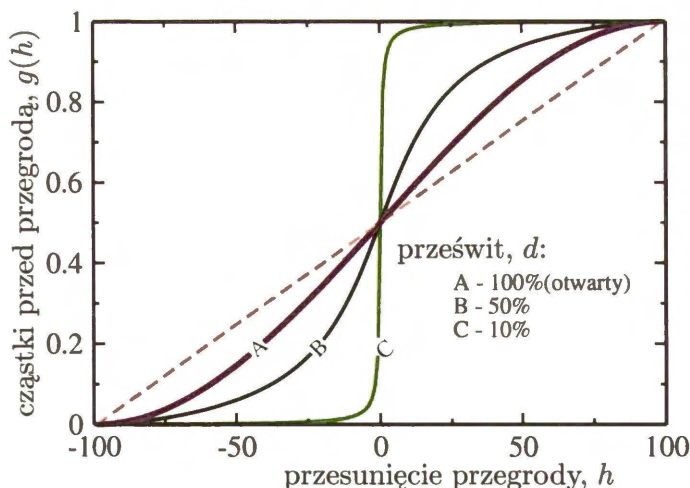
W przypadku pełnego zamknięcia przegrody<sup>3</sup>, a zatem dla  $d \rightarrow 0^+$ , otrzymujemy funkcję skokową:

$$g(h, d \rightarrow 0^+) := g_{\text{closed}}(h) = \begin{cases} 0 & \text{if } h < 0, \\ 1/2 & \text{if } h = 0, \\ 1 & \text{if } h > 0. \end{cases} \quad (1.57)$$

Przebiegi  $g(h)$  dla tych dwóch skrajnych oraz kilku pośrednich wartości  $d$  przedstawia rysunek 1.8. Dla porównania, przedstawiono również analogiczny przebieg  $g_{\text{class}}(h)$  dla „klasycznego” gazu cząstek Browna. Jest to liniowa funkcja zmiennej  $h$ :

$$g_{\text{class}}(h) = \frac{1}{2} + \frac{h}{N_x} \quad (1.58)$$

<sup>3</sup>przypadek ten możemy rozważać jedynie w granicy, gdyż całkowite zamknięcie przegrody byłoby sprzeczne z założeniem o spójności zbiornika



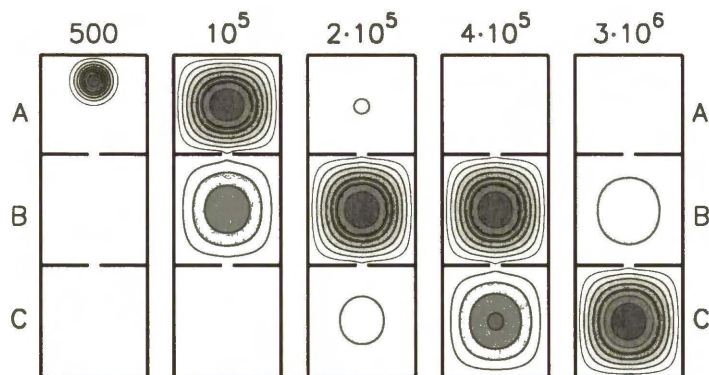
Rysunek 1.8: Ułamek cząstek pozostających w pierwszej komórce jako funkcja przesunięcia przegrody,  $h$ . Krzywa A, dla w pełni otwartej przegrody, opisuje fragment sinusoidy  $g_{open}(h)$ , Krzywa C, dla 10-procentowego otwarcia przegrody, przebiega w pobliżu niepokazanej tutaj funkcji skoku jednostkowego  $g_{closed}(h)$ , Linia przerywana,  $g_{class}(h)$ , jest dla układu z odbijającymi warunkami brzegowymi

### 1.5.3 Przepływ przez trzy komory połączone szeregowo

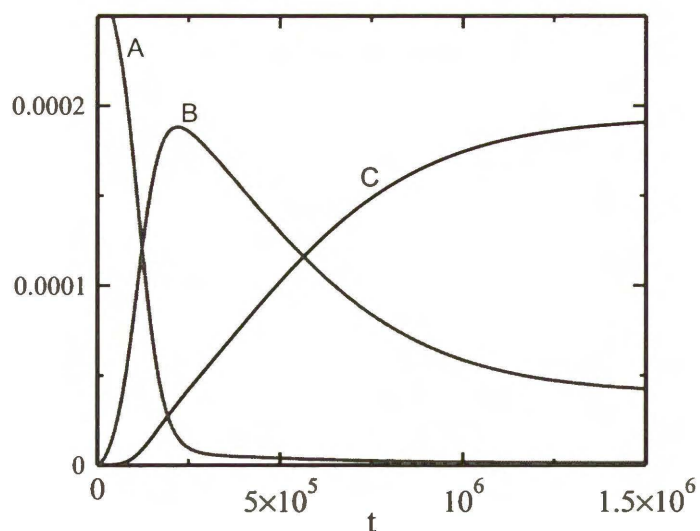
Szczególnie interesujące okazały się przykłady przepływu przez trzy nieznacznie różniące się wielkością komory połączone szeregowo. Przedstawiam dwa takie przypadki, symulowane na sieciach o rozmiarze  $300 \times 100$ .

Długości kolejnych komór, odpowiednio A, B i C (w jednostkach sieci) były równe: 92, 103, 105 – w pierwszym przypadku, przedstawionym na rysunkach 1.9 i 1.10 100, 95, 105 – w drugim przypadku, przedstawionym na rys. 1.11 i 1.12.

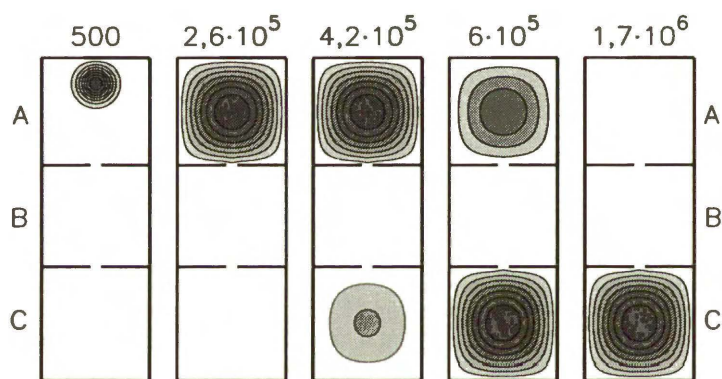
W obu przypadkach początkowo cała gęstość skupiona była w pojedynczym punkcie w komórce A. Rysunki 1.9 i 1.11 pokazują mapy konturowe PDF podczas ewolucji w obu przypadkach, natomiast rysunki 1.10 i odpowiednio 1.12 przedstawiają wartości PDF w



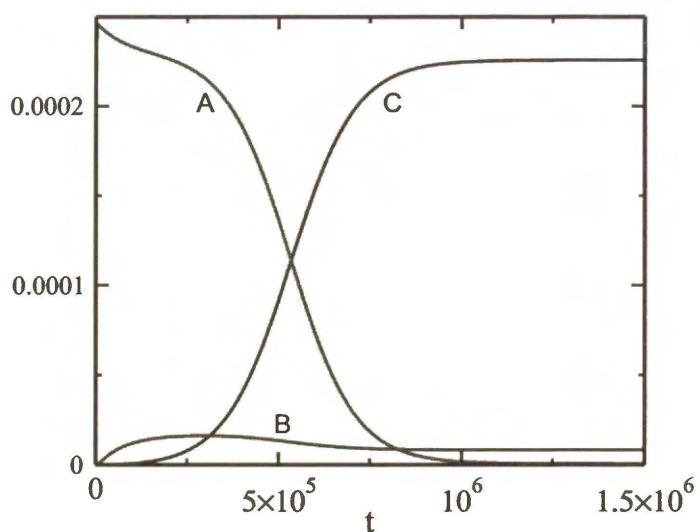
Rysunek 1.9: Przepływ przez trzy połączone komory o rozmiarach A- $100 \times 92$ , B- $100 \times 103$  i C- $100 \times 105$ . Liczby oznaczają czas w krokach symulacji.



Rysunek 1.10: Wartości PDF w środku każdej z komór w symulacji z rys.1.9



Rysunek 1.11: Przepływ przez trzy połączone komory o rozmiarach A-100×100, B-100×95 i C-100×105 . Liczby oznaczają czas w krokach symulacji.



Rysunek 1.12: Wartości PDF w środku każdej z komór w symulacji z rys.1.11

środkach komór A, B i C.

W pierwszym przypadku kolejne komory ułożone są od najmniejszej do największej. Patrząc na załączone rysunki możemy odnieść wrażenie, że ogół cząstek przenosi się najpierw z komory A do B, a następnie z B do C.

W drugim przypadku komora B jest nieco mniejsza od A, zaś rysunki sugerują raczej, iż cząstki przenoszą się z komory A bezpośrednio do komory C, nie zagrzewając po drodze miejsca w B.

Na pierwszy rzut oka zachowanie to może się wydawać niezrozumiałe. Jednakowoż, w rozważanym procesie oprócz ruchu cząstek odbywa się również ich absorpcja na brzegach i autokatalityczna reprodukcja. Cząstki przenoszące się z komory A do komory C mogą zatem ani przez chwilę nie przebywać w komorze B. Wystarczy, że pewna niewielka grupa dotrze do komory C klasyczną drogą (prowadzącą przez komorę B), a pozostałe cząstki będą mogły tam docierać przez „teleportację”, a zatem w drodze absorpcji na brzegu komory A i autokatalitycznej reprodukcji w komorze C. Oczywiście równie dobrze cząstka ginąca na brzegu C może odrodzić się w komorze A. Jednak między tymi komorami jest jedna subtelna różnica – w komorze C średni czas życia cząstki jest nieznacznie dłuższy. I to wystarczy, by spowodować przeniesienie się tam większości cząstek.

## 1.6 Zastosowania

### Algorytmy genetyczne i ich pochodne

Przykład z komorami, w świetle powyższych wyjaśnień, tłumaczy związek pomiędzy badanym procesem Fleminga–Viota a algorytmami genetycznymi służącymi do szeroko rozumianej optymalizacji. Opisany proces posiada dwie pożyteczne własności:

- pozwala pojedynczym cząstkom błędzić i penetrować dowolne nowe obszary, o ile tylko da się do nich dotrzeć w sposób ciągły
- mimo to, większość cząstek przebywa w miejscach najkorzystniejszych (pod względem czasu życia)

Jeśli zamiast prostego układu kilkunastu komór wprowadzimy takie cząstki na dowolnie złożone struktury (w szczególności – grafy, które mogą być zanurzone w przestrzeniach o dowolnym wymiarze), to otrzymamy pożyteczne narzędzie nadające się do przeszukiwania tych struktur i znajdowania na nich miejsc w jakimś sensie newralgicznych (lub wręcz przeciwnie – optymalnych do jakiegoś celu). Jeśli zaś graf będzie ewoluował w czasie, to rozkład cząstek – z pewnym opóźnieniem – będzie nadążał za

tymi zmianami, tak, jak populacje gatunków dostosowują się do zmian środowiska.

Tłumaczy to również zbiorczą nazwę „*go with the winners*” stosowaną wobec klasy algorytmów opartych o procesy Fleminga–Viota i ich modyfikacje[27], polegające głównie na zastąpieniu błędzenia przypadkowego jakimś bardziej efektywnym sposobem poruszania się. Musimy jednak pamiętać, że środowisko pracy takich algorytmów istotnie różni się od sytuacji z którą mieliśmy do czynienia w prezentowanych tu symulacjach. Symulacje wymagały, by penetrowany obszar (zbiornik) był zadany odgórnie. Tymczasem w warunkach pracy algorytmu możemy nie dysponować żadnymi informacjami o badanej strukturze poza możliwością uzyskania odpowiedzi na pytanie, czy ruch, który ma w danej chwili wykonać cząstka, jest dopuszczalny, czy też prowadzi do jej eliminacji. Ponadto, przestrzeń zawierająca eksplorowaną strukturę może nie być metryczna, w wyniku czego jakiegokolwiek pojęcia geometryczne (w tym próby reprezentowania struktury na siatce) mogą nie mieć sensu. Algorytm nie wymaga nawet określoności sąsiedztwa topologicznego danego punktu, o ile tylko dostępna jest procedura wykonywania losowych ruchów w przestrzeni zawierającej penetrowaną strukturę oraz kryterium rozstrzygające przynależność wylosowanego punktu do tej struktury. W świetle powyższego, różnicowanie sposobów poruszania się po przestrzeni pod kątem „efektywności” rozpoznawania struktury może być problemem bardzo trudnym. Typowym przykładem jest proces ewolucji realizowany w naturze. Błędzenie przypadkowe obejmuje mutacje genotypu, zaś penetrowaną strukturę stanowi ogół warunków w których organizm o takim genotypie ma szansę przeżyć. Odwzorowanie genotypu na fenotyp i dalej na obserwowalne cechy organizmu jest bardzo złożone, zaś wymiar przestrzeni możliwych genotypów tak duży, że próby znalezienia sposobów poruszania się po niej, efektywniejszych niż błędzenie przypadkowe, wymagają ogromnego wysiłku (kombinatoryczne przemiatanie wszystkich możliwych genotypów nie wchodzi w rachubę z uwagi na ogromną ich liczbę). Mimo to, algorytmy genetyczne i pokrewne mają jedną ogromną zaletę – przy ich opracowaniu nie jest konieczne zrozumienie związków między szczegółami genotypu a postacią końcową kodowanego „organizmu”.

## **Algorytmy znajdowania funkcji i wartości własnych laplasjanu**

W niniejszej pracy funkcjonal  $\sigma[p]$  został powiązany z nieekstensywną entropią Renyi’ego i rozpoznany w równaniu (1.35) jako produkcja entropii. Tymczasem ten sam funkcjonal

jest już znany w matematyce i fizyce z innych kontekstów. Ogólnie, wyrażenia o postaci:

$$Q[\psi] = \frac{\langle \psi^* | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} \quad (1.59)$$

gdzie  $\hat{A}$  jest operatorem hermitowskim (w szczególności laplasjanem, tak jak w przypadku  $\sigma$ ), noszą nazwę ilorazów Rayleigha. Są one wykorzystywane do konstrukcji iteracyjnych algorytmów znajdowania funkcji i wartości własnych operatora  $\hat{A}$ . Opisy tych algorytmów, od najprostszych – aż po awangardę nowoczesnych metod numerycznych, można znaleźć w podręczniku [32]. Podczas badań związanych z tematyką niniejszej rozprawy wielokrotnie potrzebowałem informacji na temat pewnej liczby początkowych funkcji i wartości własnych laplasjanu dla określonego zbiornika. Okazało się, że do ich znalezienia wystarczyła niewielka modyfikacja algorytmu używanego we wszystkich symulacjach opisanych w rozdziale 1.5, co po raz kolejny wskazuje na podobieństwa pomiędzy badanym zagadnieniem a problemami znajdowania funkcji i wektorów własnych operatora Laplace'a. Zmodyfikowany algorytm, wraz z przykładem przeprowadzonej z jego użyciem dekompozycji, opisałem w rozdz.5.3.

## Fizyka i chemia

Oprócz omówionego zastosowania praktycznego, badany proces i jego przedstawiona w poprzednich podrozdziałach analiza teoretyczna mogą mieć niemałe znaczenie poznawcze dla fizyki statystycznej i chemii. Jest to bowiem rzadki przykład układu, którego zachowanie w pełnym zakresie dostępnych stanów daje się ściśle opisać zarówno poprzez równania transportu (takie jak równ.1.13) jak i za pomocą funkcjonału termodynamicznego produkcji entropii, w przypadku którego obowiązuje udowodniony ściśle (w pełnym zakresie stanów) w rozdz.1.4.1 odpowiednik twierdzenia  $H$  Boltzmann'a. Pomimo, iż rozważany proces jest bardziej akademicką zabawą niż modelem jakiegoś konkretnego zjawiska fizyko–chemicznego, może on być potraktowany jako prototyp dla bardziej złożonych modeli, których analiza może stać się łatwiejsza dzięki dokładnej znajomości opisu modelu rozważanego. Przykłady takiego rozwinięcia przedstawię w następnych rozdziałach.

## Rozdział 2

# Podział przestrzeni w reakcjach z wzajemną anihilacją reagentów

W niniejszym rozdziale szczegółowo analizowane jest zachowanie mieszaniny  $n$  różnych reagentów spełniających (każdy z osobna) założenia wymienione w rozdz.1, a ponadto ulegających reakcjom wzajemnej anihilacji pomiędzy reagentami.

Zakładamy, że liczba cząstek każdego składnika z osobna wynosi  $N$ , zatem w całym zbiorniku mamy  $n \times N$  cząstek, które:

- poruszają się ruchami Browna po dostępnej objętości zbiornika,
- znikają po dotarciu do ścianek zbiornika,
- reagują z cząstkami innych składników, w ten sposób, że przy spotkaniu znikają jednocześnie obie spotykające się cząstki
- wewnątrz zbiornika są autokatalitycznie reprodukowane, tak że łączna liczba cząstek każdego składnika z osobna pozostaje stała w czasie.

Lista założeń i definicji podanych na początku rozdziału 1 zostaje poszerzona o nowe elementy:

**typ cząstki** – informacja o przynależności danej cząstki do określonego składnika. Typy cząstek będą numerowane liczbami  $1, 2, \dots, n$ .

Określenia **typ**, **rodzaj**, **składnik**, oraz **reagent** w odniesieniu do cząstek będą traktowane jako synonimy.

**stała dyfuzji** jest identyczna dla wszystkich cząstek wszystkich typów i oznaczana symbolem  $D$ .

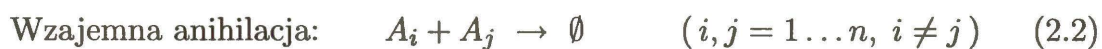
**anihilacja** następuje zawsze gdy dwie cząstki różnych typów spotykają się w tym samym miejscu. Termin „spotykają się w tym samym miejscu” będzie uściślany zależnie

od przyjętego modelu – na ogół będzie to zbliżenie się cząstek na zadaną odległość, lub wejście na wspólne pole (węzeł) siatki używanej w symulacjach. Pojęcie *odległości reaktywnej* na jaką muszą zbliżyć się cząstki by nastąpiła anihilacja nie jest tożsame z rozmiarem cząstek, zakładamy bowiem, że są one punktowe (w szczególności, cząstki tego samego typu nie oddziałują ze sobą w żaden sposób i poruszają się niezależnie) *autokatalityczna reprodukcja* cząstek odbywa się w ramach każdego typu z osobna, a zatem powoduje natychmiastowe uzupełnienie cząstek usuniętych z układu zarówno na skutek absorpcji na brzegach, jak i na skutek reakcji anihilacji. Jeśli cząstka danego typu ginie (na skutek anihilacji lub absorpcji na brzegach), to w tym samym czasie inna, wybrana losowo cząstka *tego samego typu* zostaje zdublowana – dalszy ruch kopii i oryginału jest wzajemnie niezależny.

Obszar cząstek zajmowany wyłącznie przez cząstki typu  $i$  będzie nazywany *domeną* typu  $i$ , zaś obszary rozgraniczające przylegające do siebie domeny różnych typów będą określane mianem *interfejsu*. Dobrze określony, wąski interfejs będzie nazywany *linią graniczną*, (w przypadku dwóch wymiarów) lub *powierzchnią graniczną* (w przypadku trójwymiarowym).

Przedstawione w niniejszym rozdziale przykłady są dwuwymiarowe, aczkolwiek większość rachunków i wniosków jest prawdziwa niezależnie od ilości wymiarów (bądź też daje się w oczywisty sposób uogólnić)

Procesy zachodzące w zbiorniku można zapisać w formie  $n(n+3)/2$  równań reakcji chemicznych zachodzących z udziałem  $N \times n$  cząstek, po  $N$  na każdy spośród  $n$  reagentów. Oznaczmy reagenty symbolami  $A_1, A_2, \dots, A_n$ . Równania reakcji wyglądają następująco:



przy czym należy pamiętać, że reakcje dane równ.(2.3) nie są niezależne od reakcji (2.1) i (2.2), lecz synchronicznie towarzyszą im w czasie.

Prawdopodobieństwo, że w ustalonym interwale czasowym dwie określone cząstki różnych typów spotkają się i zostaną usunięte wskutek wzajemnej anihilacji, jest tym większe, im mniejsza jest początkowa odległość cząstek. Jeśli zatem parametry układu są tak dobrane, że anihilacja może zachodzić często (co ma związek z ilością cząstek oraz



z efektywną stałą szybkości anihilacji, zależną od odległości reaktywnej), to nastąpi segregacja przestrzenna reagentów i utworzenie domen zajmowanych przez określone typy cząstek.

W przeciwnym wypadku (dla małego  $N$  lub odpowiednio małej odległości reaktywnej) prawdopodobieństwo anihilacji będzie zbyt małe, by spowodować segregację, i zbiornik będzie wypełniony przenikającymi się wzajemnie chmurami cząstek różnych rodzajów.

W dalszej części rozprawy badane będą prawie wyłącznie układy z silną segregacją przestrzenną, a zatem takie, w których liczba cząstek jest odpowiednio wysoka, zaś odległość reaktywna na tyle duża, by anihilacja była reakcją limitowaną przez dyfuzję.

Podobnie jak w poprzednim rozdziale, tu również rozważane będą zarówno zagadnienia związane z dynamiką układu, jak i komplementarny do nich opis termodynamiczny. Wykażę istnienie funkcjonału, który maleje monotonicznie podczas ewolucji układu i osiąga minimum w stanie stacjonarnym. Funkcjonał ten, analogicznie do poprzedniego rozdziału, nazywany będzie produkcją entropii.

## 2.1 Przegląd literatury dotyczącej tworzenia struktur przestrzennych

Spontaniczne powstawanie struktur<sup>1</sup>. przestrzennych – obserwowane zarówno w układach naturalnych, jak i będących wytworem człowieka – jest terminem odnoszącym się do układów, które mogłyby pozostawać jednorodne (albowiem ich naturalna ziarnistość jest nieporównywalna z obserwowaną skalą długości), a jednak samoistnie różnicują się do postaci makroskopowej struktury. Wiara w przyczynowość zjawisk każe naukowcom

---

<sup>1</sup>W języku polskim brak jest naukowego odpowiednika angielskiego słowa *pattern*. Spośród dostępnych tłumaczeń, takich jak wzór (geometryczny, przestrzenny), wzorek, deseń, motyw - najodpowiedniejsze byłoby słowo wzór, jednak ma ono w nauce inne, od dawna ugruntowane znaczenie. Słowa „deseń” i „motyw” nie przyjęły się nigdzie w naukach ścisłych, prawdopodobnie dlatego, że mają dodatkowe znaczenia zarówno potoczne jak i przenośne. „Wzorek” byłby znakomitym kandydatem kilkadziesiąt lat temu, gdy w nauce nie było tak silnej hegemonii języka angielskiego, a naukowcy polscy chętniej niż obecnie wykorzystywali słowa specyficznie polskie. Nie wzbraniało się wówczas przed nadawaniem nowych, naukowych znaczeń wyrazom zdrobniałym, archaicznym, bądź też neologizmom utworzonym zgodnie z polskimi zwyczajami językowymi. Czy dziś ktokolwiek wprowadziłby do języka naukowego słowo takie jak „różniczka”? Nawet, gdzieniegdzie już zakorzenione, pojęcie „falek” wypierane jest wtórnie przez „wavelety”. Bardzo możliwe, że za dwadzieścia lat będziemy mówić o „tworzeniu się patternów” – obecnie pozostaje mi nie do końca szczęśliwe użycie pojęcia „struktury”

poszukiwać mechanizmów stojących za pojawianiem się wszelkich struktur. Z jednej strony badane są przyczyny i dynamika powstawania struktury, z drugiej zaś – kryteria decydujące o wyborze określonej postaci końcowej.

Struktury mogą urzekać dysproporcją pomiędzy swoją pozorną złożonością, a prostotą wyjaśniających je mechanizmów. Plaster miodu, cętki na skórze zwierząt, czy kwiaty szronu fascynowały już starożytnych. Zasób literatury poświęconej tym zagadnieniom jest ogromny. Współczesnych naukowców bardziej natomiast fascynują wszelkiego rodzaju struktury komórkowe[33], w szczególności piany[34, 35, 36], ponadto struktury utworzone przez kondensację defektów[37], w wyniku wojen terytorialnych mrówek[38], rozbudowy osiedli i podziałów administracyjnych miast[39, 40], czy wreszcie regularności układu galaktyk we wszechświecie[41]. Niektóre struktury (szczególnie powstające na skutek powolnych procesów agregacji) wydają się wysoce regularne, w innych zaś trudno jest się dopatrzeć ścisłego porządku. Nieuporządkowane struktury mogą być objawem ujawnienia się immanentnego szumu towarzyszącego ich powstawaniu, a także chaosu „zamrożonego” w ośrodku przed ujawnieniem się struktury. Do takich struktur należą wszelkiego rodzaju sieci pęknięć, powstające w materiałach na skutek nierównomiernego rozszerzania się przylegających do siebie warstw, na przykład wskutek gwałtownej zmiany temperatury[42] lub powstawania wodorków na cienkich warstwach metalu[43]. Obiektem badań nad morfologią powstających pęknięć może być nawet zwykła szyba samochodowa ze szkła hartowanego, której uderzenie wyzwała energię zgromadzoną w naprężeniach wewnętrznych prowadząc do rozpadu na drobne fragmenty[44]. Mimo pozornie przypadkowego charakteru takich struktur, ich wnikliwa analiza morfologiczna może ujawnić cenne dane na temat stojącego za ich powstawaniem procesu, zwłaszcza gdy badacz dysponuje już jakimś ograniczonym zasobem informacji. Zostały w ten sposób wyjaśnione na przykład mechanizmy powstawania chropowatości na powierzchni płytek krzemowych[45], oraz pewne szczegóły związane z przejściami porządek–nieporządek w magnetykach[46]. Wspomniana analiza morfologiczna struktury może polegać na przebadaniu dużej ilości jej przejawów (np. ziaren szkła powstałych w wyniku stłuczenia szyby) i znalezieniu rozkładów prawdopodobieństwa opisujących rozrzut obserwowanych cech (takich jak obwód i powierzchnia ziaren, liczba krawędzi, długości tych krawędzi, kąty pomiędzy krawędziami). Dysponując takimi rozkładami, otrzymanymi z pomiarów, możemy przyrównać je do rozkładów, które wynikałyby z prawdziwości testowanej hipotezy – na przykład głoszącej, iż rozkład pęknięć powinien wynikać z określonej zasady wariacyjnej. Taką metodę postępowania zastosował M. Fiałkowski [46, 44, 43] odno-

sząc wyniki przeprowadzonych pomiarów do ogólnej zasady wariacyjnej wprowadzonej w 1957 roku przez Jaynesa[47, 48]. Notabene, z przejawem tej zasady wariacyjnej można się spotkać w wielu niespodziewanych miejscach, począwszy od dna wysychającej kałuży aż po warszawski autobus zimą<sup>2</sup>.

Spośród ogółu struktur możemy wyłonić osobną klasę takich, które pojawiają się jedynie w układach dalekich od równowagi – dzięki obecności podtrzymujących ich istnienie przepływów. Struktury takie nazywamy dyssypatywnymi. Należą do nich m.in. struktury przejawiające się nierównomiernym rozkładem przestrzennym reagentów w układach chemicznych typu reakcja – dyfuzja.

Pojęcie układu reakcja – dyfuzja nie jest w nauce pojęciem ścisłym – podobnie jak samo pojęcie struktury. Jest jednak jasne, że chodzi o reakcje, w których dyfuzja odgrywa szczególną rolę, prowadząc do zjawisk niewynikających z tradycyjnej kinetyki chemicznej, opisującej reaktor z idealnym mieszaniem. Niewątpliwie spełniają to kryterium wszelkie reakcje oscylacyjne, których sztandarowym przykładem (z uwagi na spektakularność i znaczenie historyczne) jest reakcja Bielousowa – Żabotyńskiego. Zaskakującym faktem jest długotrwała obrona środowiska chemicznego przed przyjęciem do wiadomości istnienia reakcji oscylacyjnych, o których doniesienia długo ignorowano, bądź traktowano jako artefakty pomiarowe[49], a i sam Bielousow miał w latach pięćdziesiątych kłopoty z opublikowaniem swojego odkrycia. Recenzent poważnego pisma naukowego potraktował jego pracę w sposób szczególnie arogancki<sup>3</sup>, przyczyniając się do decyzji o rezygnacji z dalszej kariery naukowej.

Sądząc według ilości reagentów występujących w równaniach reakcji oscylacyjnych można odnieść wrażenie, że są to procesy bardzo złożone. Tymczasem okazuje się, że do opisanía istoty mechanizmu wystarczają objęte pętlą sprzężenia zwrotnego dwa kluczowe

---

<sup>2</sup>Jadąc takim autobusem zauważyłem na szybie nalepkę namawiającą pasażerów do ustępowania miejsca osobom starszym. Tłem napisu był fragment mapy miasta, z wyraźnie rozróżnialnymi szerokimi ulicami głównymi, węższymi ulicami dojazdowymi i siatką przecznic typowych dla osiedla mieszkaniowego. Zaciekawiała mnie farba użyta do naniesienia ulic, której kolor wydawał się zmieniać w zależności od miejsca przez które przejeżdżał autobus. Okazało się, że ani owa farba, ani fragment mapy nie były tworem wyobraźni plastyka. Tło powstało w wyniku pęknięcia metalizowanej folii, na której wydrukowana była nalepka. Prawdopodobnym powodem pęknięć był intensywny mróz. Mimo późniejszego polowania, nie udało mi się sfotografować znaleziska - prawdopodobnie ZTM zdjął nalepki jako wadliwe. O ile mi wiadomo, zarówno proces rozbudowy miejskiej sieci drogowej, jak i pęknięcie kurczącej się folii metalowej przyklejonej półelastycznym klejem do zamarzającej szyby, podlegają tej samej zasadzie wariacyjnej Jaynesa.

<sup>3</sup><http://www.math.chalmers.se/~jacques/kf2na/Historia/Belousev.html>

składniki nazywane aktywatorem i inhibitorem, oraz wyraźna różnica ich stałych dyfuzji. Mechanizm taki zaproponował w latach pięćdziesiątych Alan Turing[50, 51], zaś doświadczone potwierdzenie przewidzianych przez niego struktur nastąpiło 40 lat później w reakcjach przeprowadzanych w żelach z udziałem pochodnych kwasu malonowego[52, 53, 54, 55, 56]. Pomimo zadowalającej teorii opisującej te reakcje za pomocą układu równań różniczkowych, oraz pomimo wielu przeprowadzonych doświadczeń, nie udało się do tej pory znaleźć zasady wariacyjnej, która prawidłowo tłumaczyłaby powstające struktury. Tymczasem, jak zauważył M. AlGhoul, wiele istotnie różnych układów równań różniczkowych może prowadzić do tych samych struktur, co pozwala przypuszczać, że ich opis na gruncie wspólnej zasady wariacyjnej byłby bardziej uniwersalny[57]. Wielkością braną pod uwagę przez AlGhoula przy próbach konstrukcji takich zasad była właśnie produkcja entropii, zmieniająca się znacznie przy przechodzeniu pomiędzy strukturami regularnymi a chaotycznymi. Do podobnych wniosków na temat związków pomiędzy produkcją entropii a regularnością obserwowanych struktur doszedł Brilliantov analizując fraktalne struktury tworzące się z przylegających do siebie cząstek o losowych rozmiarach[58], a także Cakmur, badający przejścia pomiędzy regularnością a chaosem w komórkach Rayleigha-Benarda[59].

Obserwacje rozmaitych struktur dyssypatywnych w falach chemicznych, prądach konwekcyjnych, a także badania dynamiki dyslokacji w błonach smektycznych[60] i anihilacji obdarzonych ładunkiem defektów punktowych[61] pozwalają stwierdzić, że jakaś forma minimalizacji dyssypacji (produkcja entropii jest jedną z wielu wielkości ilościowo opisujących dyssypację) jest w nich zasadą, i konstruować w oparciu o nią równania ruchu. Podejście to przynosi rezultaty zgodne z doświadczeniem, o ile badany układ nie znajduje się zbyt daleko od stanu równowagi.

## 2.2 Literatura związana z reakcjami wzajemnej anihilacji

Reakcje wzajemnej anihilacji, zachodzące na zasadzie „każdy z każdym” pomiędzy  $n$  składnikami (równ. 2.2), są pewną idealizacją, i mogą mieć w przyrodzie jedynie przybliżone odpowiedniki. Zbiór pusty jako produkt reakcji  $A + B \rightarrow \emptyset$  oznacza tylko tyle, że właściwy produkt reakcji jest z naszego punktu widzenia nieistotny. W rzeczywistych sytuacjach, produkt nie tylko istnieje, ale również może w rozmaity sposób zaburzać wyidealizowany model. W przypadku fizycznym, anihilacja par prowadzi do wytworzenia wysokoenergetycznych kwantów promieniowania, które modyfikują warunki zachodze-

nia ewentualnych następnych reakcji, a ponadto możliwa jest również reakcja odwrotna. W przypadku chemicznym, nawet jeśli możemy zaniedbać reakcję odwrotną, to i tak obecność produktów wpływa na układ. Często jednak możemy założyć, że ów wpływ jest niewielki, lub też zachodzi w skali czasowej innej niż obserwowana. Bodajże największym problemem, z jakim musielibyśmy się zmierzyć chcąc zrealizować modelowany układ dla  $n > 2$ , jest zagwarantowanie symetrii oddziaływań między cząstkami różnych składników, a zatem wymogu, by reakcje pomiędzy  $A_1$  i  $A_2$  zachodziły tak samo jak  $A_1 + A_3$  oraz  $A_2 + A_3$ . Nawet w przypadku walk międzygatunkowych w ekosystemach, waśni plemiennych, czy politycznych batalii możliwe są mniej lub bardziej naturalne sojusze. Największe znaczenie praktyczne mają zatem modele, w których  $n = 2$  oraz  $n \rightarrow \infty$ . Ten ostatni przypadek odpowiada reakcji „autodestrukcji”,  $A + A \rightarrow \emptyset$ , równoważnej modelowi gdy liczba składników jest dowolnie duża, ale każdy z nich reprezentowany jest tylko przez jedną cząstkę. Nawet pomimo braku bezpośrednich realizacji praktycznych, model układu wzajemnej anihilacji jest niesłychanie interesujący sam w sobie, a ponadto może służyć jako poligon teoretyczny, pozwalający na rozwijanie metod, które następnie można zastosować do badań układów bardziej złożonych.

Oprócz prac [28, 62, 63, 64, 65], napisanych ze współudziałem moim lub promotora niniejszej rozprawy, nie odnalazłem w piśmiennictwie naukowym żadnych informacji na temat dynamiki reakcji wzajemnej anihilacji połączonej z autokatalitycznym odtwarzaniem cząstek, a zatem na temat dynamicznych aspektów modelu spełniającego założenia wymienione na początku niniejszego rozdziału (rozdz.2).

Prowadzono natomiast badania dynamiki takiego układu bez uwzględnienia autokatalitycznej reprodukcji (wszystkie znalezione przeze mnie prace zostały opublikowane w czasopismach fizycznych lub chemicznych), a także badania z jej uwzględnieniem, ale wyłącznie w stanie stacjonarnym, bez jakiegokolwiek dynamiki (wszystkie znalezione prace pochodzą z czasopism matematycznych). Stan wiedzy w obu tych gałęziach przedstawiam poniżej.

### **2.2.1 Dane na temat dynamiki układu bez autokatalicznej reprodukcji cząstek**

W układzie, w którym następuje wzajemna anihilacja składników, a ich ubytki nie są niczym kompensowane, reakcje biegną aż do całkowitego wyczerpania składników, poza ewentualnie jednym. Wydawałoby się, że konkurencję przetrwa ten składnik, którego początkowo było najwięcej. Tak jednak być nie musi.

Weźmy  $n = 4$  oraz ilości cząstek kolejnych składników równe 80, 60, 30, 1. Który składnik pozostanie na placu boju? Może to być każdy z nich, nawet ten, który początkowo miał w reaktorze tylko jedną cząstkę. Zależy to od początkowej konfiguracji przestrzennej cząstek, a także od losowej sekwencji przemieszczeń prowadzących do reakcji.

Założmy teraz, że początkowe ilości cząstek każdego składnika są bardzo duże, i dodatkowo, że cząstki wszystkich składników są w reaktorze rozmieszczone całkowicie losowo – tak, że możemy mówić o mieszaninie idealnej. Możemy teraz wypisać równania kinetyki chemicznej (rozd. 5.6) i rozwiązując je znaleźć ewolucję średnich stężeń w czasie. Czy będą to wyniki poprawne? Czy prawo zaniku otrzymane z równań kinetyki będzie teraz spełnione? Odpowiedzi na obydwie powyższe pytania mogą być w pewnych warunkach negatywne. Opisywane reakcje są bowiem tak silnie limitowane przez dyfuzję, że anomalie kinetyki chemicznej mogą ujawniać się nawet w przypadku dużych ilości dobrze wymieszanych cząstek[66]. Podstawowym założeniem kinetyki chemicznej (w ujęciu pola średniego) jest bowiem pozostawanie układu w stanie dobrego wymieszania, o ile tylko był on dobrze wymieszany na początku. W badanym przypadku, niezależnie od stopnia wymieszania składników, ewolucja czasowa może doprowadzić do ich segregacji, i to już od samego początku procesu. Dynamika układu polega zatem na współistnieniu reakcji z tworzeniem się i wzrostem<sup>4</sup> lokalnych domen bogatych w jeden z dostępnych składników. W przypadku dużej dysproporcji pomiędzy stężeniami składników, spadek stężeń wszystkich reagentów poza dominującym będzie w przybliżeniu eksponencjalny, zaś zachowania zgodne z opisem kinetycznym. Jednak w przypadku, gdy stężenia dominujących składników są porównywalne, zanik powinien mieć postać zbliżoną do algebraicznej,  $\sim t^{-\alpha}$ , z wykładnikiem  $\alpha = 1$ . Tymczasem B. Lee[67], wykorzystując metodę grup renormalizacji, wykazał, iż dla dwu składników o jednakowych stężeniach początkowych w reaktorze o wymiarze przestrzennym  $2 < d < 4$  (niekoniecznie całkowitym) zanik odbywa się z wykładnikiem  $\alpha = d/4$ . Hilhorst i Deloubriere[68, 69] wyznaczyli przybliżoną zależność wykładnika  $\alpha$  od ilości składników  $n$  dla układu jednowymiarowego:  $\alpha(n) = (n-1)/(2n)$ , a także wykazali, iż spontaniczna segregacja pojawia się jedynie dla  $n < 1 + 4/d$ . Rozmaite uzupełnienia tych praw skalowania zawierają prace [70, 71], zaś [72] opisuje przeprowadzone na dużą skalę symulacje komputerowe, potwierdzające teorię Hilhorsta i Deloubriere.

Opisane w wymienionych pracach „anomalie” kinetyki chemicznej wpływają zna-

---

<sup>4</sup>wzrasta rozmiar domeny, lecz liczba zawartych w niej cząstek szybko maleje

cząco na asymptotyczny charakter reakcji – różnica pomiędzy zanikiem algebraicznym  $\sim t^{-1}$  a zanikiem  $\sim t^{-1/2}$  wydaje się znacząca. Ponadto, ujawnienie się odstępstw od skalowania  $1/t$  następuje bardzo szybko w porównaniu z czasem potrzebnym na skompletowanie się reakcji, co potęguje wrażenie „anomalii”. Trzeba jednak pamiętać, że w porównaniu z ilością cząstek, które zdążą ze sobą przereagować w pierwszych chwilach reakcji, wszystkie reakcje zachodzące w „reżimie anomalnym” są nieistotnym dodatkiem. Zanik  $\sim 1/t$ , choć nie obowiązuje przez większość czasu trwania reakcji, obowiązuje na jej początku, począwszy od  $t = 0$ . Wszystko to, co możemy nazwać postępującą w układzie segregacją, jest jedynie pozostałością po obecnych w chwili  $t = 0$  fluktuacjach gęstości cząstek<sup>5</sup>. Rozmiar rzekomej anomalii powinien być mierzony nie tyle czasem trwania, ale liczbą uczestniczących w niej cząstek reagentów. Jest ona rzędu pierwiastka z początkowej liczby cząstek, a zatem stanowi odsetek typowy dla fluktuacji wokół wartości średniej<sup>6</sup>. W „nieanomalnej” kinetyce chemicznej fluktuacje ilości reakcji w jednostce czasu mają ten sam względny rozmiar, i nikt nie nazywa tego anomalią.

### 2.2.2 Dane na temat stanu stacjonarnego

Badanie stanu stacjonarnego układu  $n$  składników z wzajemną anihilacją i autokatalityczną reprodukcją jest zagadnieniem w miarę łatwym dla  $n = 2$ , lecz staje się bardzo trudne dla  $n \geq 3$ . Oczywiście mam tu na myśli trudności z uzyskaniem jakichkolwiek wyników analitycznych. Problem ze znalezieniem przebiegu granic między rozseparowanymi składnikami należy do zagadnień znanych jako *free boundary problems*, odnośnie których nie są znane jakiegokolwiek ogólne metody postępowania (takie, jak choćby formalizm Lagrange’a Eulera w odniesieniu do zagadnień wariacyjnych). Moje własne poszukiwania literaturowe, a także informacje uzyskane w początkowej fazie badań od zajmującego się podobną tematyką matematyka<sup>7</sup>, pozwoliły mi przypuszczać, że poszukiwana literatura nie istnieje (poza pracami na tyle podstawowymi, że nie nadawały się do jakiegokolwiek wykorzystania praktycznego w moich badaniach). Tymczasem w trakcie zbierania przeze mnie materiału badawczego do niniejszej rozprawy, pojawiły się nowe prace autorstwa M. Conti, S. Terracini i G. Verziniego. Najbardziej istotna z mojego punktu widzenia praca[73] nie została jeszcze opublikowana, aczkolwiek stanowi ona ukoronowanie wcześniejszych dokonań Conti i Terracini, w związku z czym opisane w preprincie wyniki na-

<sup>5</sup>Gleb Oschanin zapytany o ten reżim podczas swojego seminarium w IChF odpowiedział, że reakcja toczy się w nim już tylko między próżnią a próżnią

<sup>6</sup>na przykład w rozkładzie Poissona

<sup>7</sup>prof. C. Burdzy, Department of Mathematics, University of Washington

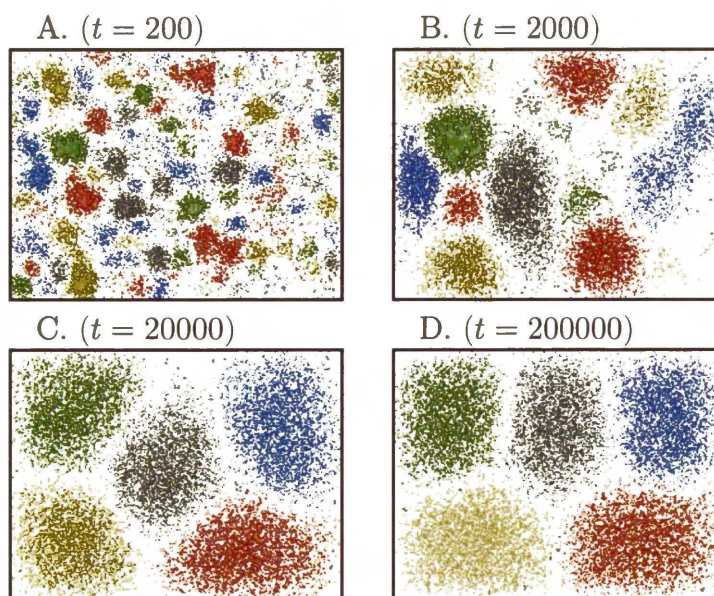
leży uznać za potwierdzone. Pierwsze prace dotyczące podziału przestrzeni w badanym problemie, i minimalizacji wyrażeń opartych na sumach wartości własnych Laplasjanu, wspomniane matematyczki włoskie opublikowały przed trzema laty[74]. Granicę dużej ilości cząstek, oraz problemy związane z profilem gęstości w poprzek interfejsu w zależności od stałej reakcji, badane przeze mnie numerycznie w rozdz.2.5, Conti i Terracini opisały w języku zaawansowanej matematyki na 36 stronach pracy[75]. W tym samym roku przyjęto do druku ich dwie kolejne prace w których wykazały związek pomiędzy przebiegiem interfejsu a tzw. widmem Fućika[76], oraz udowodniły[77] równoważność zagadnień poszukiwania stanu stacjonarnego na podstawie równań różniczkowych takich jak użyte przeze mnie w rozdz.2.4 a minimalizacją funkcjonału danego równaniem 2.10. Nie znając wyników tych prac, wraz z prof. Hołystem przyjęliśmy powyższą równoważność jako hipotezę, na rzecz której przemawiały wykonane przeze mnie symulacje numeryczne opisane w dalszej części niniejszego rozdziału. Prawdziwość owej hipotezy, oraz kilku pozostałych przyjętych przeze mnie założeń, ostatecznie potwierdza – nieopublikowana jeszcze w postaci innej niż preprint – praca[73]. Co więcej, w kolejnym preprincie[78] M. Conti wyprzedziła moje zamierzenia badań nad zachowaniem układu wieloskładnikowego w zbiorniku podzielonym na odgrrodzone wąskimi korytarzami komory (w moim przypadku miało to być rozszerzenie analiz dla jednego składnika z rozdziałów 1.5.2 i 1.5.3) i opisała, wraz z V. Felli, możliwe przejścia pomiędzy stanami z separacją (gdy granice między składnikami przebiegają przez wąskie korytarze) a konfrontacją (granice wnikają do wnętrza komór).

## 2.3 Skończona liczba cząstek

Układ o stosunkowo niewielkiej liczbie cząstek  $N$  przypadających na każdy z  $n$  składników może być modelowany z użyciem dyskretnych cząstek wykonujących błądzenie przypadkowe i podlegających reakcjom zgodnym z równaniami (2.1), (2.2) i (2.3). Symulacje można prowadzić na siatce kwadratowej wykorzystując jednocześnie jej stałą sieci jako odległość reaktywną dla anihilacji. Gdy liczba cząstek jest porównywalna z ilością oczek sieci, efektywność takiej symulacji można poprawić poprzez rezygnację z przechowywania w pamięci komputera informacji o pojedynczych cząstkach na rzecz informacji o zajętości węzłów sieci (patrz rozdz.5.1).

Przykład symulacji z użyciem dyskretnych cząstek na sieci demonstruje rys.2.1. Dwuwymiarowa siatka zawiera  $W = 260 \times 200$  węzłów, składników jest  $n = 5$ , a każdy z





Rysunek 2.1: Ewolucja układu pięciu reagentów zawierającego dyskretne cząstki. W stanie początkowym cząstki były rozmieszczone przypadkowo (stan ten nie został pokazany – rozkład A. miał miejsce dla  $t = 200$  kroków, gdy już zaczęły się wyodrębniać rozseparowane domeny). Konfiguracja D. jest stanem stacjonarnym.

nich jest reprezentowany przez  $N = 3500$  cząstek. Stała dyfuzji (w jednostkach równych powierzchni oczka sieci na krok czasowy symulacji) ma wartość  $1/8$ .

Średnia odległość między cząstkami (obliczona jako  $\sqrt{W/(n * N)}$ ) wynosi 1.7 stałej sieci, jest zatem porównywalna z odległością reaktywną, równą 1. Prowadzi to do segregacji cząstek. Struktura utworzona po dostatecznie długim czasie jest (dla podanych wartości parametrów) jedynym stabilnym stanem stacjonarnym – określonym z dokładnością do permutacji składników i operacji symetrii na całej konfiguracji wraz ze zbiornikiem. Domeny poszczególnych składników wydają się zajmować podobne powierzchnie. Gęstości cząstek w obrębie każdej domeny są duże w okolicach jej środka i maleją ku brzegom (zarówno stanowiącym ściany zbiornika, jak i wewnętrznym, utworzonym pomiędzy domenami na skutek segregacji).

Jest oczywiste, że zarówno cechy geometryczne domen, jak i dowolne próby ilościowego opisu układu, będą podlegały fluktuacjom związanym ze skończoną liczbą cząstek. Może to być zaletą niniejszego modelu – pozwala bowiem oszacować wpływ fluktuacji na rozmaicie zdefiniowane obserwable i statystyki (funkcje stanu). Niemniej, na ogół fluktuacje nie są tym, co nas interesuje najbardziej – pojawia się zatem potrzeba stworzenia modelu ciągłego, który zamiast dyskretnych cząstek używałby funkcji gęstości, analogicznie do modelu z rozdz.1.3 opisującego układ jednoskładnikowy.

## 2.4 Model ciągły

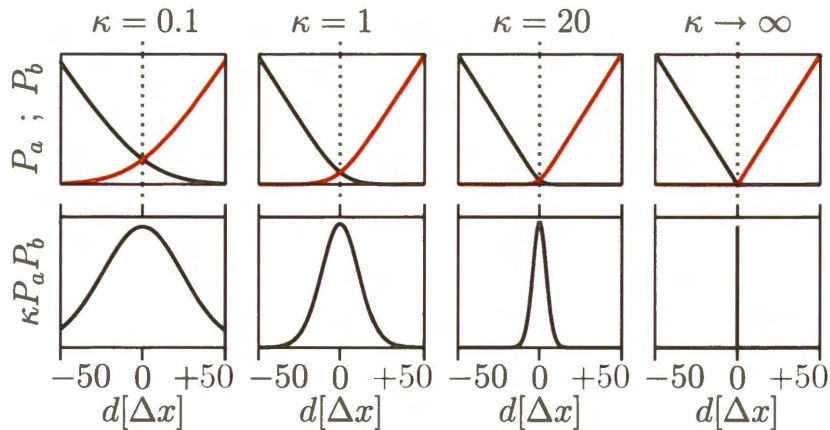
Podobnie jak w rozdz.1.3, chcemy zbudować model ciągły odpowiadający układowi o bardzo dużej liczbie cząstek i realizujący reakcje dane równaniami (2.1), (2.2) i (2.3). Musimy jednak pamiętać, że nowym elementem w stosunku do modelu z rozdz.1.3 jest wzajemna anihilacja cząstek i związana z nią segregacja składników. Aby utrzymać segregację, prawdopodobieństwo wniknięcia cząstki do wnętrza domeny obcego typu powinno być dostatecznie małe. Ponieważ prawdopodobieństwo to zależy zarówno od ilości cząstek, jak i od parametrów takich jak odległość reaktywna i rozmiar zbiornika, rozpatrywanie przejścia granicznego  $N \rightarrow \infty$  bez dodatkowych założeń na temat zachowania pozostałych parametrów może nie mieć sensu. W szczególności, nawet wówczas, gdy  $N$  jest na tyle duże, że jakiegokolwiek fluktuacje przestają mieć znaczenie, nadal możemy mieć sytuacje w której gęstości różnych składników są rozseparowane wyraźnie, słabo, bądź wcale (tzn. pokrywają się). Możemy zatem założyć, że  $N$  jest na tyle duże by wyeliminować fluktuacje, ale jako parametr z którym przechodzimy do granicy wybrać inną wielkość. Ponieważ nie chcemy aby przejście graniczne miało wpływ na normalizację gęstości, wykorzystujemy założenie o jednakowych liczbach cząstek każdego składnika, i normalizujemy każdą gęstość do jedności (tak, jakby był to rozkład prawdopodobieństwa). Skonstruowany w świetle powyższych założeń model opisywany jest następującym układem równań:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = D \Delta p_i + \Lambda_i(t) p_i - \kappa p_i \sum_{j \neq i}^n p_j \quad (2.4)$$

$$\int_V p_i dV = 1 \quad (2.5)$$

przy czym parametr  $\kappa$ , zależny w jakiś sposób od wyżej wymienionych czynników, może być interpretowany jako stała szybkości reakcji anihilacji, natomiast znaczenie pozostałych wielkości jest takie samo jak w równ.1.7; dodatkowym elementem jest indeks  $i = 1 \dots n$ , numerujący składniki. Powyższych równań różniczkowych i całkowych jest łącznie  $2n$ , zaś niewiadomymi funkcjami są  $p_i(\mathbf{r}, t)$  oraz  $\Lambda_i(t)$ . Pochłaniające warunki brzegowe, określone dla punktów  $\mathbf{r}_0$  leżących na ściankach zbiornika, mają postać  $p_i(\mathbf{r}_0, t) = 0$ , zaś warunkiem początkowym jest zadanie  $p_i(\mathbf{r}, 0)$  jako funkcji nieujemnej, unormowanej i spełniającej warunki brzegowe.

Prześledźmy zatem znaczenie parametru  $\kappa$ . Gdyby był on równy zeru, równania dla poszczególnych składników stałyby się niezależne od siebie nawzajem, zatem w stanie stacjonarnym wszystkie  $p_i(\mathbf{r})$  pokrywałyby się z rozwiązaniem  $p_s(\mathbf{r})$  otrzymanym dla



Rysunek 2.2: Gęstość cząstek w poprzek interfejsu, dla kilku różnych wartości stałej anihilacji  $\kappa$ . Wykresy u góry ilustrują zmiany gęstości ( $p_a$  i  $p_d$ ) obydwu konkurujących składników przy przechodzeniu w poprzek interfejsu (wzdłuż linii najszybszego wzrostu/spadku gęstości). Wykresy u dołu pokazują jak wzdłuż tej samej drogi zmienia się wartość iloczynu  $\kappa p_a p_b$ , który jest miarą intensywności anihilacji cząsteczek w danym punkcie. Okazuje się, że profil poprzeczny  $\kappa p_a p_b$  daje się z dużą dokładnością przybliżyć gaussianem, przy czym dla  $\kappa \rightarrow \infty$  ów gaussian przechodzi w deltę Diraca.

jednego składnika (równ.1.14). Dla małych wartości  $\kappa$  stacjonarne rozkłady  $p_i$  nadal się pokrywają, jednak na skutek wzajemnych oddziaływań są one spłaszczone w stosunku do rozwiązania jednoskładnikowego – spłaszczenie wynika z faktu, że anihilacja proporcjonalna jest do iloczynu gęstości, a ten pozostaje największy we wspólnym maksimum. Dalszy wzrost  $\kappa$  sprawia, że rozwiązania wspólne przestają być stabilne – następuje ich zróżnicowanie, tak, że każde maksimum położone jest już w innym punkcie, choć nadal rozkłady w dużym stopniu na siebie zachodzą. Wreszcie dla dużych i bardzo dużych  $\kappa$  możemy mówić o wyraźnych domenach, oddzielonych od siebie obszarami przejściowymi, których szerokość (w poprzek interfejsu) jest tym mniejsza im większe jest  $\kappa$ . Zachowanie się tych obszarów przejściowych pokazuje rys.2.2.

Jak widać z rysunku, granica  $\kappa \rightarrow \infty$  odpowiada pełnej segregacji składników – nośniki<sup>8</sup> iloczynów  $p_i p_j$  dla  $i \neq j$  stają się zbiorami miary zero w przestrzeni, w której cały zbiornik takim zbiorem nie jest. Analogiczną granicę rozpatrywały w sposób nieporównywalnie bardziej ścisły matematycznie M. Conti i S. Terracini[75], o czym jednak nie wiedziałem przygotowując swoją wersję uzasadnienia tej granicy na potrzeby modelu użytecznego w symulacjach.

<sup>8</sup>nośnik funkcji  $f(\mathbf{r})$ , oznaczany jako  $\text{supp}(f(\mathbf{r}))$ , jest zbiorem punktów w których ma ona niezerową wartość

## 2.5 Granica pełnej separacji

Przejście w stronę dużych wartości  $\kappa$  powoduje, że obszar przekrywania się przylegających do siebie domen kurczy się do linii w przypadku dwuwymiarowym, powierzchni w 3D, i tak dalej dla wyższych wymiarów. Gdy  $\kappa \rightarrow \infty$ , następuje pełna separacja nośników:

$$\forall i, j : i \neq j \quad \text{supp}(p_i) \cap \text{supp}(p_j) = \emptyset \quad (2.6)$$

Wobec tego, zamiast przechodzić do granicy  $\kappa \rightarrow \infty$  w równaniach 2.4 zawierających wyrażenia mieszane  $\kappa p_a p_b$ , możemy osiągnąć ten sam efekt rezygnując z członu anihilacyjnego i żądając, by separacja nośników była spełniona jako narzucony odgórnie warunek – co odpowiada następującemu układowi równań:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = D \Delta p_i + \Lambda_i(t) p_i \quad (2.7)$$

$$\int_V p_i dV = 1 \quad (2.8)$$

$$\forall i, j : i \neq j \quad \forall \mathbf{r} \quad p_i(\mathbf{r}) p_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.9)$$

Ścisłe uzasadnienie matematyczne słuszności takiego kroku zawarły w swoich pracach [75, 77] Conti i Terracini. Powyższy układ równań, mimo pozornej prostoty, nie nadaje się w ogólności do jakichkolwiek prób obliczeń analitycznych<sup>9</sup>, jednakże – w porównaniu z pierwowzorem określonym równaniami (2.4) i (2.5) – przysparza mniej trudności przy tworzeniu odpowiednika dyskretnego nadającego się do symulacji numerycznych.

W stanie stacjonarnym, gdy linie graniczne są już ustabilizowane i nieruchome, powyższy model sprowadza się do układu  $n$  niezależnych od siebie układów jednoskładnikowych, z których każdy umieszczony jest w niezależnym zbiorniku utworzonym wspólnie przez przylegające domeny sąsiednich składników oraz oryginalne ścianki zbiornika. Innymi słowy, jeżeli cały układ pozostaje w stanie stacjonarnym, to z punktu widzenia cząstek określonego składnika, reszta układu może zostać zastąpiona stałymi, pochłaniającymi ściankami. Jeśli zatem znamy kształt domeny  $i$ -tego składnika w stanie stacjonarnym, to na podstawie modelu jednoskładnikowego i równania (1.14) możemy automatycznie otrzymać obowiązującą w stanie stacjonarnym zależność  $p_i(\mathbf{r})$ , która pokrywa się z pierwszą funkcją własną laplasjanu z pochłaniającymi warunkami brzegowymi Dirichleta zadanymi na brzegu tej domeny.

<sup>9</sup>z uwagi na przesuwające się w czasie linie nieciągłości gradientów, przy czym ich przesuwanie się nie jest zadanym odgórnie zależnym od czasu warunkiem brzegowym, ale wynika implícite z samych równań

### 2.5.1 Produkcja entropii w układzie wieloskładnikowym

W przypadku układu jednoskładnikowego z rozdz.1 poznaliśmy funkcjonal minimalizowany w stanie stacjonarnym i monotonicznie malejący podczas prowadzącej do tego stanu ewolucji układu. Funkcjonałem tym była produkcja entropii,  $\sigma[p]$  zdefiniowana w równ.(1.35).

Czy istnieje odpowiednik takiego funkcjonału w układzie wieloskładnikowym? Jeśli tak, to czy znajdując jego ekstremale w sposób inny niż poprzez badanie ewolucji układu w czasie, możemy przewidzieć przebieg linii granicznych oddzielających reagenty w stanie stacjonarnym? Moje badania wykazały, że odpowiedzi na obydwie powyższe pytania są twierdzące. Ścisłej, zapostulowałem<sup>10</sup> pewną postać takiego funkcjonału, po czym, wykonując liczne symulacje numeryczne, próbowałem obalić hipotezę głoszącą, iż jest on minimalizowany. Próby te dały wynik negatywny, w związku z czym hipotezę uznałem za słuszną. Ponadto, finalizując spisywanie doktoratu dowiedziałem się o istnieniu nowej, niewydrukowanej jeszcze w naukowych czasopismach pracy M. Conti i S. Terracini[73], w której prawdziwość tego samego postulatu jest dowiedziona w sposób ścisły.

Trop prowadzący do odgadnięcia właściwej postaci funkcjonału minimalizowanego w układzie wieloskładnikowym wywodzi się z połączenia kończącej rozdz.2.5 obserwacji na temat rozbicia układu na  $n$  niezależnych podukładów, z addytywnością entropii Renyi'ego dla układów niezależnych (równ.2.5).

Funkcjonałem, którego minimalizację trafnie zapostulowaliśmy, jest zatem wielkość:

$$\sigma_{\text{tot}}[p_1, p_2, \dots, p_n] = \sum_{i=1}^n \sigma_i[p_i] \quad (2.10)$$

gdzie  $\sigma_i[p_i]$ , przez analogię z równ.(1.35), ma postać:

$$\sigma_i[p_i] = \frac{-2D \int_{V_i(t)} p_i \Delta p_i dV}{\int_{V_i(t)} p_i^2 dV} \quad (2.11)$$

Obszar całkowania oznaczony przez  $V_i$ , jest tutaj wnętrzem domeny zajmowanej przez  $i$ -ty składnik, a zatem granice całkowania zależą niejawnie od czasu. Ze szczegółowych rachunków wynika jednak, że mimo nieoznaczoności wyrażenia  $p_i \Delta p_i$  na brzegu domeny,

---

<sup>10</sup>gwoli ścisłości - brałem pod uwagę wiele różnych postaci funkcjonału, jednak sugestia przetestowania formy, która ostatecznie okazała się właściwą, pochodziła bardziej od promotora niniejszej pracy niż z moich własnych dociekań

granice całkowania można rozszerzyć na całą objętość zbiornika:

$$\sigma_i[p_i] = \frac{-2D \int_V p_i \Delta p_i dV}{\int_V p_i^2 dV} \quad (2.12)$$

Twierdzimy, że funkcjonal  $\sigma_{\text{tot}}$  nigdy nie rośnie w czasie, oraz osiąga minimum w stanie stacjonarnym.

Innymi słowy,  $\sigma_{\text{tot}}$  ma dla układu wieloskładnikowego takie samo znaczenie, jakie miała produkcja entropii  $\sigma[p]$  dla układów jednoskładnikowych o stałych brzegach.

Trzeba wyraźnie zaznaczyć, iż minimalizacja sumy członów  $\sigma_i[p_i]$  nie wiąże się z minimalizacją każdego członu z osobna! Gdyby wewnętrzne granice między domenami pozostawały od początku nieruchome, istotnie każdy składnik sumy byłby minimalizowany (i monotonicznie malałby w czasie) niezależnie od pozostałych. Jednakże przesuwanie się ścianek może powodować zarówno spadek jak i wzrost  $\sigma_i[p_i]$  dla wybranych  $i$  – jedynie suma tych wielkości po wszystkich składnikach nie może wzrosnąć.

Ponadto, w drodze przeprowadzonych symulacji stwierdziłem, że ewolucja gęstości w poszczególnych domenach nie ma charakteru kwazistacjonarnego względem procesu przesuwania się granic między domenami. Gdyby ścianki domen przesuwały się dostatecznie powoli – rozkład gęstości wewnątrz każdej domeny mógłby cały czas pozostawać stanem stacjonarnym odpowiadającym jej aktualnemu kształtowi, niejako nadążając za powolnymi przeobrażeniami domeny. Wówczas proces rozpatrywany jako całość byłby ciągiem kolejno po sobie następujących stanów stacjonarnych wszystkich podukładów, nadążających za powolnymi zmianami konfiguracji interfejsów. Byłoby tak gdyby dostatecznie powolne deformacje ścianek były narzucone zewnątrz. Jednak to układ, sam z siebie, wymusza ruch ścianek! Opisana kwazistacjonarność nie zachodzi nawet pod koniec ewolucji układu, gdy obserwowane rozkłady jedynie nieznacznie odbiegają od stanu stacjonarnego, a ściany rzeczywiście poruszają się bardzo powoli. Można to łatwo sprawdzić wymuszając w symulacji komputerowej zamrożenie ruchu ścianek - na przykład wyłączając ewolucję wszystkich składników poza jednym i zatrzymując w ten sposób chwilowy kształt domeny. Okazuje się, że począwszy od zamrożenia ścianek, ewolucja gęstości znajdującego się pomiędzy nimi składnika przechodzi jeszcze długą drogę w stronę faktycznego stanu stacjonarnego odpowiadającego tej domenie, zaś wielkość  $\sigma_i[p_i]$  może w trakcie tego procesu znacząco zmaleć, pomimo nieruchomości ścianek. Innym testem przemawiającym przeciwko hipotezie kwazistacjonarności jest zamrożenie wszystkich interfejsów i pozwolenie na wytworzenie się w ograniczonych nimi domenach odpowiednich stanów stacjonarnych. Jeśli teraz uwolnimy zamrożone ścianki, ich ruch

będzie bardzo szybki w porównaniu z kontynuacją ruchu wykonywanego przed zamrożeniem. Świadczy to o ścisłym powiązaniu ruchu ścianek i zmian gęstości w czasie - nie da się ich potraktować jako, odpowiednio, wolnych i szybkich stopni swobody.

W odróżnieniu od stanu stacjonarnego w układzie jednoskładnikowym, dla  $n > 1$  możemy zaobserwować wiele istotnie różnych stanów stacjonarnych (tzn. takich, które nie różnią się od siebie nawzajem jedynie operacjami symetrii lub permutacją składników). Wiele może być zarówno stanów stacjonarnych stabilnych (w których  $\sigma_{\text{tot}}$  przyjmuje minimum) jak i – tym bardziej – stanów stacjonarnych niestabilnych (odpowiadających punktom siodłowym w zależności  $\sigma_{\text{tot}}$  od położenia w przestrzeni dostępnych stanów). Teoretycznie liczba stanów stacjonarnych niestabilnych jest nieskończenie wielka, w praktyce jednak bardzo trudno jest do takich stanów doprowadzić, albowiem stanowią one w przestrzeni dostępnych stanów zbiór miary zero – w przeciwieństwie do miary basenów przyciągania stanów stacjonarnych stabilnych.

W oparciu o równania (1.38) możemy obliczyć wartość stacjonarną (i zarazem minimum) funkcjonału  $\sigma_{\text{tot}}$ :

$$\sigma_{\text{st, tot}} = \sum_{i=1}^n \sigma_{\text{st, } i} = -2D \sum_{i=1}^n \lambda_{1, i} \quad (2.13)$$

gdzie  $\lambda_{1, i}$  jest pierwszą wartością własną laplasjanu dla domeny składnika  $i$ .

Z faktu, iż  $\sigma_{\text{tot}}$  osiąga w stanie stacjonarnym minimum, oraz z równania (2.13), wynika, że również suma pierwszych wartości własnych wszystkich domen przyjmuje wartość możliwie jak najbliższą zeru<sup>11</sup>. W związku z powszechnym użyciem laplasjanu w fizyce i nie tylko, ostatnie stwierdzenie może mieć pewne znaczenie praktyczne, omówione szerzej w rozdz. 3.

## 2.6 Metody symulacji

Symulacje numeryczne w dwóch wymiarach prowadziłem w oparciu o dyskretyzację czasu ( $\Delta t = 1$ ) i przestrzeni (regularna siatka prostokątna o stałych  $\Delta x = \Delta y = 1$ ).

Dla celów testowych wykonałem kilka symulacji opartych bezpośrednio o opisaną w rozdz.5.4 dyskretyzację równań (2.4), z różnymi wartościami  $\kappa$ . Okazało się jednak, że w symulacjach tych  $\kappa$  nie może być dowolnie duże, gdyż destabilizuje to algorytm. Ponadto, niepożądaną cechą tej metody jest co najmniej liniowa zależność złożoności obliczeń od ilości reagentów (patrz rozdz.5.4).

<sup>11</sup>zgodnie z wybraną przeze mnie definicją wartości własne laplasjanu są ujemne

Obu powyższych problemów można uniknąć konstruując algorytm symulacji od razu dla przypadku nieskończonego  $\kappa$ , a zatem w oparciu o dyskretyzację równań 2.7, 2.8 i 2.9. Oznacza to założenie, że po każdym kroku symulacji w każdym węźle siatki tylko jeden składnik posiada gęstość różną od zera. Zamiast  $n$  tablic, przechowywanych w pamięci komputera gęstości poszczególnych składników, możemy zatem przechowywać jedną tablicę z rekordami złożonymi z dwóch elementów: liczby rzeczywistej określającej gęstość, oraz liczby całkowitej oznaczającej przynależność do jednego spośród  $n$  reagentów, względnie do brzegu zbiornika. Algorytm symulacji (opisany szczegółowo w rozdz.5.5) polega na rozbiciu każdego jej kroku na trzy etapy, związane kolejno z dyfuzją, anihilacją i renormalizacją. Po pierwszym z nich, węzły leżące w bezpośrednim sąsiedztwie interfejsów wymagają określenia na nowo przynależności do określonego typu, gdyż skutek mieszania się dyfundujących składników przestaje ona być jednoznaczna. Jednoznaczność tę przywraca drugi etap, związany z anihilacją reagentów. W etapie anihilacji węzły, do których w wyniku dyfuzji napływały składniki inne niż dotychczasowy, są traktowane jak reaktory chemiczne, w których idealna mieszanina kilku składników podlega reakcjom anihilacji. Reakcja ta biegnie aż do całkowitego wyczerpania wszystkich reagentów, poza ewentualnie jednym, który zostaje „nowym właścicielem” danego węzła, z odpowiednio obliczoną gęstością. Wyłonienie nowego właściciela węzła, oraz jego gęstości, następuje w wyniku procedury opisanej w rozdz.5.6, skonstruowanej w oparciu o kinetykę reakcji chemicznych.

Osobnym zagadnieniem związanym z interpretacją i wizualizacją wyników otrzymanych z symulacji jest wyznaczenie przebiegu interfejsów – oczywiście z dokładnością lepszą niż stała siatki  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ . Użyte do tego celu metody opisane zostały w rozdz.5.7. Są one o tyle niebanalne, iż w odróżnieniu od większości podobnych zagadnień, badany interfejs zawiera rozgałęzienia. Do ich znalezienia nie wystarczy prosta międzywęzłowa interpolacja gęstości – wykonywane są zatem pomocnicze symulacje na zagęszczonych wokół rozgałęzień fragmentach siatek. Ostatecznie, komplet informacji o przebiegu linii brzegowych (a także wybranych wyższych poziomach gęstości) zapisywany jest w postaci hierarchii wektorowych obiektów, które w żaden sposób nie są powiązane z rastrem sieci symulatora. Oznacza to, iż wizualizacją symulacji prowadzonej na dyskretnej siatce nie jest bitmapa, lecz skalowalna grafika wektorowa – dzięki czemu można łatwo porównywać wyniki symulacji prowadzonych na różnych siatkach, a także badać zgodność otrzymanego przebiegu krzywych z ewentualnym modelem teoretycznym.



## 2.7 Wyniki symulacji dla zamkniętych zbiorników dwuwymiarowych

Prowadziłem symulacje dla rozmaitych kształtów zbiornika, jednak z uwagi na chęć porównywania wyników z jakimikolwiek rozważaniami analitycznymi, przedstawię jedynie wyniki symulacji dla zbiorników prostokątnych.

Zakres parametrów, użytych przeze mnie w symulacjach, obejmował rozmiary siatek (i zarazem zbiorników)  $N_x$ ,  $N_y$  zmieniające się od 10 do 1000, przy liczbie składników  $n$  w granicach od 1 to 200. Z wyjątkiem bardzo małych siatek (wprowadzających stosunkowo duże błędy dyskretyzacji), wyniki były w pełni skalowalne z rozmiarem sieci – w szczególności, kształt domen i linii granicznych w stanie stacjonarnym zależał jedynie od stosunku boków prostokąta  $s = N_x/N_y$ .

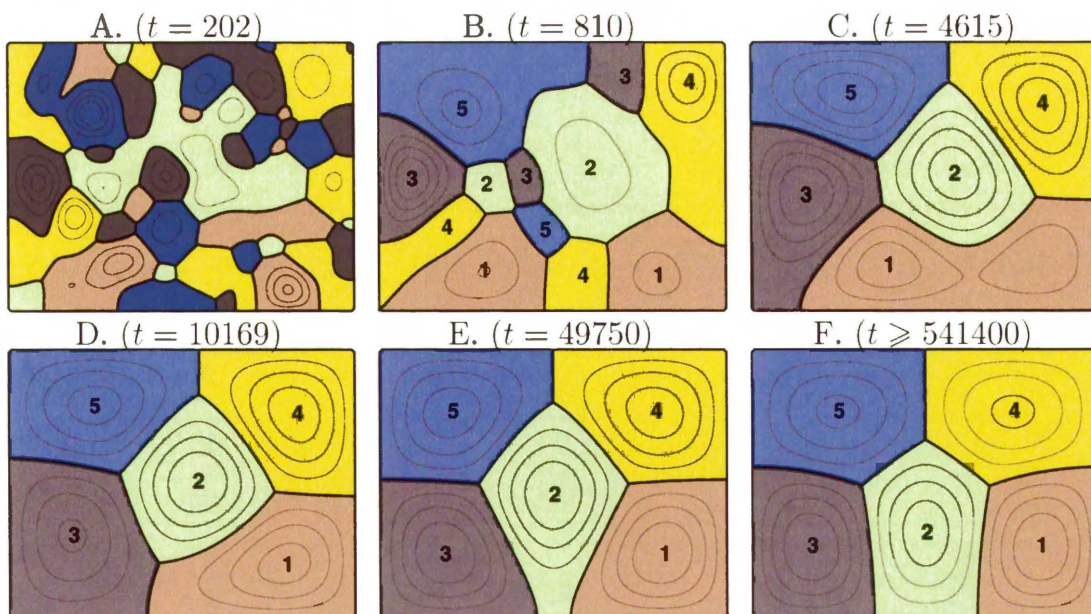
### 2.7.1 Układ pięciu reagentów w zbiorniku prostokątnym

Niniejsza symulacja dotyczy układu, w którym kształt zbiornika, stosunek boków  $N_x/N_y$  oraz liczba reagentów  $n = 5$  jest taka sama, jak w opisanej wcześniej (patrz rys.2.1) symulacji z dyskretnymi cząstkami. Można zatem porównać stany stacjonarne osiągnięte w obu tych symulacjach. Oprócz tego porównania, celem niniejszej symulacji było również pokazanie zapostulowanego w rozdz.2.5.1 monotonicznego spadku produkcji entropii, mimo, iż jej składniki,  $\sigma_i$ , związane z poszczególnymi reagentami mogą zarówno maleć jak i rosnać w czasie. Powyższy wynik dotyczy wszystkich przeprowadzonych przeze mnie symulacji – w żadnej z nich nie zaobserwowałem wzrostu  $\sigma$  powyżej marginesu błędów numerycznych.

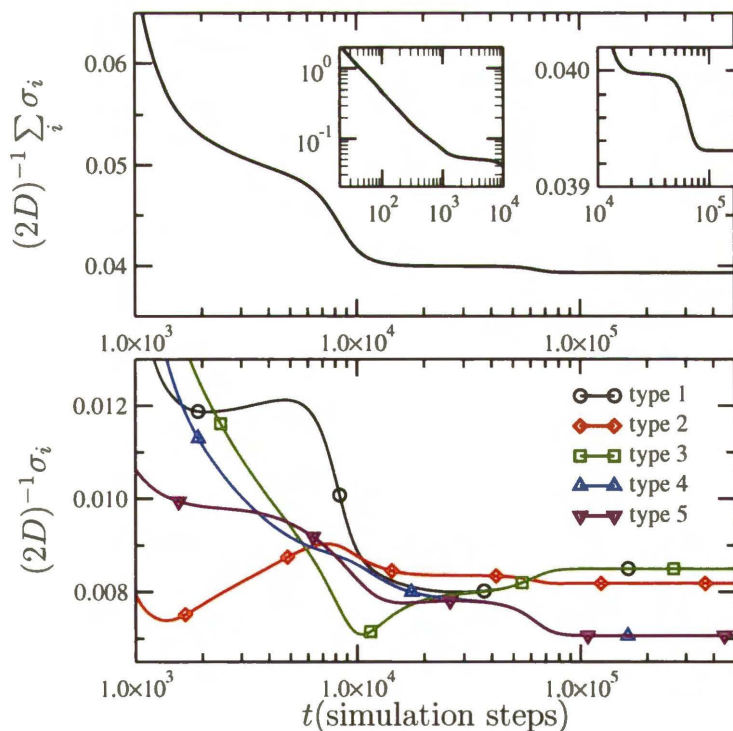
W symulowanym tu układzie rozmiary boków prostokąta wynosiły  $130 \times 100$ , zaś stan początkowy został spreparowany przypadkowo – dla każdego węzła (poza węzłami przypisanymi do brzegu zbiornika) wylosowany został numer składnika<sup>12</sup> oraz gęstość<sup>13</sup>, która następnie została dla każdego składnika z osobna unormowana do jedności. Rysunek 2.3 pokazuje chwilowe rozkłady gęstości reagentów dla wybranych czasów (wyrażonych w krokach symulacji i podanych nad rysunkami). Zgodnie z oczekiwaniami, otrzymany stan stacjonarny jest podobny do analogicznego stanu z rys.2.1. Teoretycznie, rozkłady te mogłyby się różnić za sprawą częściowego przenikania się domen dla cząstek dyskretnych, jednak nałożenie rysunku 2.1.D na obrócony o  $180^\circ$  i odpowiednio

<sup>12</sup>z rozkładem jednorodnym o wartościach całkowitych od 1 do 5

<sup>13</sup>z rozkładem jednorodnym o wartościach rzeczywistych od 0 do 1



Rysunek 2.3: Ewolucja pięciu reagentów w zbiorniku o bokach  $130 \times 100$  stałych sieci. Stan początkowy (tu nie pokazany) jest przypadkową mieszaniną reagentów. Cienkie linie oznaczają poziomicę stałej gęstości, zaś cyfry w maksimach gęstości – numery składników. Liczby nad rysunkami określają czas od początku symulacji. Rysunek F, jest już w pełni wykształconym stanem stacjonarnym. Zmiany produkcji entropii towarzyszące kolejnym pokazanym tu stanom pokazano na rys. 2.4, natomiast ewolucję podobnego układu dyskretnego - na rys. 2.1.



Rysunek 2.4: Całkowita produkcja entropii  $\sigma_{tot} = \sum_{i=1}^5 \sigma_i$  (u góry), oraz jej składniki,  $\sigma_i$  (poniżej) dla układu przedstawionego na rys.2.3. Lewa wstawka pokazuje gwałtowny spadek  $\sigma_{tot}$  na początku ewolucji, natomiast prawa – przejście przez „schodek”. Cyfry numerujące składniki odpowiadają oznaczeniom z rys. 2.3.

powiększony rysunek 2.3.F nie wykazało widocznych odstępstw w przebiegu interfejsu.

Rysunek 2.4 pokazuje wyznaczoną z symulacji ewolucję czasową produkcji entropii (górny wykres), oraz jej składowych,  $\sigma_i$ , związanych z poszczególnymi reagentami. Zgodnie z przewidywaniami, całkowita produkcja entropii maleje monotonicznie w czasie. Początkowo zanik ma charakter algebraiczny,  $1/t$ , co widać na lewej wstawce wykresu. W czasie od  $2 \times 10^4$  do  $4 \times 10^4$  spadek zostaje spowolniony, tworząc wyraźny schodek (pokazany w powiększeniu na prawej wstawce wykresu). Na rysunku 2.3 odpowiada to stanom pomiędzy konfiguracjami D i E. Przyczyną powstania schodka jest przejście przez sąsiedztwo niestabilnego stanu stacjonarnego, w którym cztery domeny znajdują się symetrycznie w narożach zbiornika, zaś piąta w umieszczonej centralnie „poduszce”. Za takim wytłumaczeniem przemawia podobieństwo takiego stanu do konfiguracji z rys. 2.3 D.

Dolna część rysunku 2.4 pokazuje wyraźnie, że pomimo monotonicznego spadku  $\sigma_{tot}$ , jej składowe,  $\sigma_i$ , mogą zarówno maleć jak i rosnać w czasie, co poniekąd dowodzi kolektywnego charakteru spadku produkcji entropii w układzie, jako wypadkowej kilku konkurujących ze sobą procesów.

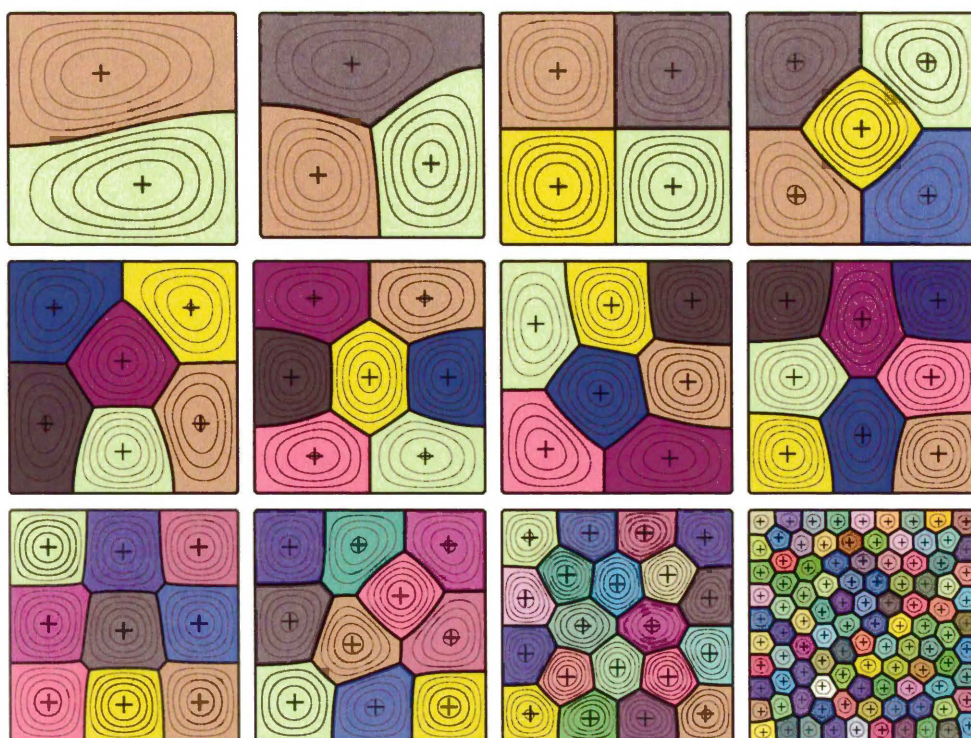
Ostatecznie,  $\sigma_{tot}$  zmierza do swojej minimalnej możliwej w tym układzie wartości, zaś konfiguracja dąży do stanu stacjonarnego, pokazanego na rysunku 2.3 F.

Stan ten, z dokładnością do permutacji typów i operacji symetrii, jest jedynym stabilnym stanem stacjonarnym, w związku z czym ewolucja układu będzie do niego dążyć niezależnie od konfiguracji początkowej.

W ogólności powyższy scenariusz nie musi być prawdziwy – w innych układach może istnieć wiele różnych stabilnych stanów stacjonarnych, co pokażę w następnych przykładach.

## 2.7.2 Stany stacjonarne wielu reagentów w kwadratowym zbiorniku

Rysunek 2.5 pokazuje rozkłady gęstości w stanach stacjonarnych dla  $n = 2 \dots 10$ , 20 i 100 reagentów. Część pokazanych stanów posiada alternatywy w postaci innych stabilnych stanów stacjonarnych, do których doprowadziłaby ewolucja rozpoczęta od innej konfiguracji początkowej. Przykładowo, obydwa stany stacjonarne pokazane w środkowej części rysunku odpowiadają tej samej liczbie składników  $n = 7$ . Różne stabilne stany stacjonarne tego samego układu można porównywać pod kątem charakterystycznej wartości całkowitej produkcji entropii, jednakże o prawdopodobieństwie osiągnięcia danego stanu stacjonarnego nie decyduje  $\sigma$ , lecz miara basenu przyciągania tego stanu. Wydaje



Rysunek 2.5: Przykłady stanów stacjonarnych  $n$  składników w zbiorniku kwadratowym z pochłaniającymi warunkami brzegowymi dla  $n = 2 \dots 10, 20$  i  $100$ . Dla  $n = 7$  pokazano dwa różne stany stacjonarne (pośrodku).

się, że mogą istnieć stany osiągnane „chętniej” pomimo wyższej wartości  $\sigma$ , i stany o niższej produkcji entropii i zarazem mniejszych basenach przyciągania. Jednakowoż, w przeprowadzonych symulacjach stany z niższą wartością  $\sigma$  były na ogół osiągnane częściej.

O ile w większości układów liczba istotnie różnych stabilnych stanów stacjonarnych jest skończona, o tyle mogą również istnieć układy, w których nieskończenie wiele różnych stanów stacjonarnych ma tę samą wartość  $\sigma$  – odpowiada to równowadze obojętnej (stany te nie są bowiem ani stabilne, ani niestabilne ze względu na propagację infinitezmalnych zaburzeń). Przykładem takiej degeneracji jest kwadratowy zbiornik zawierający dwa reagenty. Rozdzielający je interfejs może przechodzić przez środek kwadratu pod dowolnym kątem – konfiguracja zamieszczona w lewym, górnym rogu rys.2.5 jest zatem tylko jedną z nieskończenie wielu możliwości. Wydaje się, że zdegenerowany jest również podział kwadratu pomiędzy 3 reagenty (rys.2.5, drugi od lewej u góry), w którym interfejs może przechodzić przez dowolny wybrany punkt brzegu. W przypadku trzech reagentów degeneracja ta jest głęboko nieoczywista, o ile w ogóle ma miejsce – w granicach błędów symulacji nie sposób stwierdzić, czy jest to faktyczna degeneracja, czy tylko bardzo płytkie i szerokie minimum jednego ze stanów. Natomiast w przypadku  $n = 2$  degeneracja jest faktem wynikającym nie tylko z symulacji komputerowych, ale również

popartym dowodem analitycznym.

Rozważmy mianowicie obszar spójny  $\mathcal{D}$  i rzeczywiste, ciągle pole skalarne  $\phi(\mathbf{r})$  spełniające własność:  $\phi(\mathbf{r})=0 \forall \mathbf{r}_0 \in \partial\mathcal{D}$ . Przyjmijmy, że  $\phi(\mathbf{r})$  posiada wewnątrz  $\mathcal{D}$  zarówno obszary o wartościach ujemnych, jak i dodatnich. Linie zerowe  $\phi$  dzielą zatem  $\mathcal{D}$  na odrębne podobszary  $\mathcal{D}_i$ . Zdefiniujemy teraz funkcję  $\Theta_i[\phi, \mathbf{r}]$ , określającą przynależność punktu  $\mathbf{r}$  do podobszaru  $\mathcal{D}_i$ , a zatem:

$$\Theta_i[\phi, \mathbf{r}] = \begin{cases} 1 & \text{gdy } \mathbf{r} \in \mathcal{D}_i \\ 0 & \text{w przeciwnym wypadku} \end{cases} \quad (2.14)$$

Łatwo sprawdzić, że dla dwóch reagentów tworzących stan stacjonarny w kwadracie o boku  $A$ , stacjonarne gęstości  $p_1$  i  $p_2$  mogą być przy pomocy powyższej funkcji skokowej zapisane w postaci:

$$p_i = \Theta_i[\psi, \mathbf{r}]|\psi(\mathbf{r})| \quad (2.15)$$

gdzie:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \sin \frac{2\pi x}{A} \sin \frac{\pi y}{A} + c_2 \sin \frac{\pi x}{A} \sin \frac{2\pi y}{A} \quad (2.16)$$

zaś  $c_1$  i  $c_2$  są odpowiednio dobranymi liczbami rzeczywistymi. Funkcja  $\psi(\mathbf{r})$  jest drugą funkcją własną laplasjanu dla kwadratu, związaną ze zdegenerowanymi wartościami własnymi  $\lambda_{1,2} = \lambda_{2,1} = -5\pi^2/A^2$ , a zatem utworzone z jej użyciem funkcje  $p_1(\mathbf{r})$  i  $p_2(\mathbf{r})$  są podstawowymi funkcjami własnymi laplasjanu dla domen  $\mathcal{D}_1$  i  $\mathcal{D}_2$  będących odpowiednio obszarami ujemności i dodatniości  $\psi(\mathbf{r})$ . Związana z funkcjami  $p_1$  i  $p_2$  wartość własna pozostaje równa  $-5\pi^2/A^2$ .

Ponieważ różnym kombinacjom stałych  $c_1$  i  $c_2$  odpowiadają różne komplety funkcji własnych  $p_1$  i  $p_2$ , a przy tym – zgodnie z równ.2.13 – wartość produkcji entropii pozostaje stała i równa  $\sigma_{\text{tot}} = -4D\lambda_{2,1} = 20D\pi^2/A^2$ , badane stany są w istocie stacjonarne i zarazem zdegenerowane.

Dla  $n = 3$  analogicznego wywodu zastosować nie sposób, zaś problem analitycznego zbadania ewentualnej degeneracji byłby dużym wyzwaniem dla matematyków.

Dla  $n > 3$  tego rodzaju degeneracje najprawdopodobniej już nie istnieją; liczba istotnie różnych stabilnych stanów stacjonarnych pozostaje zatem skończona, aczkolwiek dosyć szybko rośnie ze wzrostem  $n$ .

Poza stabilnymi stanami stacjonarnymi istnieje również nieskończony zbiór stanów, które wprawdzie są stacjonarne, lecz nie są stabilne. Teoretycznie, układ mógłby pozostać w takim stanie dowolnie długo, jednak minimalne zaburzenie (spowodowane numeryczną niedokładnością obliczeń, a poza symulacjami - dowolną fluktuacją gęstości) powiększałoby się wykładniczo, prowadząc do szybkiego rozpadu takiego stanu.

W świetle powyższej uwagi, wszystkie przedstawione na rys.2.5 stany stacjonarne dla  $n > 3$  są stabilne, a ponadto cechują się odpowiednio dużymi basenami przyciągania – każdy z nich (za wyjątkiem  $n = 100$ ) został otrzymany w co najmniej trzech spośród dziesięciu niezależnie przeprowadzonych symulacji<sup>14</sup>.

Obserwując stany o największych liczbach reagentów można wyciągnąć interesujące wnioski dotyczące preferowanego kształtu domen – problem ten zostanie szczegółowo omówiony w rozdziale 3.

### 2.7.3 Stan stacjonarny trzech reagentów w zbiorniku prostokątnym

Tematem niniejszego rozdziału są stany stacjonarne układu trzech reagentów w zbiorniku prostokątnym. W szczególności, badana będzie zależność stabilności obserwowanych stanów stacjonarnych od stosunku boków prostokąta,  $s = N_y/N_x$ .

Używana dotychczas postać produkcji entropii,  $\sigma$ , była zależna od stałej dyfuzji, a ponadto zmieniała się przy przeskalowaniu rozmiarów układu. Utrudniało to porównywanie wyników obliczeń przeprowadzanych przy różnej wartości  $D$  oraz dla różnych rozmiarów siatek. Wygodniej byłoby się posługiwać odpowiednio przeskalowaną postacią tego funkcjonału, nie zależącą od powyższych czynników. W związku z tym wprowadzamy *standardową produkcję entropii*,  $\tilde{\sigma}$ , o definicji następującej:

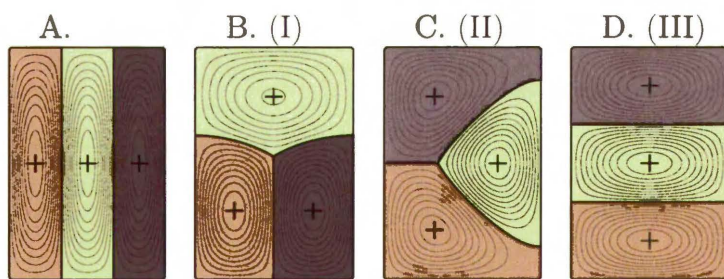
$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{2D} \frac{N_x N_y}{n^2} \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (2.17)$$

Powyzsza wielkość nie zmienia się przy jednoczesnym przeskalowaniu obydwu boków prostokąta  $N_y$ ,  $N_x$ , natomiast zależy od ich stosunku  $s$ .

Wszystkie stabilne stany stacjonarne zaobserwowane w badanym układzie dla  $s \neq 1$  cechuje symetria, ze względu na którą możemy je podzielić na trzy kategorie:

I konfiguracja posiadająca jeden wierzchołek potrójny i jedną oś symetrii, prostopadłą do krótszego boku prostokąta

<sup>14</sup>różniących się każdorazowo ziarnem generatora pseudolosowego używanego do tworzenia konfiguracji początkowej



Rysunek 2.6: Klasyfikacja stanów stacjonarnych trzech reagentów w zbiorniku prostokątnym ze względu na symetrię i orientację względem dłuższego boku prostokąta. Dla określonego stosunku boków stabilny jest na ogół tylko jeden z pokazanych typów. Tutaj stosunek boków wynosi 1.5, stabilny jest stan typu I (rys. B) oraz – z odpowiednio mniejszym basenem przyciągania – stan typu II (rys. C), natomiast stan III z rys. D jest niestabilny. Wygenerowanie stanów z rys. A i D było możliwe dzięki wymuszeniu określonej symetrii warunków początkowych.

II podobnie jak I, jednak z osią symetrii prostopadłą do dłuższego boku prostokąta

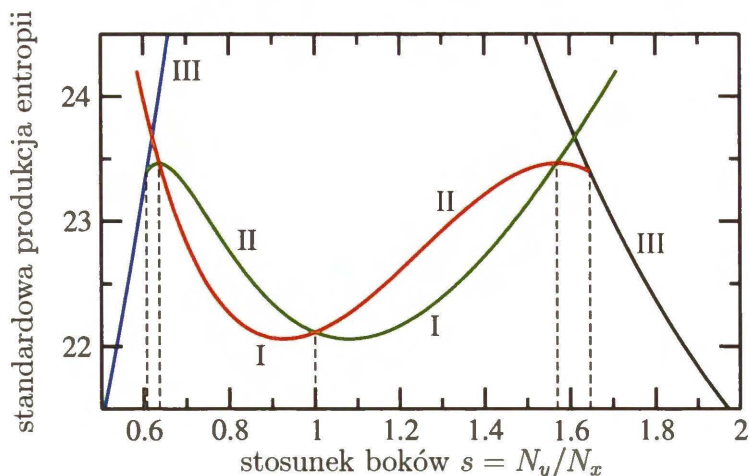
III konfiguracja nie posiadająca wierzchołków, złożona z trzech jednakowych pasów o środkach położonych na dłuższej osi symetrii prostokąta

Rysunek 2.6 B, C, i D pokazuje powyższe konfiguracje dla  $s = 3/2$ . Przy tej konkretnej wartości stosunku boków, stany stacjonarne I i II są stabilne (aczkolwiek stan I ma w przestrzeni wszystkich możliwych stanów układu znacznie większy basen przyciągania, w związku z czym zastosowanie przypadkowych warunków początkowych na ogół prowadzi do stanu I), natomiast stan III jest niestabilny.

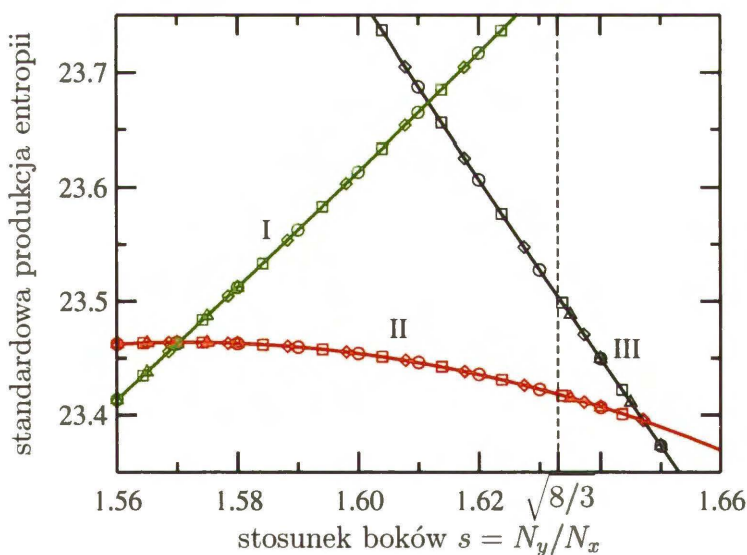
Stan pokazany na rys. 2.6 A (konfiguracja z trzema pasami równoległymi do dłuższego boku prostokąta) nie jest stabilny przy żadnej wartości  $s$ , w związku z czym został pominięty w powyższej klasyfikacji<sup>15</sup>.

Wykresy z rysunków 2.7 oraz ich fragment powiększony na rys. 2.8, pokazują zależności  $\tilde{\sigma}(s)$  dla stanów typu I, II, i III. Ze względu na liczne analogie, można je nazwać „diagramami fazowymi” przejść konfiguracyjnych pomiędzy różnymi stanami stacjonarnymi – odpowiednikami „faz”. Stan, który przy danej wartości  $s$  ma najniższą wartość produkcji entropii, jest z pewnością stabilny, natomiast stany o wyższych wartościach  $\tilde{\sigma}$

<sup>15</sup>Stan ten został pokazany jedynie ze względu na podobieństwo do stanu III – poza tym niczym się on nie różni od dowolnego spośród istniejących nieskończenie wielu niestabilnych stanów stacjonarnych, w tym również takich, które nie mają określonej symetrii, bądź posiadają niespójne nośniki reagentów (gdy reagenty tworzą więcej niż jedną domenę). Ponieważ minimalne zaburzenie takich stanów prowadzi do szybkiego ich rozpadu, można je uznać za artefakty modelu pola ciągłego. W przypadku dyskretnych cząstek stan niestabilny nie byłby stanem stacjonarnym za sprawą wszechobecnych fluktuacji.



Rysunek 2.7: Standardowa produkcja entropii  $\tilde{\sigma} = (2D)^{-1}N_xN_y n^{-2} \sum \sigma_i$  różnych stanów stacjonarnych dla trzech reagentów jako funkcja stosunku boków  $s = N_y/N_x$  prostokątnego zbiornika. Oznaczenia I, II i III identyfikują typ stanu stacjonarnego (patrz opis w rozdz. 2.7.3 oraz rys. 2.6). Wokół punktu  $s = 1$ , krzywe I i II stają się swoimi wzajemnymi przedłużeniami. Ogólnie, wszystkie prezentowane krzywe wyglądałyby identycznie po odwróceniu osi  $s$  transformacją  $s \mapsto 1/s$ . Postać analityczna zależności  $\tilde{\sigma}(s)$  znana jest jedynie dla krzywej III:  $\tilde{\sigma} = \pi^2(3/s + s/3)$  dla  $s \geq 1$  oraz  $\tilde{\sigma} = \pi^2[3s + 1/(3s)]$  dla  $s \leq 1$ .



Rysunek 2.8: Powiększony fragment rysunku 2.7 pokazujący obszar przejściowy pomiędzy konfiguracjami I, II i III dla  $s > 1$ . W przedziale  $s = 1.570 \dots 1.647$ , optymalny jest stan II (z symulacji wiadomo, że ma on również największy basen przyciągania). Poniżej tego przedziału, minimalna wartość produkcji entropii jest osiągnięta w stanie I, zaś powyżej - w stanie III (jest on zarazem jedynym stabilnym stanem stacjonarnym powyżej  $s = 1.647$ ). Obszary stabilności konfiguracji I, II i III częściowo się przekrywają. Przykładowo, dolną granicą stabilności stanu III jest oznaczona linia przerywana wartość  $s_{IIImin} = \sqrt{8/3}$  (patrz rozdz. 2.7.4), leżąca w obszarze stabilności konfiguracji II.



mogą być stabilne tylko wówczas, gdy  $\tilde{\sigma}$  ma w nich lokalne minima – z samego przebiegu przedstawionych krzywych nie sposób tego wywnioskować. Bywa, że nawet symulacje komputerowe nie pozwalają na zbadanie stabilności danego stanu, a to dlatego, że bez znajomości analitycznej formuły nie da się takiego stanu wygenerować<sup>16</sup>. Na ogół jest to możliwe dzięki użyciu specyficznych warunków początkowych, o symetrii takiej samej, jak symetria stanu, do którego usiłujemy doprowadzić. Przykładowo, wygenerowanie niestabilnych stanów z rys. 2.6 A i D było możliwe dzięki umiejscowieniu wszystkich cząstek w odpowiednich punktach leżących na symetralnej prostokąta. Błędy numeryczne symulacji są na tyle małe, że spowodowane nimi złamanie symetrii może nastąpić dopiero po długim czasie symulacji, znacznie dłuższym, niż czas osiągnięcia niestabilnego stanu stacjonarnego.

Za sprawą przeprowadzonych rozważań analitycznych (patrz rozdz. 2.7.4), możliwe było teoretyczne wyznaczenie dolnej granicy stabilności konfiguracji III, oznaczonej na rys. 2.8 pionową linią przerywaną. Jak widać, leży ona poniżej górnej granicy stabilności konfiguracji II, będącej zarazem górną granicą istnienia tej ostatniej<sup>17</sup>. Przedłużenie krzywej II powyżej przecięcia z III było możliwe jedynie dzięki dofitowaniu wielomianu do punktów związanych z niższymi wartościami  $s$  – nie odpowiada ono żadnemu, nawet niestabilnemu stanowi stacjonarnemu układu.

#### 2.7.4 Stabilność pasów w zbiorniku prostokątnym

Dla dowolnej liczby składników  $n$ , umieszczonych w zbiorniku prostokątnym, jednym z możliwych stanów stacjonarnych jest układ  $n$  równoległych pasów – w przypadku  $n = 3$  jest to dyskutowany wcześniej stan z rys. 2.6 D. Jest oczywiste, że dla stosunku boków prostokąta przekraczającego pewną wartość graniczną, stan tego typu będzie zawsze stabilny. Celem niniejszego rozdziału jest wyznaczenie tej granicy stabilności w zależności od  $n$ , a zatem ustalenie, przy jakim stosunku  $N_x/N_y > 1$  konfiguracja złożona z  $n$  pasów staje się niestabilna.

Na początek zauważmy, że po zmianie znaku gęstości co drugiego paska, otrzymany

---

<sup>16</sup>aby tego dokonać, musielibyśmy trafić z warunkami początkowymi w punkt należący do ewentualnie istniejącego basenu przyciągania tego stanu, jeśli jednak ów basen jest niewielki, to odgadnięcie właściwej konfiguracji początkowej może wymagać bardzo wielu prób

<sup>17</sup>Przecięcie krzywych II i III odpowiada sytuacji, w której rozgałęzienie interfejsów dochodzi do brzegu prostokąta. Przy wyższych wartościach  $s$  nie istnieją już żadne, nawet niestabilne stany stacjonarne zawierające dokładnie jeden wierzchołek potrójny, zaś rozpoczęcie ewolucji od stanu, którego symetria jest zgodna z typem II, prowadzi zawsze do stanu III.

wspólny rozkład staje się równy pewnej funkcji własnej laplasjanu z warunkami Dirichleta zadanymi na całym prostokącie. Funkcją tą jest:

$$\psi_{n,1}(\mathbf{r}) = \frac{4N_x N_y}{n\pi^2} \sin \frac{n\pi x}{N_x} \sin \frac{\pi y}{N_y} \quad (2.18)$$

Gęstość  $p_i(\mathbf{r})$ , gdzie  $i = 1 \dots n$ , można zapisać z wykorzystaniem wprowadzonej w równaniu 2.14 funkcji skokowej:

$$p_i = \Theta_i[\psi_{n,1}, \mathbf{r}] |\psi_{n,1}(\mathbf{r})| \quad (2.19)$$

Małe zaburzenie stanu paskowego można uzyskać zastępując  $\psi_{n,1}$  zmodyfikowaną funkcją  $\psi = \psi_{n,1} + \chi$ . przy czym funkcja zaburzająca  $\chi(\mathbf{r})$  nie może być wybrana dowolnie — muszą być bowiem spełnione warunki normalizacji każdego z  $n$  rozkładów:

$$\int_0^{N_y} \int_0^{N_x} \Theta_i[\psi, x, y] |\psi(x, y)| dx dy = 1 \quad (2.20)$$

Funkcja skokowa  $\Theta_i$  gwarantuje, że całkowanie przebiega po obszarze stałego znaku  $\psi$  — obszar ten jest równocześnie domeną zajęta przez regent o indeksie  $i$ .

Załóżmy, że zaburzenie  $\chi(\mathbf{r})$  można przedstawić w formie kombinacji liniowej innych funkcji własnych laplasjanu dla prostokąta stanowiącego zbiornik. Z postaci funkcjonału  $\sigma_{\text{tot}}[\psi_{n,1} + \chi]$  możemy wywnioskować, że aby uzyskać możliwie małe wartości  $\sigma_{\text{tot}}$ , zaburzenie  $\chi$  powinno zawierać jedynie funkcje własne związane z jak najniższymi (co do modułu) wartościami własnymi. Skądinąd, musimy pamiętać o spełnieniu zawartych w równ. 2.20 warunków normalizacji. Najniższą funkcją własną (inną niż samo  $\psi_{n,1}$ ) w pojedynkę spełniającą oba te wymagania, jest funkcja  $\psi_{1,2}$ , zdefiniowana następująco:

$$\psi_{1,2}(\mathbf{r}) = \frac{2N_x N_y}{\pi^2} \sin \frac{\pi x}{N_x} \sin \frac{2\pi y}{N_y} \quad (2.21)$$

Dla małych wartości parametru  $c$  (pozwalającego kontrolować amplitudę zaburzenia) funkcja zaburzona dana jest rozwinięciem:

$$\psi = \psi_{n,1} + c\psi_{1,2} + \dots \quad (2.22)$$

przy czym trzykropkiem oznaczono pozostałe wyrazy rozwinięcia, konieczne by w sposób dokładny zagwarantować spełnienie warunków normalizacji. Gdy  $c$  jest dostatecznie małe, wyrazy te można zaniedbać, gdyż wprowadzony przez to błąd normalizacji jest rzędu  $o(c^2)$ .

Początkowe wyrazy rozwinięcia (względem kolejnych potęg  $c$ ) produkcji entropii dla stanu zaburzonego mają postać:

$$\sigma_{\text{tot}} \approx -2D \left[ \lambda_{n,1} + c^2(\lambda_{1,2} - \lambda_{n,1}) \right] \quad (2.23)$$

Jeżeli wcześniejsze założenie o scenariuszu rozpadu stanu paskowego są prawdziwe (ściślej – jeśli rozważana powyżej droga rozpadu przebiega zgodnie z kierunkiem najszybszego spadku  $\sigma_{\text{tot}}$ ), to stan paskowy przestaje być stabilny wówczas, gdy  $\lambda_{1,2} > \lambda_{n,1}$ .

Podstawiając  $\lambda_{i,j} = -\pi^2(i^2/N_x^2 + j^2/N_y^2)$  otrzymujemy następujące kryterium stabilności stanu paskowego:

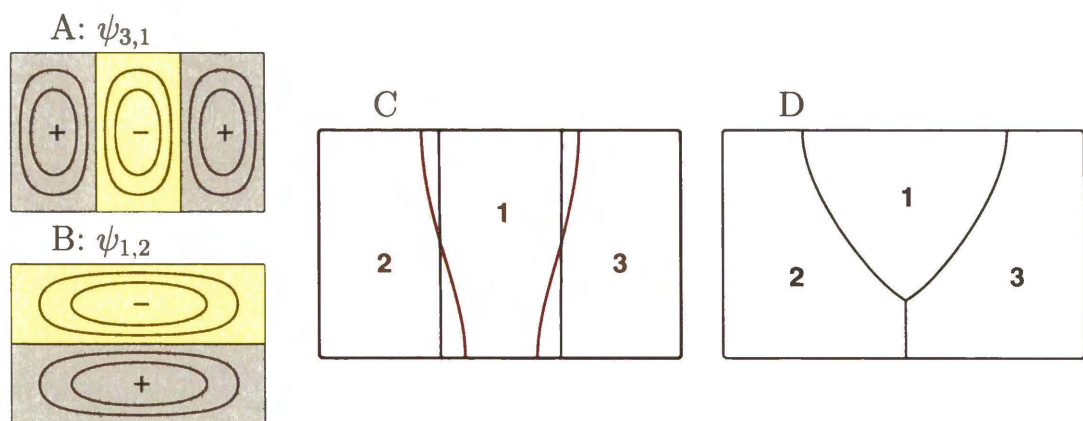
$$\frac{N_x}{N_y} > \sqrt{\frac{n^2 - 1}{3}} \quad (2.24)$$

Dla  $n = 3$  krytyczny stosunek boków jest równy  $\sqrt{8/3} \approx 1.633$  – wartość ta została zaznaczona linią przerywaną na rys. 2.8, a także potwierdzona wykonanymi symulacjami.

Ilustrację rozpadu niestabilnego stanu paskowego dla  $n = 3$  zawiera rys. 2.9. Stosunek długości boków ma tu wartość  $N_x/N_y = 1.6$ , a zatem nieznacznie poniżej granicy stabilności. Rysunki 2.9 A i B symbolizują funkcje  $\psi_{n,1}$  oraz  $\psi_{1,2}$  użyte w teoretycznej rekonstrukcji rozpadu (patrz równ. 2.22), natomiast rysunek C składa się z nałożonych na siebie obrazów linii brzegowych na początku symulacji (przebiegające pionowo linie proste), oraz w wybranej chwili podczas rozpadu (linie zakrzywione). Ostatecznym wynikiem rozpadu jest osiągnięcie stabilnego stanu stacjonarnego o liniach brzegowych pokazanych na rysunku D. Zgodnie z klasyfikacją wprowadzoną w rozdz. 2.7.3, jest to konfiguracja typu II.

Stan początkowy dla omawianej symulacji został spreparowany poprzez dodanie do gęstości wygenerowanego wcześniej układu pasków losowego szumu o amplitudzie nie przekraczającej  $10^{-4}$  gęstości w maksimum rozkładu. Szum ten uległ bardzo szybkiej relaksacji, po czym przez długi czas linie brzegowe wydawały się pozostawać nieruchome, jednak ostatecznie zaczęły się deformować, przechodząc w pewnej chwili przez konfigurację oznaczoną na rys. 2.9 C dwoma krzywymi. Krzywe te pokrywają się (z błędem nie większym od użytej na tym rysunku grubości linii) z przebiegiem linii zerowych funkcji  $\psi = \psi_{3,1} + c\psi_{1,2}$  dla znalezionej „metodą prób i błędów” wartości  $c \approx 0.305$ . Notabene, we wcześniejszych etapach rozwoju zaburzenia błąd ten mógł być dowolnie mały (o czym się przekonałem stosując opisaną w rozdz. 5.7.1 metodę interpolacji międzywęzłowej), jednak dla czytelności rysunku wybrałem chwilę, w której wielkość zaburzenia była już na tyle duża, że oprócz wiodącego członu proporcjonalnego w równ. 2.22 do  $c$ , niebagatelne znaczenie mogła mieć również oznaczona trzykropkiem reszta.

O prawdziwości przyjętego scenariusza rozpadu, oraz wynikającej z niego granicy stabilności stanu paskowego (równ. 2.24) świadczą również inne symulacje, które przeprowadziłem w zakresie  $n = 3 \dots 20$ , dla  $N_y = 100$  i  $N_x = 100 \dots 1154$ . Za każdym razem, gdy badany stosunek boków prostokąta był poniżej teoretycznej granicy stabil-



Rysunek 2.9: Analiza mechanizmu rozpadu niestabilnego stanu paskowego 3 reagentów. Rysunek C pokazuje linie brzegowe domen na początku procesu (gdy zaburzenie jest jeszcze zbyt małe, by powodować ich widoczne zakrzywienie), oraz te same linie w pośredniej fazie rozpadu, prowadzącego do osiągnięcia nowego, stabilnego stanu stacjonarnego z rysunku D. Rysunki A i B pokazują funkcje własne laplasjanu  $\psi_{3,1}$  i  $\psi_{1,2}$ , których ewoluująca superpozycja  $|\psi_{3,1} + c(t)\psi_{1,2}|$  przybliża rozkłady reagentów na początkowym etapie rozpadu.

ności, stan ten rozpadał się pod wpływem asymetrycznego zaburzenia – i na odwrót.

Interesującą konsekwencją równ.2.24 jest nieliniowa zależność krytycznego stosunku  $N_x/N_y$  od  $n$ . Może się zatem zdarzyć, że układ złożony z  $n$  pasków będzie dla pewnych rozmiarów zbiornika stabilny, ale dobudowanie kolejnego identycznego paska (połączone z odpowiednim wzrostem  $N_x$ , tak, by szerokość i wysokość pasków nie uległy zmianie) tę stabilność zniweczy. Maksymalny stosunek boków pojedynczego paska, przy której układ zawierający  $n$  takich pasków będzie stabilny, wynosi  $\sqrt{3}/\sqrt{1-1/n^2}$  i zmienia się od 2 dla  $n = 2$  do  $\sqrt{3}$  dla  $n \rightarrow \infty$ .

Inną interesującą obserwacją wynikającą z przeprowadzonych symulacji jest współistnienie – podobnie jak w przypadku dyskutowanym w rozdz.2.7.3 – innych stabilnych stanów stacjonarnych ze stabilnym stanem paskowym w pobliżu jego granicy niestabilności. Alternatywne stany stabilne mogą być korzystniejsze pod względem wartości  $\sigma_{tot}$ , lecz wszystkie ciągłe drogi przejścia do tych stanów od stanu paskowego wymagałyby pokonania bariery chwilowego wzrostu  $\sigma_{tot}$ .

## 2.8 Znaczenie fluktuacji

Używany w większości przedstawianych tu symulacji model ciągły odpowiadający granicy pełnej separacji (rozdz. 2.6, szczegóły implementacji w rozdz.5.5) jest ściśle deterministyczny i nie uwzględnia fluktuacji gęstości cząstek, a tym bardziej ich korelacji. Podczas

seminarium, jakie wygłosiłem na temat swoich badań na wydziale fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, słuchacze podnosili ten problem wielokrotnie, zaś moją odpowiedź, iż są one nieistotne, przyjmowano z niedowierzaniem. Uświadomiłem sobie wówczas jak wielkie różnice dotyczące znaczenia tych fluktuacji dzielą badane przeze mnie zagadnienia od większości pozornie podobnych problemów, z jakimi mają do czynienia fizycy. W przypadku większości struktur komórkowych, a w szczególności pian, interfejs oddzielający sąsiednie komórki jest czymś fizycznym, żeby nie powiedzieć – namacalnym. Wnętrze pęcherzyków piany jest natomiast puste lub wypełnione gazem, którego jedyną istotną funkcją jest ustalenie objętości, względnie ciśnienia po obu stronach interfejsu. Natomiast w przypadku niniejszej rozprawy jest odwrotnie – fizyczne jest wnętrze domen, zaś interfejs jest obszarem, w którym gęstości wszystkich reagentów są bliskie zeru. W związku z tym przebieg interfejsu wytworzonego w układzie ze skończoną ilością cząstek jest z jednej strony bardzo podatny na fluktuacje (można zaryzykować stwierdzenie, iż wobec gęstości dążącej do zera interfejs składa się wyłącznie z korelacji fluktuacji pomiędzy sąsiednimi reagentami), z drugiej zaś strony informacja o kształtach domen nie jest zawarta w interfejsie, lecz w pełnych rozkładach gęstości, a zatem przede wszystkim we wnętrzach domen, gdzie korelacje fluktuacji nie mają żadnego znaczenia (zakładamy, że cząstki tego samego typu nie oddziałują ze sobą). W przypadku piany lub struktur utworzonych na granicy faz, fluktuacje interfejsu mogą prowadzić do jego istotnych przeobrażeń – na przykład łączenia się pęcherzyków, bądź też powstawania lub anihilacji defektów topologicznych. Narożniki (a w przypadku trzech wymiarów – krawędzie) są tam miejscem przyłożenia sił powodujących ewolucję całego układu. Natomiast w przypadku badanego przeze mnie układu, topologia interfejsu jest bez znaczenia – może się ona wielokrotnie i w sposób bardzo gwałtowny zmieniać podczas powolnej, ciągłej i „spokojnej” ewolucji układu. Dynamika interfejsu pełni tu bowiem rolę wtórną w stosunku do ruchu samych domen, a zatem ewolucji położenia ich środków ciężkości i pozostałych momentów rozkładu, wśród których największe znaczenie mają momenty najniższe. W praktyce oznacza to, że ewentualne zaokrąglenie brzegów domen, w tym wygładzenie ich narożników, nieomal nie zmienia wartości produkcji entropii.

Prócz wpływu na lokalne własności interfejsu, fluktuacje wynikające ze skończonej ilości cząstek mogą się również przekładać na chwilowe niespełnienie zasad zachowania bądź też praw wzrostu lub spadku, które byłyby ściśle spełnione w przypadku ciągłym. W tym aspekcie, fluktuacje mają dla omawianych procesów znaczenie takie samo, jak w przypadku termodynamiki i fizyki statystycznej. Wiadomo na przykład, że w układzie

termodynamicznym zawierającym skończoną liczbę cząstek twierdzenie  $H$  – Boltzmannna może chwilowo nie obowiązywać, jednakże prawdopodobieństwo zaobserwowania chwilowego spadku entropii jest w procesie nieodwracalnym odpowiednio mniejsze, niż prawdopodobieństwo takiego samego jej wzrostu. Całokształt tych zagadnień w małym otoczeniu stanu równowagi opisują odpowiednie twierdzenia fluktuacyjno–dyssypacyjne[1].

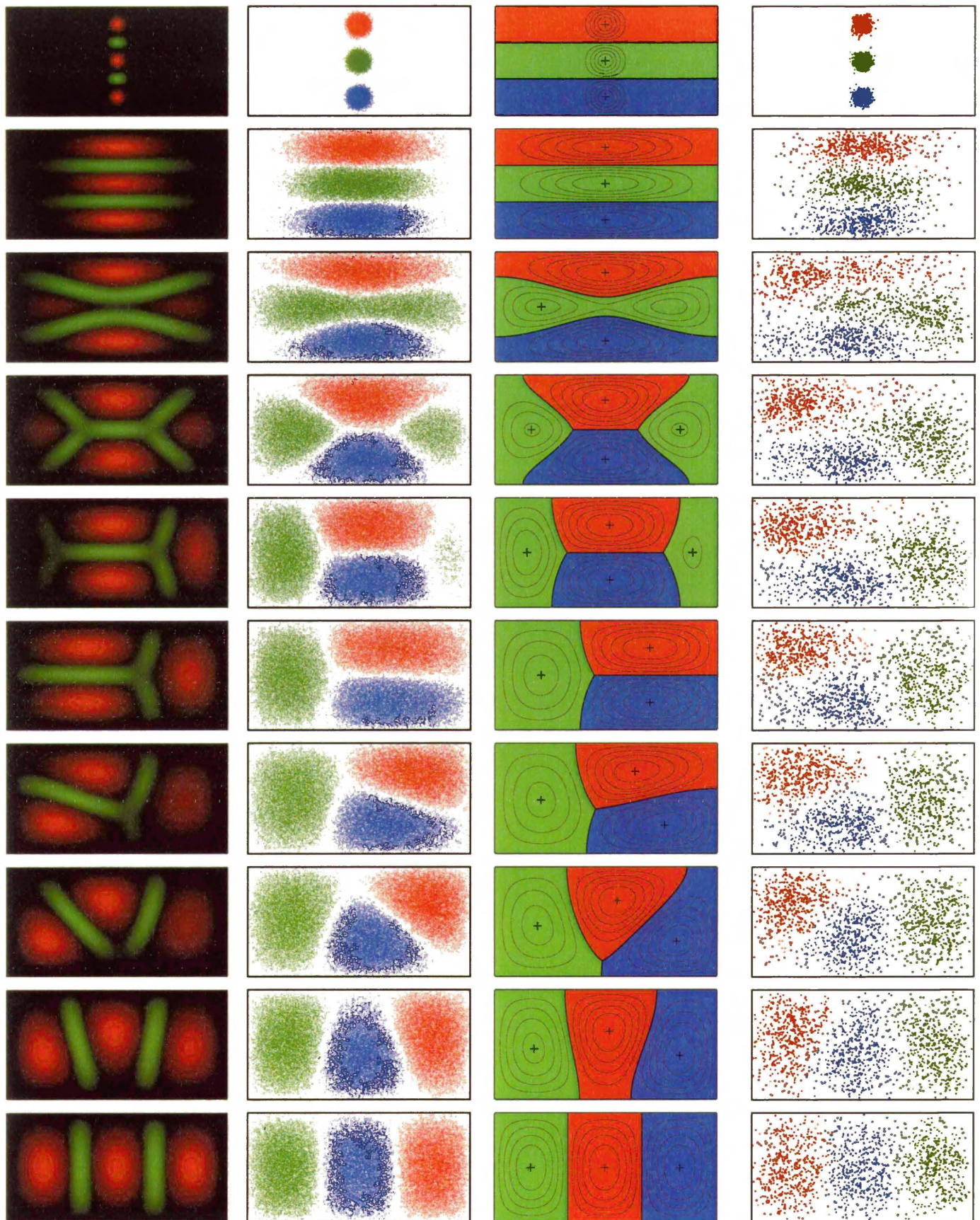
Analogicznie, w badanych przeze mnie procesach, fluktuacje towarzyszące skończonej liczbie cząstek mogą spowodować chwilowe odwrócenie kierunku zmian produkcji entropii, a zatem jej nieznaczny wzrost. Spodziewam się jednak, że prawdopodobieństwo obserwacji jakichkolwiek efektów takich „anomalii” – na przykład pokonania bariery (nawet bardzo płytkiej) dzielącej dwa różne stabilne stany stacjonarne, musi być znikome, o ile tylko liczba cząstek jest odpowiednio duża (na przykład – porównywalna z rzeczywistymi układami chemicznymi).

Jedyną sytuacją, w której fluktuacje mogą istotnie zmieniać ewolucję układu, jest pokonywanie punktów siodłowych, lub innych miejsc w których nachylenie lokalnej drogi najszybszego spadku  $\sigma$  jest bardzo małe. Wówczas losowe zmiany konfiguracji wywołane fluktuacjami mogą znacznie skrócić średni czas potrzebny na opuszczenie punktu siodłowego, lub pozwolić na pokonanie wypłaszczonego fragmentu lokalnego pejzażu  $\sigma$  szybciej, niż pod wpływem samego tylko deterministycznego dryftu. Za sprawą fluktuacji, możliwe jest pojawienie się w układzie nieobecnego wcześniej zaburzenia, którego wykładnik wzrostu okaże się dodatni. Narastając, zaburzenie to może w efekcie istotnie zmienić drogę ewolucji, w szczególności spowodować dojście do innego stanu stacjonarnego niż ten, który zostałby osiągnięty bez zaburzenia. Jest to możliwe jedynie wówczas, gdy wychodząca ze stanu początkowego droga najszybszego spadku  $\sigma$  prowadzi wzdłuż obszaru granicznego pomiędzy basenami przyciągania dwóch różnych stanów stacjonarnych<sup>18</sup>.

Dla potwierdzenia powyższych słów, a także w celu przetestowania różnych modeli symulacji na układzie o możliwie skomplikowanym przebiegu ewolucji, wykonałem symulacje, dla których stanem początkowym były trzy punktowe skupiska cząstek rozmieszczone wzdłuż krótszej symetralnej prostokąta o stosunku boków 1 : 2, znajdujące się odpowiednio w 1/6, 3/6 i 5/6 jej długości. Rysunek 2.10 ilustruje kolejne etapy rozwoju takiej konfiguracji początkowej, otrzymane w wyniku symulacji prowadzonej trzema różnymi metodami.

---

<sup>18</sup>bardziej obrazowo: gdy deterministyczna droga prowadzi wzdłuż opadającego grzbietu (grani), zaś w wyniku fluktuacji można wpaść w przepaść zarówno po lewej jak i po prawej stronie szlaku



Rysunek 2.10: Równoważność modelu ciągłego o skończonej reaktywności (kolumna 1), dyskretnego (kolumna 2 dla dużej, 4 dla małej ilości cząstek), oraz ciągłego w granicy pełnej separacji (kolumna 3). W przypadku małej ilości cząstek fluktuacje zmieniają drogę ewolucji (kolumna 4). Nie zachowano odpowiedniości skal czasowych pomiędzy kolumnami.

Kolumna pierwsza (od lewej) przedstawia ewolucję układu w modelu pola ciągłego ze skończoną wartością stałej anihilacji  $\kappa$  (równ. 2.4, opis algorytmu w rozdz. 5.4). Gęstość reagentów oznaczono kolorem czerwonym (natężenie czerwieni proporcjonalne do gęstości), natomiast obszary współlistnienia – kolorem zielonym (natężenie składowej zielonej proporcjonalne do sumy iloczynów gęstości  $p_1p_2 + p_1p_3 + p_2p_3$ ). Stała anihilacji miała umiarkowanie dużą wartość, tak, by zapewnić połówkowe szerokości interfejsu mniejsze niż 1/10 długości prostokąta.

Kolumna druga przedstawia symulację modelu dyskretnego (algorytm opisany w rozdz. 5.1) zawierającego łącznie 45000 cząstek (po 15000 na każdy reagent). Symulacja była prowadzona na siatce o rozmiarach  $800 \times 400$  węzłów.

Kolumna trzecia zawiera wyniki symulacji przeprowadzonej dla modelu ciągłego w granicy nieskończonej separacji, a zatem tego samego, którego użyłem we wszystkich symulacjach opisanych w rozdz. 2.7.

Kolumna czwarta to ponownie wyniki z modelu dyskretnego, ale – w odróżnieniu od kolumny drugiej, zawierającego jedynie po 500 cząstek na każdy reagent (przy tym samym rozmiarze siatki).

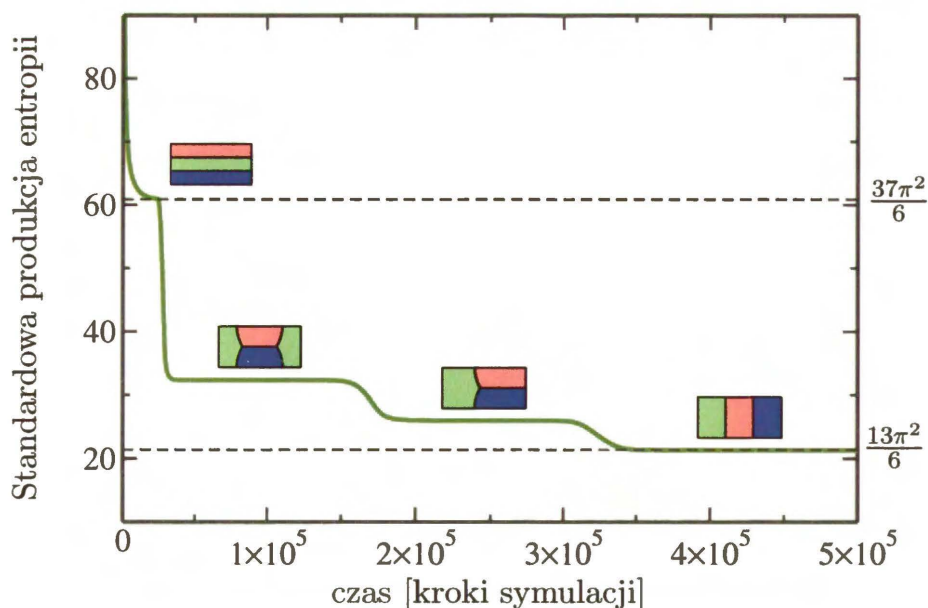
Kolejne przeznaczone do pokazania stany wybierałem w taki sposób, by konfiguracje umieszczone we wspólnym rzędzie (aczkolwiek pochodzące z różnych symulacji) odpowiadały sobie kształtem domen – o ile było to w ogóle możliwe. Oznacza to zarówno niezachowanie skali czasowej między kolumnami, jak i niestałość odstępów czasowych pomiędzy sąsiednimi obrazkami w tej samej kolumnie.

O charakterze ewolucji czasowej układu świadczy rysunek 2.11, przedstawiający zmiany standardowej produkcji entropii  $\tilde{\sigma}$  w modelu nieskończonej separacji (w symulacji z kolumny 3 rys. 2.10). Jak widać, ewolucja zatrzymywała się na długi czas w kolejno osiągniętych niestabilnych stanach stacjonarnych, uwidocznionych w odpowiednich miejscach nad linią wykresu. Jedynie pierwszy z tych metastabilnych stanów rozpadł się względnie szybko<sup>19</sup>. Bardzo podobnie wyglądała ewolucja czasowa układu z kolumny 1 rys. 2.10, natomiast układy z dyskretnymi cząstkami wykazywały odstępstwa, polegające na relatywnie szybszym wychodzeniu z każdego kolejnego punktu siodłowego. Układ z większą liczbą cząstek (rys. 2.10 kol. 2) ewoluował podobnie do obu wersji modelu ciągłego, jednak czasy przebywania w otoczeniu punktów siodłowych były znacząco

---

<sup>19</sup>Tak szybki rozpad spowodowany był sztucznym dodaniem do konfiguracji początkowej niewielkiego zaburzenia – bez jego obecności, każdy z kolejnych stanów metastabilnych mógłby się rozpaść jedynie za sprawą narastających zaburzeń pochodzących od błędów numerycznych, które w przypadku tej symulacji były jednak zbyt małe dla zakończenia symulacji w sensownym czasie



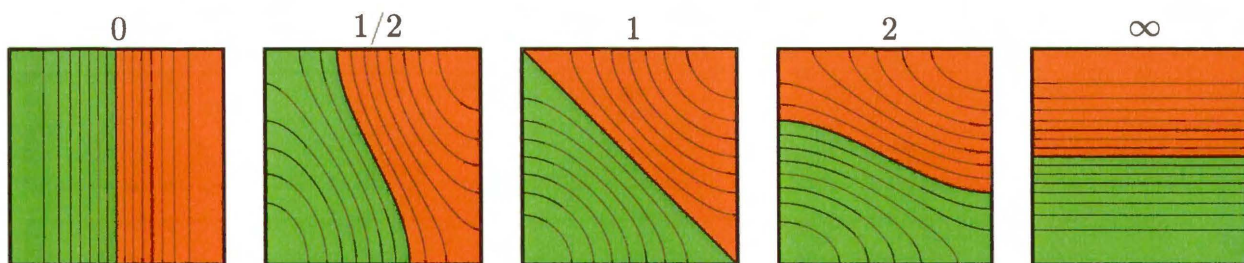


Rysunek 2.11: Zmiany standardowej produkcji entropii,  $\bar{\sigma}$ , w symulacji z rys.2.10 (kolumna 3). Kształty domeny w kolejno przebywanych niestabilnych stanach stacjonarnych pokazane są nad odpowiednimi wypłaszczeniami wykresu. Linie przerywane pokazują teoretyczne wartości  $\bar{\sigma}$  w obydwu stanach paskowych (drugi z nich jest zarazem stabilnym stanem stacjonarnym w którym kończy się ewolucja układu).

krótsze, ponadto już drugi z osiągniętych stanów metastabilnych (konfiguracja z rozciętą na dwie części domeną) był wyraźnie asymetryczny, w odróżnieniu od analogicznych wyników dla obu modeli ciągłych. Układ z niewielką ilością cząstek (rys. 2.10 kol. 4) od początku ewoluował inną drogą niż pozostałe – środkowa domena nie została rozcięta na dwie części, lecz przesunęła się na prawo<sup>20</sup>.

W symulacjach układów z dyskretnymi cząstkami, ich liczba jest ograniczona przez moc obliczeniową komputera. Obliczenia dla układu zawierającego kilkanaście tysięcy cząstek mogą trwać nawet kilka dni, tymczasem jest to ciągle liczba cząstek bardzo mała w porównaniu z rzeczywistymi układami chemicznymi. Niemniej, dalsze zwiększanie liczby cząstek w modelu dyskretnym nie prowadzi do żadnych istotnych wniosków, poza już wykazaną zgodnością modelu dyskretnego z modelem ciągłym. Interesujące może być natomiast pokazanie układu, w którym liczba dyskretnych cząstek jest bardzo mała, tak, że obserwowane zachowanie układu wyraźnie odbiega od przewidywań wynikających z modelu ciągłego.

<sup>20</sup>Układ ten zachował się zatem zgodnie ze scenariuszem rozpadu opisanym w rozdz. 2.7.4. Fakt, że w pozostałych modelach scenariusz był niezgodny z tymi przewidywaniami nie świadczy bynajmniej o ograniczonym zakresie ich stosowalności – trzeba pamiętać, iż wygenerowany tutaj stan początkowy nie był czystym stanem paskowym, lecz powstał wskutek ewolucji, która mogła nadać wysokie amplitudy innym niż  $\psi_{1,2}$  zaburzeniom, które ostatecznie zwyciężyły pomimo niższych wykładników wzrostu.

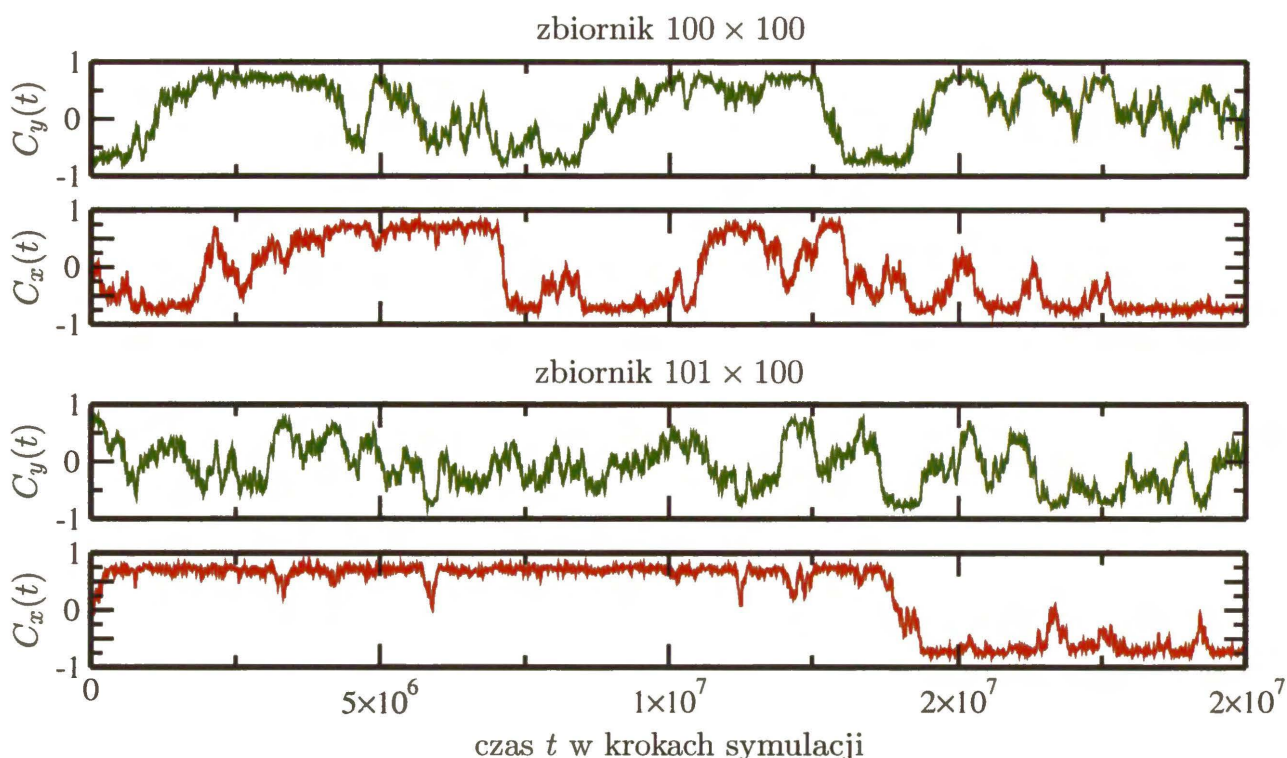


Rysunek 2.12: Stany stacjonarne dwóch reagentów w zbiorniku kwadratowym o odbijających ściankach dla wybranych stosunków  $c_y/c_x$  (o wartościach podanych nad odpowiednimi mapami konturowymi).

Z uwagi na perspektywy ewentualnych porównań z wynikami analitycznymi<sup>21</sup>, badałem układ zawierający małe ilości cząstek dwu reagentów w zbiorniku kwadratowym o ściankach *odbijających*. W dotychczas rozpatrywanych układach ścianki były pochłaniające, zaś rozwiązania stacjonarne miały związek z funkcjami własnymi operatora Laplace'a z określonymi na ściankach zbiornika warunkami brzegowymi typu Dirichleta. W przypadku ścianek odbijających będą to warunki brzegowe typu von Neumanna, wymuszające zerową wartość gradientu gęstości na ściankach. Mimo powyższej modyfikacji, badany układ jest bardzo podobny do układu dwóch reagentów w kwadratowym zbiorniku o ściankach pochłaniających. W szczególności, w obu przypadkach występuje nieskończona degeneracja stanu stacjonarnego, a zatem możliwość przebiegania interfejsu przez środek kwadratu pod dowolnym kątem. Również w obu przypadkach degenerację tę można znieść poprzez nieznaczne rozciągnięcie zbiornika (zastąpienie kwadratu prostokątem).

Szczegółowym badaniom poddałem układ zawierający  $100 + 100$  cząstek w zbiorniku o bokach  $100 \times 100$  oraz  $101 \times 100$  (są to rozmiary użytych siatek). W stanie stacjonarnym modelu ciągłego, gęstość  $p_i(\mathbf{r})$  dla  $i = 1, 2$ , można zapisać z wykorzystaniem wprowadzonej w równaniu 2.14 funkcji skokowej  $p_i = \Theta_i[\psi, \mathbf{r}]|\psi(\mathbf{r})|$ , gdzie  $\psi(\mathbf{r}) = c_x \cos(\pi x/N_x) + c_y \cos(\pi y/N_y)$ . W przypadku kwadratu stosunek stałych  $c_y/c_x$  może być dowolny (wygląd funkcji i przebieg interfejsu dla kilku wybranych wartości pokazuje rysunek 2.12), jednak najmniejsze choćby rozciągnięcie zbiornika wzdłuż osi  $X$  usuwa degenerację, sprawiając, że  $c_y = 0$ . Aby móc ilościowo porównać układ dyskretny

<sup>21</sup>nad ich uzyskaniem pracuje obecnie Chris Burdzy z wydziału matematyki uniwersytetu stanowego w Seattle



Rysunek 2.13: Ewolucja współczynników  $C_y(t)$  i  $C_x(t)$  dla układu dwuskładnikowego o małej ilości cząstek (po 100 na składnik) w prostokątnym zbiorniku o ścianach odbijających. Gdy zbiornik ma kształt kwadratu (rozmiar sieci  $100 \times 100$ , wykresy u góry), ewolucja obu współczynników wygląda podobnie. Natomiast w przypadku gdy jeden z boków zbiornika jest nieco dłuższy ( $101 \times 100$ , wykresy u góry) preferowane są stany o dużej wartości  $|C_x|$  i mniejszej  $|C_y|$ , czyli takie, w których interfejs przebiega wzdłuż krótszej osi symetrii zbiornika.

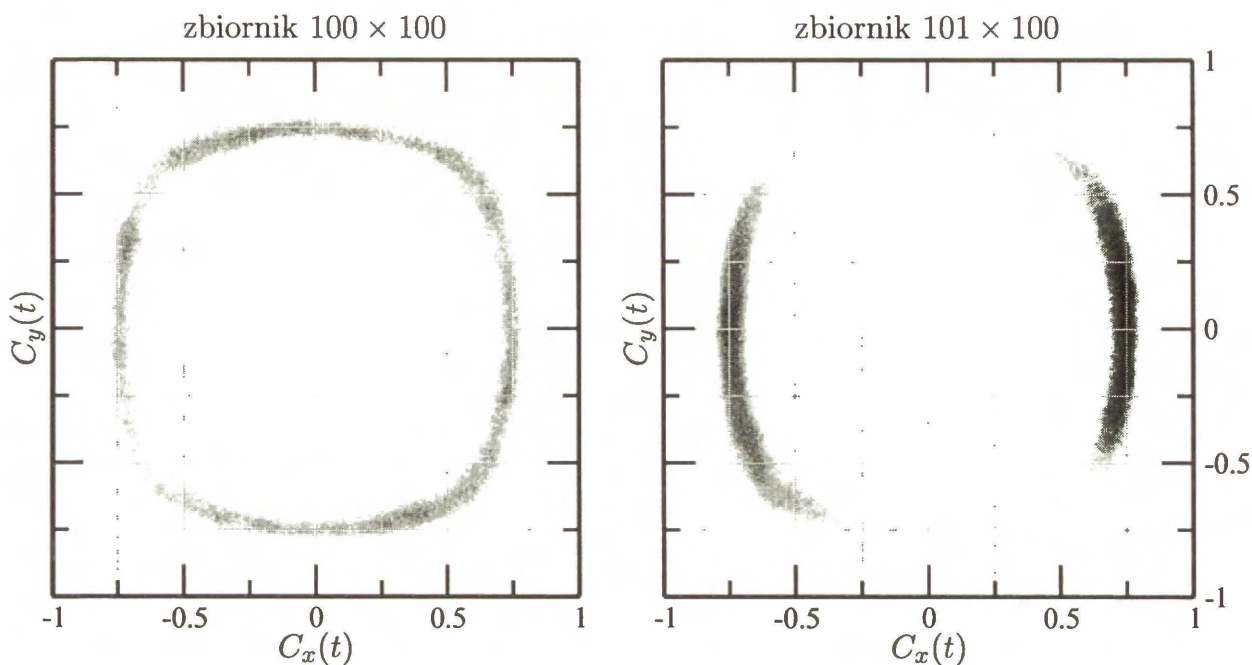
z układem ciągłym, wprowadzamy następujące odpowiedniki współczynników  $c_x$  i  $c_y$ :

$$C_x = \frac{1}{2} \int [p_1(x, y) - p_2(x, y)] \cos \frac{\pi x}{N_x} dx dy = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^{2N} \mu_k \cos \frac{\pi x_k}{N_x} \quad (2.25)$$

$$C_y = \frac{1}{2} \int [p_1(x, y) - p_2(x, y)] \cos \frac{\pi y}{N_y} dx dy = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^{2N} \mu_k \cos \frac{\pi y_k}{N_y} \quad (2.26)$$

gdzie  $x_k, y_k$  są współrzędnymi  $k$ -tej cząstki, zaś symbol  $\mu_k$  przyjmuje wartości  $+1$  dla cząstek składnika I, oraz  $-1$  dla cząstek składnika II (każdy z nich zawiera  $N=100$  cząstek). W stanie stacjonarnym układu o liczbie cząstek dążącej do nieskończoności, zarówno  $C_x$  jak i  $C_y$  pozostają stałe w czasie, przy czym dla  $N_x > N_y$  mamy  $C_y \rightarrow 0$ ,  $C_x \rightarrow \pi/4$ . Natomiast w układzie o małej liczbie cząstek (aczkolwiek przy zachowaniu reaktywności odpowiednio dużej by następowała separacja reagentów), zarówno  $C_x$  jak i  $C_y$  są losowymi funkcjami czasu. Przykładowe przebiegi  $C_x(t), C_y(t)$  dla  $100 + 100$  cząstek w kwadracie i prostokącie o stosunku boków bliskim jedności pokazuje rys. 2.13.

Ewolucja tych współczynników w przypadku kwadratu ma wiele wspólnego ze błą-



Rysunek 2.14: Trajektoria zakreślona przez rzut ewoluującego stanu układu 100 + 100 cząstek na płaszczyznę  $C_x$ ,  $C_y$  w zbiornikach o kształcie kwadratu  $100 \times 100$  (po lewej) i prostokąta  $101 \times 100$  (po prawej). Punkt reprezentujący stan układu wykonuje błądzenie przypadkowe po chmurze o kształcie obwarzanka, przy czym dla kwadratu różne punkty tej chmury odwiedzane są z podobną częstotliwością, zaś dla prostokąta - preferowane są duże wartości  $|C_x|$ .

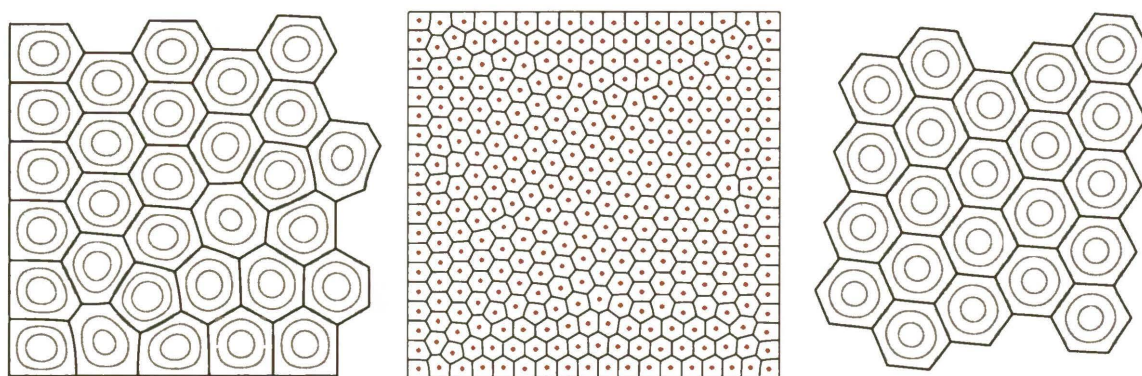
dzeniem przypadkowym w jamie potencjału, z tym, że nie odbywa się ono bezpośrednio na płaszczyźnie  $C_x$ ,  $C_y$ , lecz po pewnej wielowymiarowej rozmaitości. Rzut tej losowej trajektorii na płaszczyznę  $C_x$ ,  $C_y$  przedstawia rysunek 2.14 (wykonany dla czasów znacznie dłuższych niż wykresy z rys. 2.13). Dla kwadratu, wspomniany potencjał nie zależy od stosunku  $C_y/C_x$ , dzięki czemu prawdopodobieństwo odwiedzin różnych sektorów „obwarzanka” z lewej części rys. 2.14 jest takie samo. Dla prostokąta o bokach  $101 \times 100$  potencjał ten posiada płytkie minima dla punktów  $C_x = \pm\pi/4$ ,  $C_y = 0$ , w związku z czym punkty te są odwiedzane najczęściej – co widać po prawej stronie na rys. 2.14. Stosunek prawdopodobieństwa napotkania wartości  $C_y$  z przedziału  $(-0.1 : 0.1)$  do analogicznego prawdopodobieństwa dotyczącego  $C_x$  wynosi tutaj ok. 0.14. Fizycznym odpowiednikiem wprowadzonego tu wyimaginowanego potencjału jest zapewne produkcja entropii, nie wiadomo jednak w jaki sposób rozszerzyć jej definicję na układ dyskretnych cząstek.

## Rozdział 3

# Hipoteza plastra miodu dla laplasjanu

W dotychczas przedstawionych układach, domeny reagentów były ograniczone ściankami dwóch rodzajów – tworzącymi się spontanicznie pomiędzy reagentami, oraz odgórnie narzuconymi ściankami zbiornika. Obserwacja kształtów domen w stanach stacjonarnych układów o dużej liczbie reagentów (rys. 3.1, a także rys. 2.5) pozwala stwierdzić, iż domeny przylegające bezpośrednio do ścianek zewnętrznych mają wyraźnie inne kształty, niż domeny tworzące się wewnątrz układu. Jaki jest zatem preferowany kształt domeny w układzie, w którym liczba składników jest tak duża, że tylko mały odsetek domen graniczy z zewnętrznymi ściankami? Czy możliwe jest badanie układu, w którym w ogóle nie ma ścianek zewnętrznych? Odpowiedzi na te pytania są treścią niniejszego rozdziału.

Mówiąc o „preferowanym kształcie domeny” odwołujemy się do naturalnych preferencji badanych układów. Jediną tego rodzaju preferencją, jaką – podług dotychczasowej



Rysunek 3.1: Przykładowy stan stacjonarny układu 320 reagentów w kwadracie, oraz jego powiększone fragmenty wycięte z narożnika (po lewej) i ze środka (po prawej).

wiedzy o układzie – możemy wyrazić w postaci ilościowej, jest minimalizacja produkcji entropii. Jest to jednak wielkość charakteryzująca nie tyle odosobnione domeny, co cały badany układ, a w stanie stacjonarnym – utworzony w nim podział przestrzeni. Wprawdzie  $\sigma_{\text{tot}}$  ma zgodnie z równ. 2.10 postać sumy składników pochodzących od poszczególnych domen, jednak nie znaczy to wcale, iż rozpatrywanie pojedynczego składnika tej sumy w oderwaniu od reszty ma jakikolwiek sens. Jednakowoż, wprowadzenie w rozdziale 2.7.3 standardowej produkcji entropii (równ. 2.17) pozwoliło na porównywanie ze sobą stanów stacjonarnych otrzymanych przy ustalonej liczbie składników dla różnych kształtów zbiornika. Dzięki użyciu w stałej normalizującej  $\tilde{\sigma}$  czynnika  $n^{-2}$  możemy użyć tej samej wielkości do porównywania ze sobą także układów różniących się liczbą składników, a nawet rozpatrywać określone kształty domen w oderwaniu od reszty układu. Mianowicie, w stanie stacjonarnym:

$$\tilde{\sigma} = \frac{N_x N_y}{2D n^2} \sigma[p_1, p_2, \dots, p_n] = -\bar{A} \cdot \bar{\lambda}^1 \quad (3.1)$$

gdzie  $\bar{A} = N_x N_y / n$  jest średnią powierzchnią pojedynczej domeny w utworzonym podziale, zaś  $\bar{\lambda}^1 = -\sigma / (2Dn) = (\lambda^1_1 + \lambda^1_2 + \dots + \lambda^1_n) / n$  jest średnią podstawową wartością własną laplasjanu. Zarówno  $\bar{A}$ ,  $\bar{\lambda}^1$ , jak i  $\tilde{\sigma}$  są wielkościami opisującymi przeciętny kształt pojedynczej domeny w utworzonym podziale przestrzeni. Badanie „preferowanego kształtu domeny” sprowadza się zatem do znalezienia globalnego minimum standardowej produkcji entropii po wszystkich możliwych podziałach, liczbach składników oraz kształtach zbiorników.

Patrząc na środkową część struktury z 3.1, spodziewamy się, że optymalnym kształtem domeny może być sześciokąt foremny. Podobne przypuszczenie można wysnuć z zawartego w tabeli 3.1 zestawienia wartości  $\tilde{\sigma}$  dla wybranych kształtów domen. Najniższą wartość  $\tilde{\sigma}$  posiada koło, jednak wśród figur, którymi można ściśle pokryć nieskończoną płaszczyznę, minimum stanowi sześciokąt foremny. Notabene, wartość  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  nie może być

	Element parkietu	$\tilde{\sigma}$ dokładna	$\tilde{\sigma}$ przybliżona
$\tilde{\sigma}_{\text{eqt}}$	Trójkąt równoboczny	$\frac{4\sqrt{3}}{3}\pi^2$	22.792875
$\tilde{\sigma}_{\text{rect}}$	Prostokąt, $N_y/N_x = \sqrt{3}/2$	$\frac{7\sqrt{3}}{6}\pi^2$	19.943766
$\tilde{\sigma}_{\text{sqr}}$	Kwadrat	$2\pi^2$	19.739209
$\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$	Sześciokąt foremny	brak danych	18.5901
$\tilde{\sigma}_{\text{circ}}$	Koło	(Bessel) $Z_{10}^2\pi$	18.168415

Tabela 3.1: Wartości  $\tilde{\sigma}$  w stanach stacjonarnych dla domen o wybranych kształtach, z których wszystkie, oprócz koła, mogą stanowić elementy nieskończonego parkietu.

obliczona w sposób analityczny; za pracą Jia-chang Suna[79] można podać przybliżoną<sup>1</sup> wartość  $87/80\sqrt{3}\pi^2 \approx 18.5904$ , jednak jej błąd maksymalny wynosi 0.0003, w związku z czym w tabeli 3.1 umieściłem wartość wynikającą z moich własnych obliczeń, o nieco wyższej dokładności (szczegóły pod koniec rozdz. 3.1).

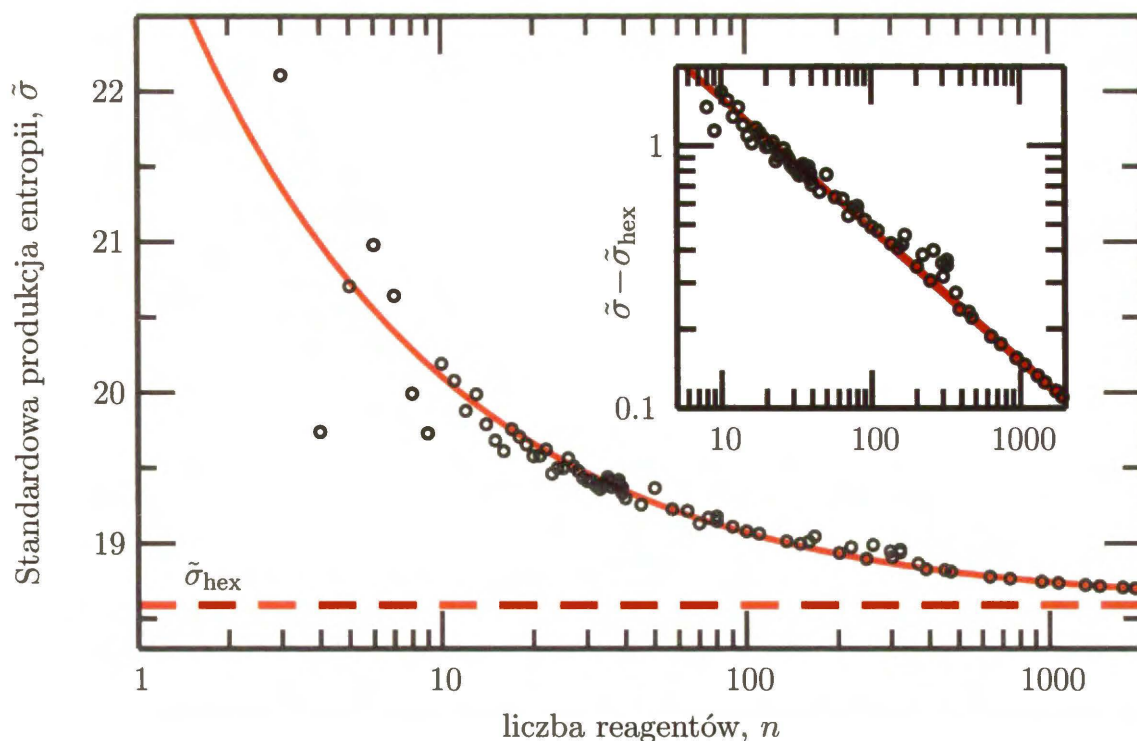
Intuicja, poparta badaniami, które przedstawię w dalszej części rozdziału, pozwoliła mi na sformułowanie następujących hipotez:

1. Podział dowolnego obszaru prostokątnego na  $n$  podobszarów daje wartość  $\tilde{\sigma}$  nie niższą, niż  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ .
2. W granicy  $n \rightarrow \infty$  infimum zbioru możliwych wartości  $\tilde{\sigma}$  dla podziałów prostokąta zmierza do wartości  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ .
3. Wśród wszystkich możliwych podziałów nieskończonej powierzchni, żaden nie prowadzi do wartości  $\tilde{\sigma}$  niższej niż  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ .

Ilustrację dla powyższych hipotez (pkt. 1 i 2) stanowi rysunek 3.2. Naniesione punkty odpowiadają wykonanym przeze mnie symulacjom, przy czym na ogół dla określonego  $n$  prowadziłem więcej niż jedną symulację, by spośród otrzymanych wyników wybrać stan stacjonarny o najniższej wartości  $\tilde{\sigma}$ . Ponieważ ze wzrostem  $n$  rośnie liczba istniejących stabilnych stanów stacjonarnych (różniących się m.in. liczbą i rozmieszczeniem „dyslokacji”), a na dodatek obliczenia muszą być prowadzone na dużych siatkach (co je wydatnie spowalnia), jest oczywiste, iż dla większości przypadków byłoby możliwe znalezienie punktów o wartościach  $\tilde{\sigma}$  jeszcze niższych, niż zamieszczone na rysunku. Część punktów pochodzi z symulacji inicjalizowanych przypadkowo, jednak pozostałe symulacje rozpoczynały się od odpowiednio dobranego rozkładu delt Diraca, umieszczonych bądź w węzłach regularnej siatki trójkątnej, bądź też na podstawie pomocniczych symulacji zupełnie innego zagadnienia, jakim było układanie się jednoimiennych ładunków w dwuwymiarowy kryształ Wignera w procesie typu *simulated annealing*. Najniższe wartości  $\tilde{\sigma}$  otrzymywałem po starciu z regularnej siatki trójkątnej, jednak w ten sposób można otrzymać tylko niektóre wartości  $n$  (zależnie od tego, ile węzłów obejmie kwadrat ustawiony zgodnie z jednym z kierunków siatki). Jeśli danego  $n$  nie można otrzymać w

---

<sup>1</sup>tak dziwna postać wyniku obliczeń przybliżonych wynika prawdopodobnie z poczucia humoru profesora Jia-chang Suna, który wiedząc o nieanalityczności poszukiwanego wyniku spróbował nadać mu postać podobną do analitycznych wyników otrzymanych dla innych figur – w swojej pracy dowiódł on, iż pierwsza wartość własna laplasjanu dla sześciokąta foremnego o boku jednostkowym jest równa  $7.1555 \pm 0.0001$ , a zatem około  $29/40\pi^2$ ; aby otrzymać wartość  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ , należy ten wynik pomnożyć przez pole powierzchni sześciokąta.



Rysunek 3.2: Najniższe spośród uzyskanych w różnych stanach stacjonarnych wartości  $\tilde{\sigma}$  dla  $n$  reagentów w kwadratowym zbiorniku o pochłaniających brzegach, jako funkcja  $n$ . Linia ciągła przedstawia funkcję algebraiczną:  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}} + \alpha/\sqrt{n}$ , z wartością  $\alpha = 4.8$ . Zbieżność algebraiczna daje się wytłumaczyć obserwacją, iż odchylenia od  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  pochodzą głównie od domen znajdujących się w sąsiedztwie brzegów, a ich ułamek wśród wszystkich domen skaluje się jak  $1/\sqrt{n}$ .

powyższy sposób, to jest też oczywiste, że każdy utworzony dla tej liczby składników stan stacjonarny musi zawierać „dyslokacje” przyczyniające się do zwiększenia  $\tilde{\sigma}$ . Punkty otrzymane z symulacji inicjalizowanych według dwuwymiarowych kryształów Wignera od początku mogły zawierać takie dyslokacje, zaś dalsza ewolucja na ogół je utrzymywała, prowadząc przy tym do wartości  $\tilde{\sigma}$  i tak niższych, niż przeciętnie otrzymywane po starciu z mieszaniny przypadkowej. Chcąc znaleźć stan o wartości  $\tilde{\sigma}$  mniejszej, niż właśnie znaleziona, stosowałem również metodę wzorowaną na *simulated annealing* – mianowicie, wprowadzałem przypadkowe zaburzenia gęstości reagentów w utworzonym stanie licząc na jego przeskok do konfiguracji o niższej produkcji entropii. Nie przynosiło to większych sukcesów – w znakomitej większości przypadków zaburzona konfiguracja relaksowała się z powrotem do pierwotnego stanu stacjonarnego, pomimo dużych amplitud zaburzeń.

Niemniej, ciąg otrzymanych punktów wydaje się mieć kres dolny w postaci  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ , zaś wobec wybranego podciągu „szczególnie” dobrych rozwiązań” stosuje się przewidziane prawo algebraicznej zbieżności (wstawka i komentarz pod rys. 3.2).



### 3.1 Periodyczne warunki brzegowe

Uprzednio opisane układy były zamknięte w zbiornikach o pochłaniających ściankach, z nałożonymi na gęstości reagentów warunkami brzegowymi typu Dirichleta (względnie – w zbiorniku o ściankach odbijających, z warunkami typu von Neumanna). W poszukiwaniu globalnego minimum  $\tilde{\sigma}$ , kształt zbiornika jest swobodnym parametrem optymalizacji. Z jednej strony zbiornik powinien w najmniejszym możliwym stopniu ograniczać możliwość uzyskania przez domeny swoich optymalnych kształtów, z drugiej zaś musi on być skończony i zamknięty, gdyż w przeciwnym wypadku chmury cząstek reagentów rozplywałyby się w nieskończoność, nie osiągając nigdy stanu stacjonarnego. W wypadku podobnych trudności fizycy często stosują trick polegający na zastąpieniu zbiornika o sztywnych ściankach ograniczeniami innego rodzaju – na przykład periodycznymi warunkami brzegowymi.

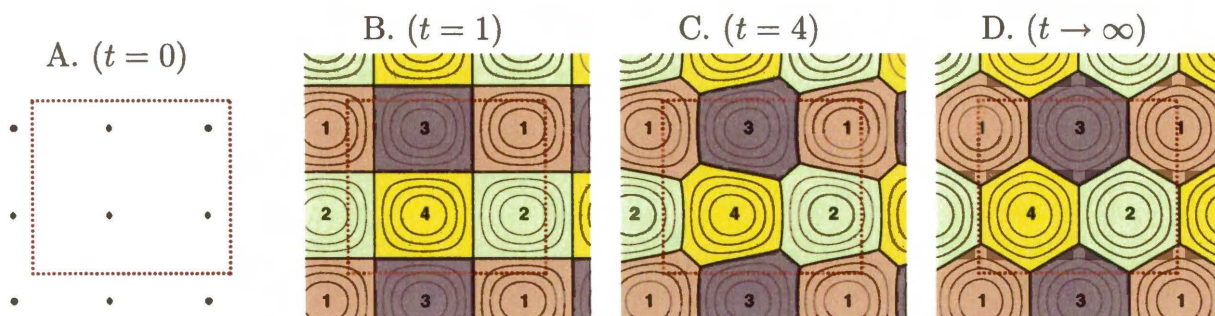
W dwóch wymiarach periodyczne warunki brzegowe można utożsamić z prostokątem zwiniętym w trójwymiarowej przestrzeni do postaci powierzchni torusa. W trzech wymiarach analogiczna konstrukcja wymagałaby nawinięcia prostopadłościanu na czterowymiarową rozmaitość<sup>2</sup>. Wprowadzenie do badanego tu zagadnienia periodycznych warunków brzegowych dopuszcza nową klasę rozwiązań, w których domeny poszczególnych reagentów „sąsiadują same ze sobą”, a zatem są równoważne z pewnymi strukturami nieskończonymi. Ze względu na trudności z interpretacją normalizacji takich struktur (a także z definicją  $\tilde{\sigma}$ ), w bieżącym rozdziale nie bierzemy ich pod uwagę, ograniczając się do domen skończonych i zamkniętych. W związku z powyższym, periodyczne warunki brzegowe zadane na prostokącie będą stosowane tylko dla  $n \geq 3$ .

Rysunki 3.3 i 3.4 pokazują ewolucję czasową 4 składników w periodycznym prostokącie o stosunku boków  $N_y/N_x \approx \sqrt{3}/2$ . Jedynie przy tym stosunku boków komórki<sup>3</sup> możliwe jest zgodne z wymogami periodyczności rozmieszczenie w niej czterech przylegających do siebie sześciokątów foremnych, i właśnie taka konfiguracja odpowiada stabilnemu stanowi stacjonarnemu. W rozważanym przypadku warunki początkowe były celowo dobrane w taki sposób, by umożliwić zatrzymanie się układu również w stanie o czterech jednakowych domenach prostokątnych. Gdyby ów stan miał choć niewielki

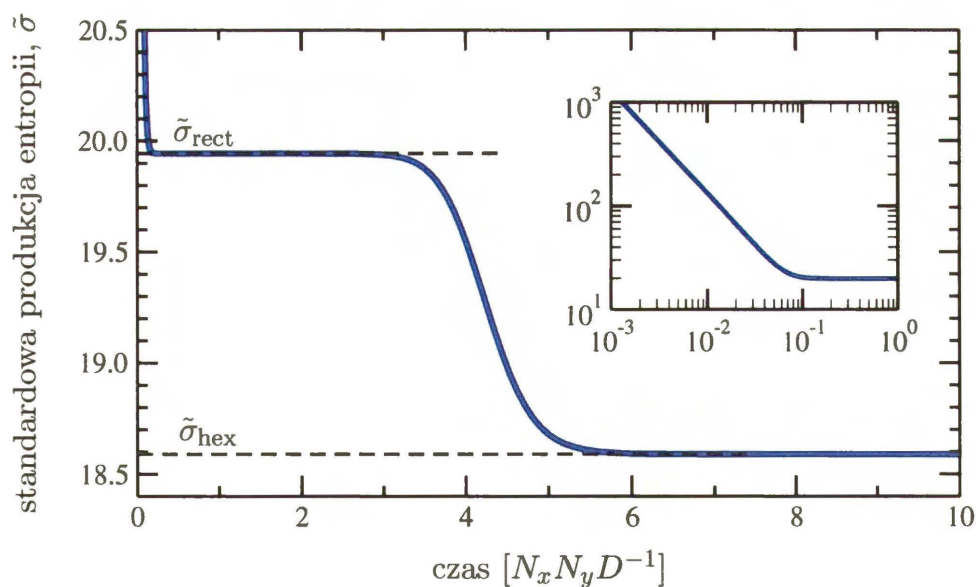
---

<sup>2</sup>Prowadzenie symulacji na siatkach wprowadza możliwość „zamykania” nie posiadających brzegów zbiorników również takimi strukturami, których interpretacja geometryczna byłaby znacznie bardziej skomplikowana, w szczególności wymagałaby sięgania do rozmaitości zanurzonych w przestrzeniach o jeszcze wyższych wymiarach.

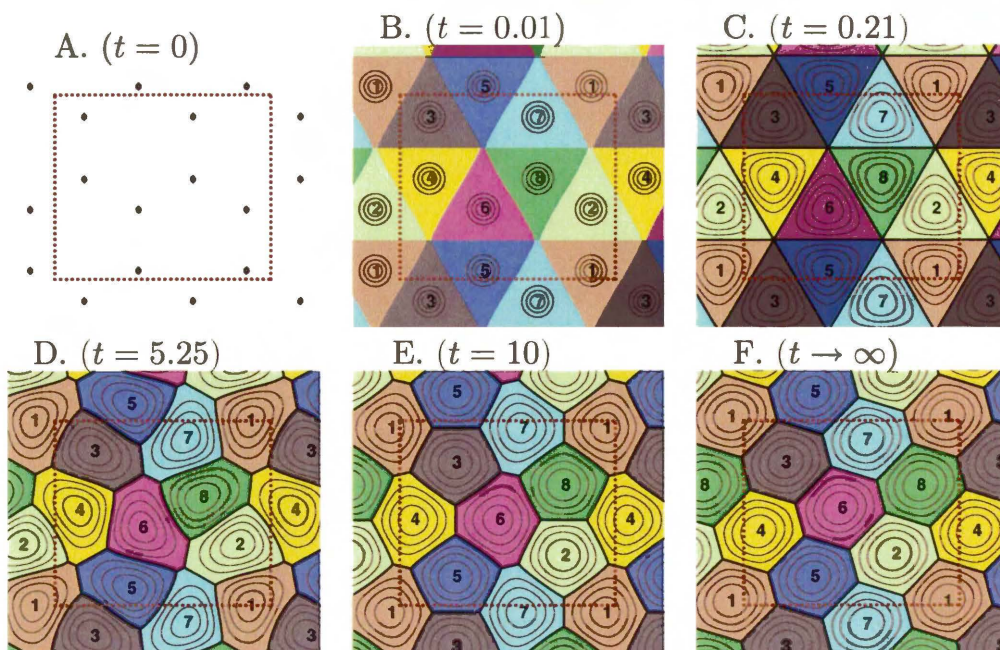
<sup>3</sup>Uzyskanie niewymiernego stosunku boków na siatce kwadratowej jest niemożliwe, niemniej użyte wartości  $N_y = 97$ ,  $N_x = 112$ , pozwalają przybliżyć pożądaną wartość z błędem  $\sim 0.00005$



Rysunek 3.3: Ewolucja układu 4 składników w komórce periodycznej o stosunku boków  $N_y/N_x \approx \sqrt{3}/2$ . Dzięki symetrii warunków początkowych układ przez długi czas tkwi w niestabilnym stanie stacjonarnym złożonym z identycznych domen prostokątnych, po czym następuje przeskok do stabilnego stanu stacjonarnego, w którym domeny mają kształt sześciokątów foremnych. Oznaczenia czasu są takie jak na rys. 3.4, brzegi symulowanej komórki periodycznej przedstawia linia kropkowana.



Rysunek 3.4: Zmiany standardowej produkcji entropii w procesie przedstawionym na rys.3.3. Wartości  $\tilde{\sigma}_{\text{rect}}$  oraz  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  można odczytać z tabeli 3.1.

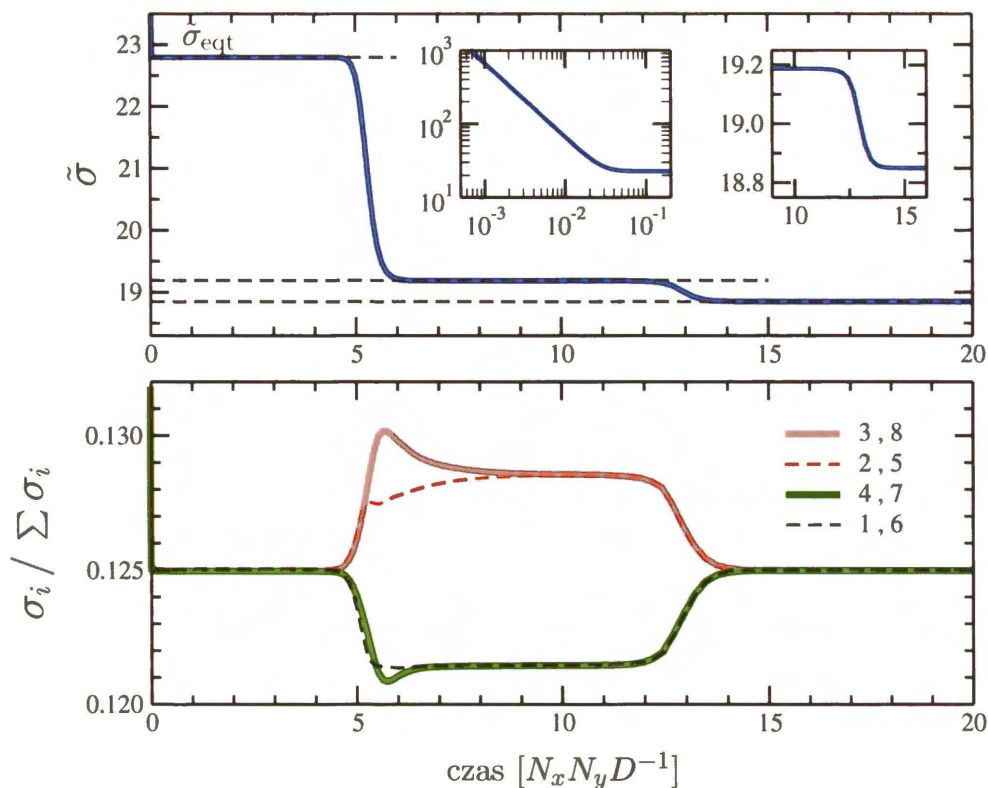


Rysunek 3.5: Ewolucja układu 8 składników w komórce periodycznej o stosunku boków  $N_y/N_x \approx \sqrt{3}/2$ . Oznaczenia czasu są zgodne z rysunkiem 3.6, z którego można również odczytać czasy życia stanów metastabilnych.

basen stabilności, ewolucja nie postępowałaby dalej. Okazało się jednak, że istnieje ciągła droga deformacji kształtów domen prowadząca do „plastra miodu”, zaś  $\tilde{\sigma}$  maleje przy tym ściśle monotonicznie, aż do wartości  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$ . Wstawka na rysunku 3.4 pokazuje eksponencjalny charakter zaniku  $\tilde{\sigma}$  na początku ewolucji, wynikający z faktu, że stan początkowy zawierał ostre piki gęstości – przybliżające na siatce symulatora delty Diraca<sup>4</sup>.

Rysunki 3.5 oraz 3.6 pokazują ewolucję układu zawierającego w takiej samej komórce nie 4 lecz 8 składników, tym razem rozmieszczonych początkowo w węzłach regularnej sieci heksagonalnej. Po szybkiej relaksacji eksponencjalnej (wstawka pośrodku wykresu z rys.3.6) następuje zatrzymanie ewolucji w stanie złożonym z domen o kształcie trójkątów równobocznych, przy  $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_{\text{eqt}}$ . Konfiguracja ta rozpada się do kolejnego stanu metastabilnego, złożonego z krzywoliniowych pięciokątów i siedmiokątów (rys. 3.5 E). Ostatecznie osiąganym stabilnym stanem stacjonarnym jest parkiet sześciokątów ułożonych ukośnie względem linii periodycznych warunków brzegowych. Sześciokąty te mają kąty równe ok.  $120^\circ$  oraz boki o trzech różnych długościach, przy czym boki leżące naprzeciw siebie są jednakowe i wzajemnie równoległe. Jediną symetrią takiego sześciokąta

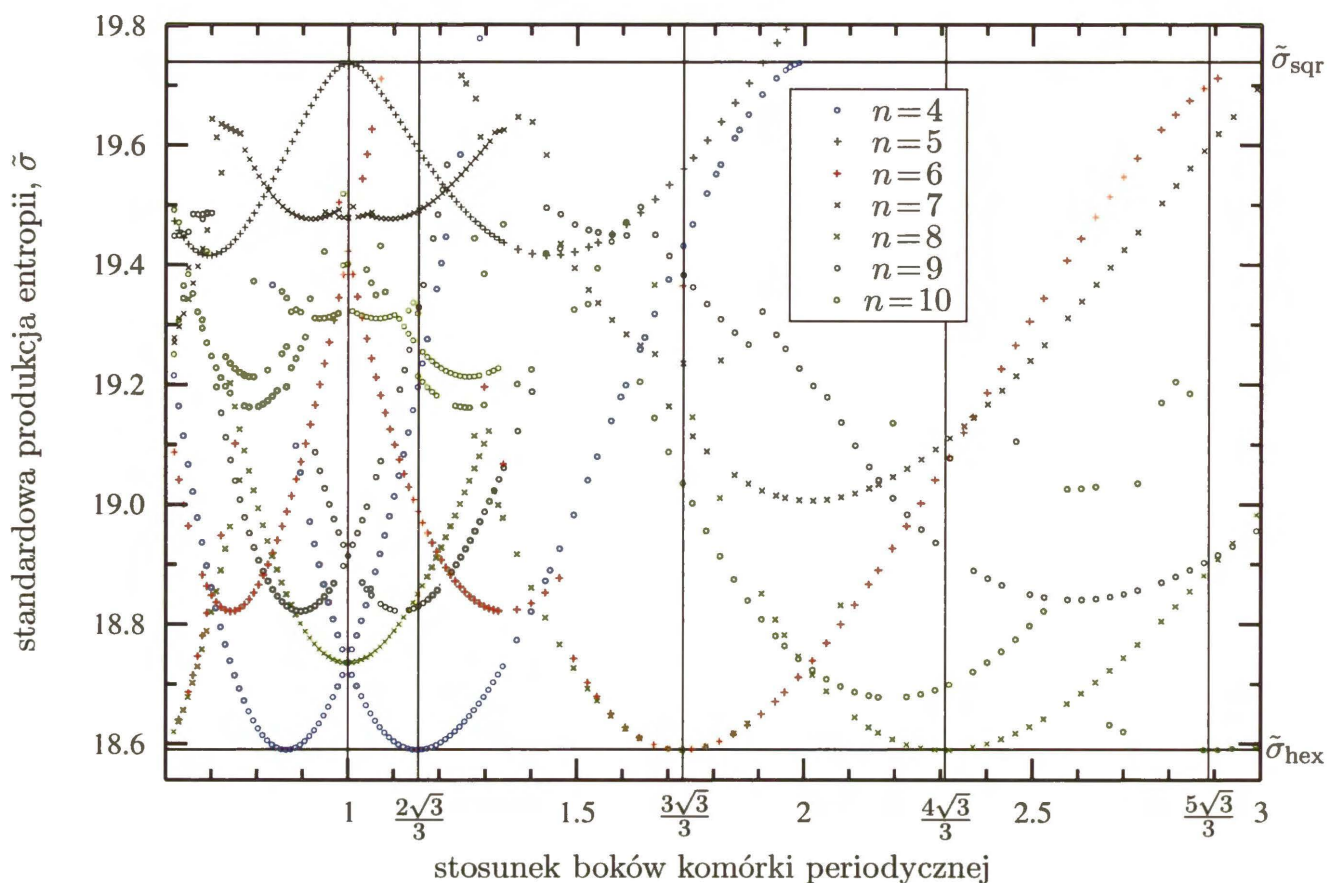
<sup>4</sup>ponieważ teoretyczne położenia symetrycznie rozmieszczonych pików nie pokrywały się z węzłami siatki, reprezentacja pojedynczego piku wymagała użycia czterech węzłów o odpowiednio wyważonych gęstościach



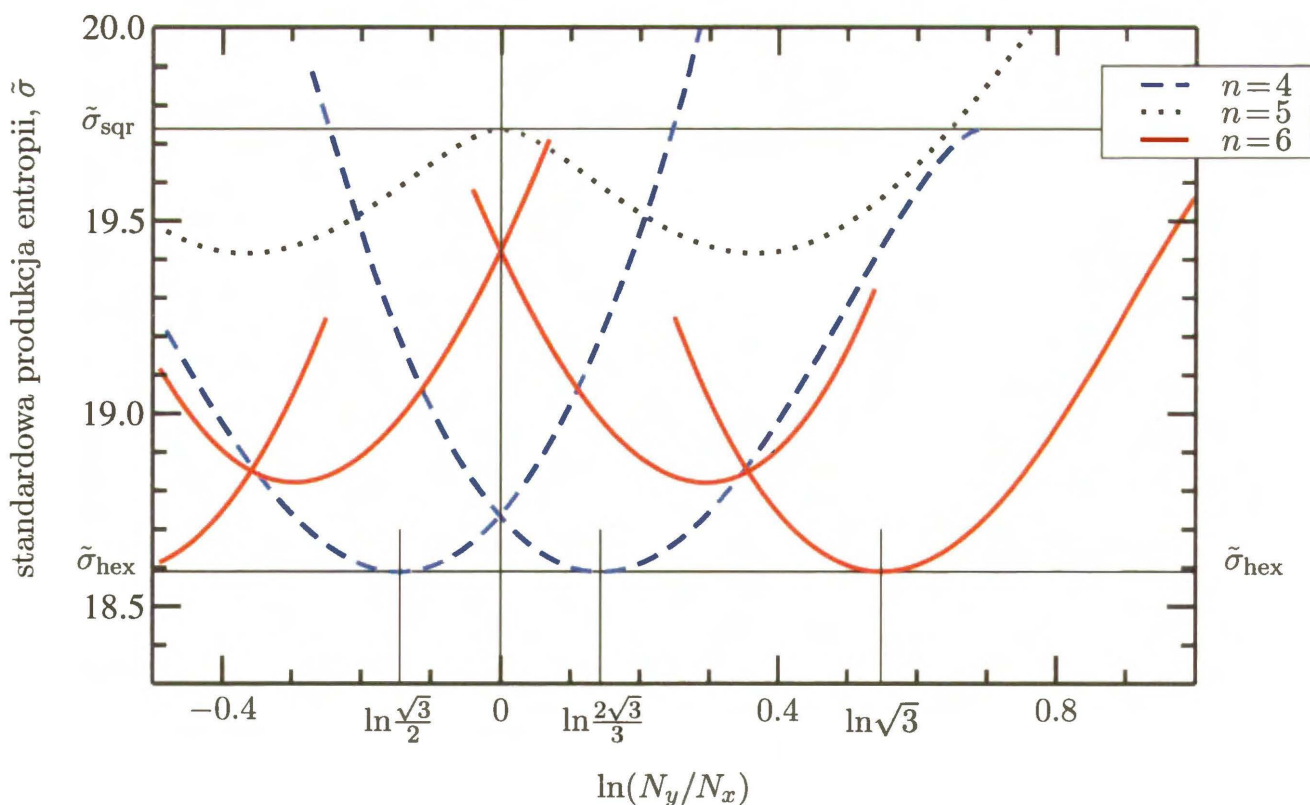
Rysunek 3.6: Zmiany  $\bar{\sigma}$  w trakcie procesu pokazanego na rys. 3.5, oraz zmiany względnego udziału produkcji entropii poszczególnych domen w pełnej produkcji entropii układu (u dołu, z zachowaniem numeracji domen zgodnej z rysunkiem 3.5).

jest obrót o  $180^\circ$ . Uzyskana wartość  $\bar{\sigma}$  jest równa 18.8502, a zatem o 0.26 wyższa od  $\bar{\sigma}_{\text{hex}}$ . Osiągnięcie przez układ 8 reagentów w komórce periodycznej podziału na sześciokąt foremny byłoby możliwe wyłącznie przy  $N_y/N_x = \sqrt{3}/3$  oraz  $N_y/N_x = \sqrt{3}/4$  (ewentualnie odwrotności tych liczb), nie zaś w użytej tu komórce o stosunku boków  $\approx \sqrt{3}/2$ . Interesująco wyglądają zmiany wkładów poszczególnych domen do całkowitej produkcji entropii, pokazane w dolnej części rys. 3.6. Początkowo jednakowe, domeny podzieliły się na 4 pary, z których każda w inny sposób przeszła z parkietu trójkątnego do mozaiki krzywoliniowych pięciokątów i siedmiokątów, po czym ponownie wszystkie 8 domen uzyskało jednakowy kształt w stanie stacjonarnym. Zestawienie wykresów z dolnej i górnej części rys. 3.6 było dla mnie jedną z najistotniejszych przesłanek przemawiających na korzyść hipotezy o minimalizacji produkcji entropii, zanim poznałem pochodzące z lat 2005–2006 prace [75, 76, 77, 73, 78], zawierające jej ścisły dowód. Natomiast rozważana w niniejszym rozdziale „hipoteza plastra miodu” dla laplasjanu nie została jeszcze udowodniona<sup>5</sup>. Kolejnych argumentów na rzecz jej słuszności dostarczają rysunki 3.7 i 3.8. Przedstawiają one wyniki dużej serii symulacji wykonanych na różnych siatkach dla

<sup>5</sup>w świetle posiadanej przeze mnie wiedzy, nawet samo jej sformułowanie nie zostało opublikowane nigdzie poza pracą [65] związaną z niniejszym doktoratem



Rysunek 3.7: Zależność  $\tilde{\sigma}$  od stosunku boków komórki periodycznej,  $N_y/N_x$ , dla stabilnych stanów stacjonarnych  $n$  reagentów,  $n = 4, 5, \dots, 10$ .



Rysunek 3.8: Odpowiednik rysunku 3.7 w skali logarytmicznej, z krzywymi dopasowanymi do wybranych punktów dla  $n = 4, 5, 6$ .

$n = 3 \dots 10$  w szerokim zakresie stosunków  $N_y/N_x$ . Każdy punkt na wykresie z rys.3.7 odpowiada co najmniej jednej przeprowadzonej symulacji, której początkiem było zainicjalizowanie siatki przypadkową mieszaniną reagentów, a zakończeniem - znalezienie stabilnego stanu stacjonarnego<sup>6</sup>. Odrzucane były wyniki, w których którakolwiek domena sąsiadowała sama ze sobą przez brzegi komórki periodycznej – osiągnane często dla stosunków  $N_y/N_x$  zbyt dużych dla danego  $n$ , oraz dla układu trzech reagentów<sup>7</sup>. Symulacje były prowadzone przez miesiąc na kilkunastu procesorach sześciu komputerów według napisanego wcześniej skryptu. Łączna ilość symulacji uwzględnionych na rys.3.7 przekracza 1400, w tym wiele punktów powtórzonych z powodu zbiegania się symulacji, różniących się jedynie konfiguracjami początkowymi, do tych samych wartości  $\tilde{\sigma}$ . Otrzymane punkty wyraźnie układają się we fragmenty pewnych krzywych, określających zależność określonych klas stanów stacjonarnych od parametru  $N_y/N_x$ . Krzywe te są odpowiednikami diagramów konfiguracyjnych z rozdziału 2.7.3. Tym razem jednak moim celem nie było wyznaczanie pełnych diagramów, a jedynie fragmentów odpowiadających najniższym wartościom  $\tilde{\sigma}$ . Dla omawianego zakresu  $n$ , odpowiadają one wartościom  $N_y/N_x = j/\sqrt{3}$ , gdzie  $j = 2$  (dla  $n = 4$ ),  $3$  ( $n = 6$  lub  $8$ ),  $4$  ( $n = 8$ ) oraz  $5$  (dla  $n = 10$ ). Oczywiście, analogiczne minima napotykamy również przy odwróceniu stosunku boków; wskazane wartości obejmują obszar  $N_y \geq N_x$ . Symulacje dla  $N_y < N_x$  były wykonywane jedynie dla celów kontrolnych – pozwalały sprawdzić poprawność algorytmów i zbadać ewentualną zależność wyników od wielkości siatek. Z uwagi na równoważność danego stosunku boków i jego odwrotności, wygodnie jest przedstawiać badane zależności jako funkcję logarytmu tego stosunku,  $\ln(N_y/N_x)$ . Zależność  $\tilde{\sigma}$  od tak zdefiniowanego argumentu jest funkcją parzystą, co pokazuje rysunek 3.7. Przedstawione na nim krzywe pochodzą z dopasowania do punktów z symulacji odpowiednich spline'ów lub wielomianów. Minima globalne wyznaczałem na podstawie wielomianów 3 rzędu dofitowanych do punktów leżących w sąsiedztwie minimum. Dzięki temu mogłem wyznaczyć wartość  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  w punkcie minimum, chociaż punkt ten nie odpowiada żadnemu wymiernemu stosunkowi boków. Z tych właśnie obliczeń pochodzi wartość  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  wpisana do tabeli 3.1. Błąd tych obliczeń związany jest jedynie ze sposobem wyznaczania  $\sigma$ , a raczej z różnicami pomiędzy funkcjami własnymi zagadnienia ciągłego a ich reprezentacją na siatce

<sup>6</sup>kryterium zakończenia symulacji wiązało się ze śledzeniem kolejnych wartości produkcji entropii; symulacja była przerywana po czasie dwukrotnie dłuższym niż czas, po którym jej zmiany osiągnęły poziom szumu obliczeń zmiennoprzecinkowych

<sup>7</sup> wyniki symulacji dla  $n = 3$  nie zostały pokazane na rysunkach z powodu wartości  $\tilde{\sigma}$  znacznie przekraczających ich skalę

(zagadnienie omówione w rozdz. 5.5.1). Testy polegające na porównaniu wyników analogicznych obliczeń przeprowadzonych dla trójkątów równobocznych oraz prostokątów<sup>8</sup> wykazały, iż błąd względny  $\sigma$  był w ich przypadku mniejszy, niż  $10^{-5}$ . Błąd względny wyznaczenia  $\tilde{\sigma}_{\text{hex}}$  powinien być zatem tego samego rzędu.

Przedstawione przykłady oraz dyskusja znalezionych wyników świadczą na korzyść trzeciej spośród hipotez postawionych na początku rozdz. 3. Obecnie dostrzegam tylko jedną szansę na jej nieprawdziwość – byłby to jakiś złożony podział mieszany (złożony z domen co najmniej dwóch różnych kształtów), niekoniecznie periodyczny. Wśród periodycznych podziałów płaszczyzny parkietem z jednym tylko kształtem płytki, plaster miodu jest niewątpliwym optimum.

### 3.2 Implikacje i analogie (literatura)

Istnieje wiele sformułowań hipotezy plastra miodu[80], według których parkiet sześciokątów foremnych jest optymalnym podziałem nieskończonej przestrzeni dla rozmaitych zagadnień. Najślynniejsze z nich dotyczyło minimalizacji łącznego obwodu dużej ilości przylegających do siebie płytek o stałej powierzchni. Pierwsze znane sformułowanie tej hipotezy zawdzięczamy Pappusowi z Aleksandrii, który zawarł je w V księdze swojej kolekcji matematycznej w IV wieku naszej ery. Pappus był przekonany, iż pszczoły budujące plaster kierują się oszczędnością materiału, którego (w przeliczeniu na ilość komórek i łączną ich powierzchnię) zużywają mniej, niż przy użyciu innego podziału powierzchni. Niezależnie od prawdziwych intencji pszczół, a raczej kierującej ich ewolucją natury – wiemy, iż rozwiązała ona wiele izoperymetrycznych zagadnień wariacyjnych, z których wielu nie udało się jeszcze nikomu przypieczętować ścisłym, matematycznym dowodem. Dowód hipotezy Pappusa został opublikowany przez T. C. Halesa dopiero w 2001 roku[81]. Co więcej, nie był to dowód matematycznie elegancki – polegał raczej na rozważeniu kilkudziesięciu możliwych przypadków i analizowaniu ich metodami algebry komputerowej, a nawet obliczeń numerycznych. Dysproporcja pomiędzy pozorną oczywistością sformułowania a trudnością dowodu jest charakterystyczna dla wielu zasad wariacyjnych dotyczących podziału przestrzeni. Jednakowoż, w wielu istotnie różnych zasadach wariacyjnych fizyki i chemii (w tym kilku omówionych w rozdz. 2.1), a także w innych problemach nie mających charakteru wariacyjnego, optymalnym podziałem powierzchni płaskiej jest właśnie struktura utworzona z sześciokątów foremnych. Naj-

---

<sup>8</sup>mowa o sieci prostokątów przebiegających ukośnie względem komórki periodycznej - jeśli bowiem przebiegają równoległe do jej boków, to obliczenia mają błąd mniejszy niż  $10^{-12}$

bliższa oryginalnej hipotezie plastra miodu Pappusa jest minimalizacja energii liniowej w nieskończonej, dwuwymiarowej pianie [82, 83]. Innym przykładem pojawiania się dwuwymiarowej struktury heksagonalnej jest minimalizacja energii rozmaitych oddziaływań pomiędzy układami wielu cząstek. Oddziaływania te muszą mieć rdzeń odpychający i dostatecznie daleki zasięg. W połączeniu z odpowiednimi warunkami brzegowymi ograniczającymi ekspansję układu, cząstki takie układają się w dwuwymiarowe kryształy heksagonalne. W przypadku odpychających oddziaływań elektrostatycznych są one nazywane kryształami Wignera; w przypadku struktur pojawiających się w dwuwymiarowym gazie elektronów w słabym polu magnetycznym są to tzw. superkryształy Wignera[84]. Prócz struktur heksagonalnych pojawiających się w wyniku jakiegoś procesu fizycznego, struktury te są również tworzone sztucznie w celu wywołania jakiegoś innego procesu, na przykład zjawisk wykorzystywanych w kryształach fonicznych[85, 86], bądź optymalizacji jego przebiegu, na przykład jako rozkłady początkowe w innych procesach optymalizacyjnych. Tę ostatnią metodę wykorzystywałem w niniejszej pracy aby przyspieszyć znajdowanie stanów stacjonarnych prostokątnych ramek z dużą ilością reagentów – w tym celu stosowałem ich początkowe rozmieszczenie według regularnej sieci trójkątnej, bądź też na podstawie pomocniczych symulacji wyznaczających położenia ładunków w „zamarzającym” kryształ Wignera. Przykłady struktur w układach typu reakcja dyfuzja zostało już omówione w rozdz. 2.1; struktury sześciokątne były opisywane w pracach [87, 54, 52] dotyczących reakcji z udziałem pochodnych kwasu malonowego. Opisy struktur heksagonalnych w komórkach Rayleigha–Benarda zawiera praca[88].

Rozważana przeze mnie hipoteza plastra miodu w odniesieniu do wartości własnych laplasjanu, podobnie jak sam proces prowadzący do minimalizacji sumy wartości własnych, mogą znaleźć zastosowania w fizyce. Operator Laplace’a jest bowiem stosowany powszechnie; jego funkcje i wartości własne pojawiają się w akustyce, zagadnieniach transportu (np ciepła, dyfundujących cząstek), optyce falowodów i światłowodów, czy wreszcie w mechanice kwantowej w opisie zachowań cząstek znajdujących się w nieskończonych studniach potencjału. Przed czterdziestoma laty M. Kac zadał pytanie: „czy można usłyszeć kształt bębna?” [89]. Negatywnej odpowiedzi na to pytanie udzieliła C. Gordon [90] – okazuje się, że mogą istnieć różniące się kształtem bębny izospektralne, tzn. mające jednakowe widma częstotliwości rezonansowych. Podobne pytanie dotyczące bębnów można zadać w oparciu o niniejszą dysertację: jak pociąć skórę na membrany  $n$  bębnów, by suma ich częstotliwości podstawowych była jak najmniejsza? Pytania z innych dziedzin – jaki kształt powinny mieć przylegające do siebie komórki, by za-



mknięte w nich cząstki wykonując błędzenie przypadkowe jak najwolniej docierały do brzegu? Jak zminimalizować straty ciepła w produkującym je układzie, który musi być przedzielony ściankami absorbującymi? Jak zmieścić w tunelu o określonym przekroju  $n$  falowodów nadających się do transmisji fal o jak największych długościach? Jak zbudować matrycę przylegających do siebie kropek kwantowych[91, 92, 93], by łączna zgromadzona w nich energia stanów podstawowych była jak najniższa? Odpowiedzi na wszystkie powyższe pytania potrafi wygenerować badany przeze mnie układ – wystarczy ustalić kształt zbiornika i określić  $n$ . Dla dostatecznie dużych  $n$  odpowiedzią będzie plaster miodu.

## Rozdział 4

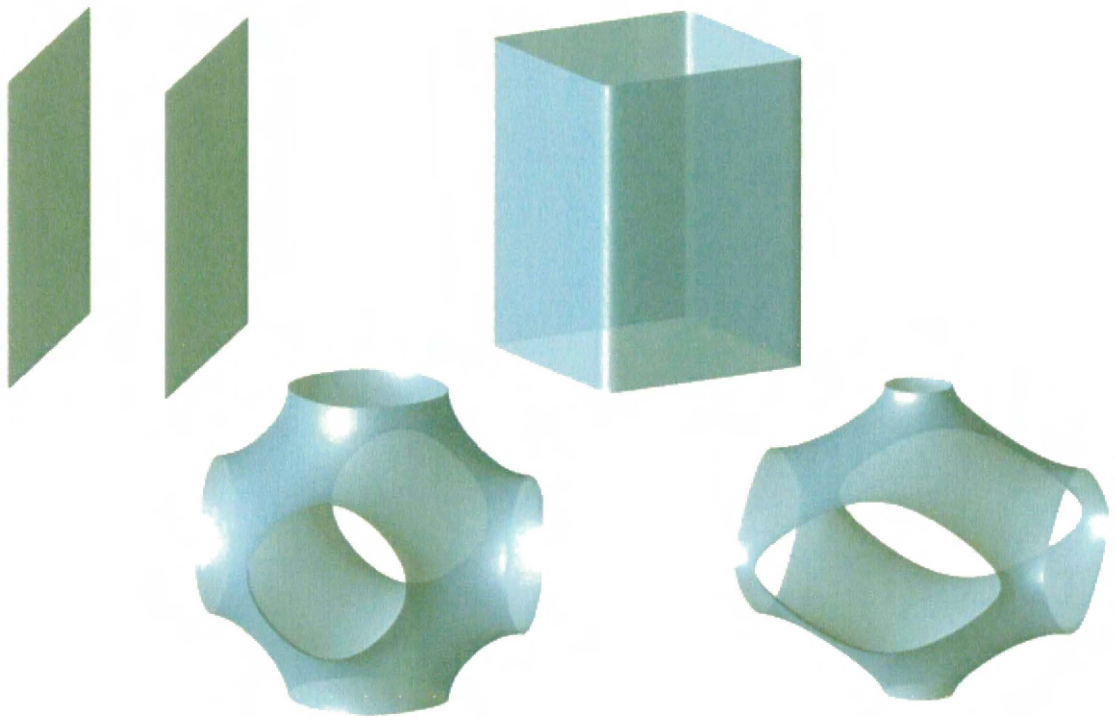
# Optymalny kształt domen w trzech wymiarach

Większość badań przedstawionych w poprzednich rozdziałach daje się łatwo uogólnić na przestrzeń trójwymiarową. Równania różniczkowe opisujące ewolucję, a także definicja i własności funkcjonału produkcji entropii, pozostają w trzech (i więcej) wymiarach niezmiennie – poza oczywistym dostosowaniem operatorów różniczkowych i obszarów całkowania do wymiaru przestrzeni.

Podobieństwa zilustruję na przykładzie układu dwóch reagentów w periodycznej kostce o bokach  $N_x = N_y = N_z = L$ . W stanie stacjonarnym modelu ciągłego, gęstości  $p_1(\mathbf{r})$  i  $p_2(\mathbf{r})$ , można zapisać z wykorzystaniem wprowadzonej w równaniu 2.14 funkcji skokowej:  $p_i = \Theta_i[\psi, \mathbf{r}]|\psi(\mathbf{r})|$ ,  $i = 1, 2$ , przy czym  $\psi(\mathbf{r})$  może być dowolną kombinacją liniową następujących funkcji:

$$\begin{aligned}\psi_X^s &= \sin X, & \psi_Y^s &= \sin Y, & \psi_Z^s &= \sin Z, \\ \psi_X^c &= \cos X, & \psi_Y^c &= \cos Y, & \psi_Z^c &= \cos Z,\end{aligned}$$

gdzie  $X=2\pi x/L$ ,  $Y=2\pi y/L$ ,  $Z=2\pi z/L$ . Interfejs separujący reagenty jest nieskończoną, periodyczną powierzchnią zadaną równaniem  $\psi = 0$ . W przypadku, gdy  $\psi$  zawiera tylko jedną spośród powyższych funkcji, interfejs redukuje się do nieskończonej płaszczyzny. W ogólności, współczynniki przy każdej z funkcji mogą być niezerowe, i wówczas powierzchnia interfejsu staje się pofałdowana. Ilustruje to rysunek 4.1, na którym pokazano cztery różne powierzchnie interfejsu. Dwie równoległe płaszczyzny ograniczają domeny gdy  $\psi = \psi_X^s$ . Tunel o kwadratowym przekroju jest kształtem domeny gdy  $\psi = \psi_X^s + \psi_Y^s$ . Druga domena ma kształt identycznego tunelu (dzięki periodycznym



Rysunek 4.1: Powierzchnia interfejsu pomiędzy dwoma składnikami ( $n = 2$ ) w periodycznej komórce sześcienniej dla różnych stanów stacjonarnych (zależnych od postaci  $\psi$ ).

warunkom brzegowym obydwie tunele sąsiadują ze sobą w każdym punkcie swoich powierzchni). Powierzchnie potrójnie periodyczne pokazane na dole rysunku pokrywają się z interfejsem gdy  $\psi$  jest kombinacją wszystkich trzech  $\psi^s$ , przy czym powierzchnia po lewej powstała dla jednakowych wartości wszystkich trzech współczynników, a zatem  $\psi = \psi_X^s + \psi_Y^s + \psi_Z^s$ . Ponieważ powierzchnie te są rozwiązaniami równania  $\psi = 0$ , zaś zera funkcji okresowych bywają nazywane węzłami, często stosuje się wobec nich określenie „powierzchnie nodalne”. Dla wyższych funkcji własnych laplasjanu, na przykład dla  $\psi = \cos X \cos Y \cos Z + \sin X \sin Y \sin Z$ , powierzchnie te mają skomplikowane kształty, aczkolwiek stany stacjonarne utworzone z ujemnych i dodatnich obszarów  $\psi$  są wówczas niestabilne – infinitezymalne zaburzenie gęstości narasta wykładniczo, powodując przeskok do jednego z nieskończenie wielu zdegenerowanych stanów podstawowych.

Periodyczne powierzchnie nodalne mają kilka interesujących własności, często wykorzystywanych w nauce [94, 95, 96, 97, 98]. Przede wszystkim, dzielą one przestrzeń na dwie sieci wzajemnie się przenikających kanałów, w których swoboda ruchu (dyfuzyjnego, a w wybranych kierunkach nawet balistycznego) jest porównywalna z przestrzenią swobodną. Jednocześnie obie sieci kanałów pozostają rozseparowane, o ile nie zachodzą zjawiska transportu przez membranę. Skądinąd, membrana ta może osiągać bardzo duże pole powierzchni (w porównaniu z rozmiarami liniowymi całej struktury), spr-

wiając, że typowe zjawiska powierzchniowe mogą na niej zachodzić z niespotykaną intensywnością. Niektóre powierzchnie nodalne funkcji własnych laplasjanu dla periodycznej komórki sześcienniej są dobrymi przybliżeniami pewnych periodycznych powierzchni minimalnych[99]. Powierzchnie minimalne są rozwiązaniami zagadnienia wariacyjnego związanego z podziałem przestrzeni na dwa obszary w taki sposób, by pole powierzchni rozgraniczającego je interfejsu było jak najmniejsze (przy spełnieniu pewnych dodatkowych warunków, takich jak równość objętości obu obszarów lub periodyczność rozwiązania). Mimo podobieństw, powierzchnie minimalne nie pokrywają się ze wzmiankowanymi powierzchniami nodalnymi. Potwierdza to, iż minimalizacja funkcjonału  $\sigma$  w badanym procesie nie jest równoznaczna z minimalizacją powierzchni interfejsu. Podobnie było w przypadku dwuwymiarowym, gdzie – przykładowo – długość linii brzegowej pomiędzy dwoma reagentami w zbiorniku kwadratowym o boku  $a$  mogła być dowolną liczbą z przedziału  $[a, \sqrt{2}a]$ .

Również własności funkcjonału produkcji entropii  $\sigma$  pozostają w trzech wymiarach takie same jak w dwóch. Jest on zatem funkcjonałem monotonicznie malejącym aż do osiągnięcia stabilnego stanu stacjonarnego. Rozpoczęcie ewolucji od przypadkowej mieszaniny lub z  $n$  punktowych pików gęstości powoduje wykładniczy zanik  $\sigma(t)$  dla małych  $t$ . Ponadto, istnienie niestabilnych stanów stacjonarnych sprawia, że jeśli ewolucja przebiega w ich sąsiedztwie, to w zależności  $\sigma(t)$  pojawiają się charakterystyczne schodki. Przykłady tego typu ewolucji dla układu dwóch reagentów w przestrzeni 3D zamieściłem (wraz ze współautorami) w pracy [64].

O ile przeniesienie dotychczas omawianych własności funkcjonału  $\sigma$  z dwóch na trzy wymiary wydaje się oczywiste, o tyle problematyczny może być sposób uniezależnienia normalizacji  $\sigma$  od przeskalowania rozmiarów komórki i liczby reagentów, a zatem uogólnienie standardowej produkcji entropii z równania 2.17, na przypadek trójwymiarowy. Analiza wymiarowa, w połączeniu z dodatkowymi założeniami<sup>1</sup>, prowadzi do postaci następującej:

$$\tilde{\sigma} = \frac{(N_x N_y N_z)^{2/3}}{2D n^{5/3}} \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (4.1)$$

<sup>1</sup>żądamy, by wartość  $\tilde{\sigma}$  nie zmieniała się, gdy z podobnych (w sensie przekształceń symetrii oraz jednorodnego przeskalowania wzdłuż wszystkich osi) komórek zbudujemy strukturę zawierającą  $n'$  elementów w periodycznej kostce o bokach  $N'_x \times N'_y \times N'_z$  zamiast  $n$  elementów w kostce  $N_x \times N_y \times N_z$

W stanie stacjonarnym powyższy wzór można zinterpretować następująco:

$$\tilde{\sigma}_{\text{stat}} = -\bar{V}^{2/3} \cdot \bar{\lambda}^1 \quad (4.2)$$

gdzie  $\bar{V} = N_x N_y N_z / n$  jest średnią objętością pojedynczej domeny, zaś  $\bar{\lambda}^1 = -\sigma / (2Dn) = (\lambda^1_1 + \lambda^1_2 + \dots + \lambda^1_n) / n$  jest średnią podstawową wartością własną laplasjanu.

Analogicznie do problemu rozważanego w rozdz. 3, także w trzech wymiarach znalezienie globalnego minimum  $\tilde{\sigma}$  wśród nieskończonych podziałów otwartej przestrzeni jest interesującym problemem geometrycznym. W przestrzeni 2D domniemanym rozwiązaniem okazał się „plaster miodu”, a zatem struktura optymalna również dla wielu innych zagadnień, z minimalizacją długości linii brzegowych na czele. Czy również tutaj rozwiązaniem okaże się trójwymiarowy układ identycznych komórek, a jeśli tak, to jaki będzie ich kształt? W przypadku dwuwymiarowym, względnie duża szybkość obliczeń numerycznych pozwalała na poszukiwanie optymalnych konfiguracji w stylu „siłowym”, czyli poprzez systematyczne znajdowanie stanów stacjonarnych dla różnych stanów początkowych w dużym zakresie zmienności parametrów (zmieniająca się liczba cząstek oraz stosunek  $N_x / N_y$ ). Analogiczne przeszukiwanie przestrzeni parametrów w przypadku trójwymiarowym wymagałoby nieporównywalnie większej ilości obliczeń: po pierwsze, sama symulacja jest bardziej kosztowna ze względu na dodatkowy wymiar siatki, po drugie - aby uzyskać porównywalne rozmiary liniowe struktury (wyrażone ilością domen przypadających na bok pudełka) należy użyć większej ilości reagentów, po trzecie - zamiast jednego parametru określającego względne rozmiary boków kostki mamy dwa niezależne parametry. Porównywalne z przeprowadzonym w rozdziale 3 przemiatanie przestrzeni parametrów zajęłoby na tym samym klastrze komputerów około 2000 lat, byłoby zatem niepraktyczne z punktu widzenia doktoratu. W związku z tym, badania systematyczne zastąpiłem odpowiednio rozplanowaną strategią, inwestując przy tym wiedzę o strukturach przestrzennych, które pojawiają się w innych problemach podziału przestrzeni, w tym pianach i kryształach. Dotyczy to zarówno wyboru odpowiednich zestawień parametrów (ilość reagentów i proporcja boków komórki periodycznej  $N_x : N_y : N_z$ ), jak i konfiguracji początkowych (odpowiednio wybrane będą ewoluować do stanu stacjonarnego znacznie szybciej niż pozostałe). Struktury wygenerowane w ten sposób, a zatem w oparciu o pewne z góry założone symetrie krystalograficzne, mogą być zarówno stabilne jak i niestabilne ze względu na zaburzenia, a ponadto mogą być zarówno minimami jak i maksimami funkcjonału  $\tilde{\sigma}$  ze względu na parametry przestrzenne.

W przypadku struktur otrzymanych z warunków początkowych innych niż przypadkowe, badałem ich stabilność poprzez losowe zaburzenie otrzymanego stanu stacjonarnego i śledzenie ewolucji zaburzenia. Ponadto, sprawdzałem czy dla parametrów  $N_x, N_y, N_z$  sąsiadujących z przyjętymi wartościami analogiczny stan stacjonarny miałby większą, czy mniejszą wartość  $\tilde{\sigma}$ . Na ogół zależność  $\tilde{\sigma}(k_1, k_2)$ , gdzie  $k_1$  i  $k_2$  są dwoma dowolnie wybranymi stosunkami boków, miała w otoczeniu wytypowanych punktów charakter paraboloidalny, z minimum  $\tilde{\sigma}$  dla przewidzianych teoretycznie wartości  $(k_1, k_2)$ . Jeśli owe wartości były liczbami niewymiernymi, doбираłem parametry w taki sposób, by ułamki wymierne utworzone z liczb całkowitych  $N_x, N_y$  i  $N_z$  były możliwie najlepszym przybliżeniem pożądaných wartości. Dzięki temu, do określenia minimalnej wartości  $\tilde{\sigma}$  nie była konieczna interpolacja  $\tilde{\sigma}(k_1, k_2)$ . Rezultaty badań omówione zostały w rozdz. 4.2, zaś przesłanki teoretyczne stojące za wyborem określonych struktur testowych - w rozdziale poniżej.

## 4.1 Przewidywania teoretyczne (literatura)

W celu umiejętnego wyboru parametrów i konfiguracji początkowych, które mogłyby prowadzić do lokalnych minimów funkcjonału  $\tilde{\sigma}$ , poszukiwałem analogii wśród innych struktur przestrzennych, w tym kryształów i pian. Niniejszy rozdział przedstawia istotny z tego punktu widzenia przegląd literatury. W klasyfikacji otrzymanych struktur będę się posługiwał m.in. oznaczeniami wzorowanymi na krystalograficznej klasyfikacji *strukturbericht* [100].

Kryształ, rozumiany jako periodycznie uporządkowany układ punktów w przestrzeni, nie jest równoznaczny z jej podziałem na komórki, aczkolwiek podział taki można na wiele sposobów z położeniami atomów kryształu powiązać. Jednym z najprostszych i najczęściej używanych skojarzeń pomiędzy przestrzennym układem punktów (w szczególności kryształem) a podziałem przestrzeni jest podział Voronoi, dyskutowany na przykład w pracy [101] w odniesieniu do losowo zaburzonych sieci FCC (*strukturbericht* A1) i HCP (*strukturbericht* A3).

Trójwymiarowym odpowiednikiem klasycznej hipotezy plastra miodu jest tzw. problem Kelvina. Kelvin, prowadząc pod koniec XIX wieku rozważania nad koncepcją eteru, wyobrażał go sobie w postaci struktury komórkowej, zachowującej się podobnie do nieskończonej, monodispersyjnej piany. Według Kelvina, strukturą takiej piany charakteryzującą się najmniejszym możliwym stosunkiem pola powierzchni pęcherzyków do

ich objętości, miał być podział Voronoi sieci BCC (oznaczenie *strukturbericht* A2), nieznacznie zmodyfikowany poprzez zakrzywienie ścianek w celu uzyskania zgodności ze znanymi już w czasach Kelvina prawami Plateau. Bez tych zakrzywień, komórka Kelvina byłaby czternastościanem o dwóch rodzajach ścian, powstałych przez odpowiednie ścięcie narożników ośmiościanu foremego. Przez ponad stulecie naukowcy wierzyli, iż bryła Kelvina jest optymalnym rozwiązaniem sformułowanego przezeń problemu; wydawało się to nieomal tak samo pewne, jak optymalność plastra miodu w analogicznym problemie dwuwymiarowym (wykazana ściśle w roku 2001, wcześniej zaś „oczywista intuicyjnie”). Tymczasem rozwój komputerowych metod obliczeniowych sprawił, iż w roku 1992 Weaire i Phelan znaleźli rozwiązanie lepsze od bryły Kelvina o 0.33% (pod względem powierzchni). Była to struktura otrzymana przez nieznaczne zakrzywienie podziału Voronoi sieci *strukturbericht* A15 (dokładniejszy opis tej struktury, a także wielu innych omówionych tu struktur, znajduje się w rozdz.4.2), złożona z zakrzywionych czternastościanów i dwunastościanów, w stosunku ilościowym 3 : 1. Szczegółowe porównanie struktury Kelvina i Weaire’a–Phelana zawiera praca [102]. Cechą wyraźnie odróżniającą strukturę Weaire’a–Phelana (A15) od podstawowych dla krystalografii struktur A1, A2 i A3, jest zróżnicowanie kształtów komórek piany, pomimo ich – z definicji problemu – jednakowej objętości. Aby warunek utrzymania stałej objętości komórek piany miał sens fizyczny, komórki te muszą być wypełnione jednakowymi ilościami gazu pod odpowiednio dużym ciśnieniem. Ciśnienie to nie jest jednakowe dla wszystkich komórek piany, gdyż ich zróżnicowanie, połączone z niezerową średnią krzywizną ścianek, wymaga odpowiednich różnic ciśnień pomiędzy poszczególnymi komórkami. Różnice te są jednak bardzo małe w porównaniu z typowym ciśnieniem średnim, dzięki czemu zmiany objętości komórek spowodowane ściśliwością gazu są do zaniedbania. Niemniej, dla poprawienia analogii pomiędzy pianą a badanym przeze mnie układem, należałoby zrezygnować z założenia o stałej objętości komórek (w wielu otrzymanych przeze mnie strukturach, objętość ta była nieznacznie zróżnicowana), na przykład poprzez zastosowanie gazu pod małym ciśnieniem, porównywalnym z różnicami ciśnień wytwarzanymi przez błonki. Zamiast warunku stałej objętości komórek, mielibyśmy wówczas do czynienia z warunkami wiążącymi zmiany objętości ze zmianami ciśnienia, czyli równanie stanu gazu w komórkach. Fizyczna realizacja takiej piany byłaby kłopotliwa<sup>2</sup>, co bynajmniej nie stanowi przeszkody w jej modelowaniu numerycznym[103]. Przy niskich

---

<sup>2</sup>przy niskim ciśnieniu gazu należałoby uwzględnić ciśnienie pary nasyconej płynu tworzącego pianę, a także inne odstępstwa piany od modelu piany doskonałej

ciśnieniach, piana z równaniem stanu zachowuje się wysoce nietrywialnie - może w niej następować spontaniczne różnicowanie się pęcherzyków na zgrupowane blisko siebie małe bąbelki, oraz sąsiadujące z nimi bąble o objętości o kilka rzędów wielkości wyższej, mimo, iż ilość cząstek gazu pozostaje w każdym pęcherzyku jednakowa. Odpowiednik problemu Kelvina można oczywiście rozważać z osobna dla każdej piany polidyspersyjnej, o określonych, zadanych odgórnie objętościach komórek (bez równania stanu). Nie mają jednak sensu próby uogólnienia problemu Kelvina w taki sposób, by piany o różnych stosunkach objętości komórek były opisywane jednym, wspólnym zagadnieniem optymalizacyjnym dotyczącym całkowitej powierzchni komórek. Minimalizacja po wszystkich możliwych stosunkach objętości prowadzi bowiem do struktur trywialnych, w których jeden z pęcherzyków zajmuje całą dostępną przestrzeń, zaś pozostałe są zdegenerowane do punktów.

Powszechnie stosowaną funkcją kosztu (a zatem odpowiednikiem funkcjonału  $\tilde{\sigma}$  według równ. 4.2) dla monodispersyjnych pian o objętości komórki  $V$  jest wielkość:

$$\mu = \bar{A}^3/V^2 \quad (4.3)$$

gdzie  $\bar{A}$  jest średnim polem powierzchni bocznej komórki. Struktura Weaire'a-Phelana charakteryzuje się przypuszczalnie najniższą wartością  $\mu$  spośród wszystkich monodispersyjnych pian wypełniających przestrzeń. Prócz rozwiązania Weaire'a-Phelana istnieje nieskończenie wiele innych lokalnych minimów funkcjonału  $\mu$ . Szczególnie niskie wartości tego funkcjonału odpowiadają pianom utworzonym na bazie podziałów Voronoi struktur TCP (*tetrahedrally close packed*), do których należy również struktura A15. Struktury TCP opisał w latach 30 niemiecki krystalograf Fritz Laves, na cześć którego część z nich zyskała miano faz Lavesa, zaś opis ten rozwinęli teoretycznie Frank i Kasper w związku z czym fazy te są również znane jako fazy Franka - Kaspera [104, 105].

Podobnie, jak poprzez różne ułożenie kolejnych warstw ciasno upakowanych kul możemy otrzymać struktury CCP/FCC (A1), HCP (A3), DHCP (A3'), oraz nieskończenie wiele innych, tak również struktury TCP można uzyskać poprzez odpowiednie łączenie ze sobą pewnych podstawowych fragmentów układanki. O ile w przypadku ściślego upakowania kul, takimi podstawowymi fragmentami były nieskończone warstwy kul przesunięte do jednego z trzech możliwych położenia, o tyle elementarnymi składnikami struktur TCP są poddawane translacjom oraz obrotom nieskończone kolumny, opisane m.in. w pracy [106] (z przedstawionego tam przepisu na kombinatoryczne układanie nowych struktur korzystam w rozdz. 4.2 - rys.4.9). Część spośród struktur TCP odkryto w krystalografii, inne pojawiły się po raz pierwszy przy okazji badań nad pianami,



jeszcze inne wystąpiły jedynie w rozważaniach o charakterze teoretycznym. Powoduje to kolosalny bałagan w nazewnictwie i systematyce struktur; część nazw pochodzi od krystalografów (stosujących rozmaite symbole w zależności od miejsca pracy, celu badań i względów historycznych) część zaś od naukowców zajmujących się pianami. Oznaczenia te bywają nie tylko niespójne, ale również sprzeczne, co prowadzi do powielanych w literaturze nieporozumień<sup>3</sup>. Powodem, dla którego postanowiłem stosować w niniejszym rozdziale oznaczenia *strukturbericht*, jest dostępność scentralizowanej, publicznie dostępnej bazy danych[100]. Niemniej, baza ta obejmuje jedynie dane krystalograficzne, przez co zarówno część omawianych tutaj struktur pian, jak i niektóre struktury otrzymane przeze mnie w symulacjach, nie posiadają swojego odpowiednika *strukturbericht*.

Oryginalność i niespodziewane konteksty pojawiania się faz Franka–Kaspera zainspirowały wielu badaczy do tworzenia zestawień porównujących je pod kątem własności istotnych w określonych dziedzinach badań. Badanie możliwych grup symetrii dla różnych wersji fazy  $\sigma$  (oznaczenie *strukturbericht*  $A_b$ ) przeprowadził Bergman[107]. Zestawienie procentowych zawartości poszczególnych typów wielościanów w kilkudziesięciu typach pian, w tym dla 19 struktur typu Franka - Kaspera napotykanych w eksperymentach, oraz dla kilkunastu struktur hipotetycznych, opublikował Aste w pracy[108], której głównym tematem była możliwość rozbudowywania piany poprzez dobudowywanie pojedynczych komórek. Analizę teoretyczną potencjalnych struktur utworzonych z kilku rodzajów wielościanów wypełniających przestrzeń przedstawił O’Keeffe[109]. Rozkłady kątów i innych geometrycznych aspektów struktur w związku z ich przestrzenną triangulacją prezentował Eppstein [110].

Doniesienia o odnajdywaniu tych struktur w badaniach eksperymentalnych interesowały mnie głównie pod kątem rozpoznania stosowanego nazewnictwa, stąd też przedstawiony poniżej wybór nie zawsze odzwierciedla rangę i pierwszeństwo odkryć. Według krystalograficznych baz danych, struktura  $A_b$  pojawia się jako faza  $\sigma$  w stopach Fe-Cr, a także jako faza  $\beta$  uranu i wolframu. Z kolei prototypem krystalograficznym struktury A15 jest stop  $Cr_3Si$ . Struktury F, K, J (nie są to oznaczenia *strukturbericht*) zaobserwował w nadstopach<sup>4</sup> niklu Li [111], przedstawiając zarazem propozycje nieznanych

---

<sup>3</sup>choćby błędne użycie nazw faz H i  $\sigma$  w pracy [106], mimo, iż jej autorzy są uznanymi autorytetami w dziedzinie teorii pian

<sup>4</sup>nadstopami nazywane są materiały o ekstremalnej odporności na działanie czynników mechanicznych, korozji i wysokich temperatur, o odpowiednich do tych własności zastosowaniach (silniki lotnicze, łopatki turbin) i cenach; nadstopy zawierają często kilkanaście różnych pierwiastków, w tym oprócz głównych składników (najczęściej niklu, kobaltu, żelaza) również kluczowe domieszki pierwiastków ziem

wówczas nowych faz hipotetycznych. Przejścia fazowe pomiędzy różnymi wariantami faz o oznaczeniu *strukturbericht* C15 w stopach  $\text{HfV}_2$  i  $\text{UMn}_2$  badał Zhao [112]. Odpowiedniki faz Franka–Kaspera w samoorganizujących się strukturach powstałych z ciekłych kryształów odnalazł Ungar [113, 114]. Bardzo interesującym wynikiem Ungara było uzyskanie faz Franka–Kaspera zawierających w komórce elementarnej 30 upakowanych dendrymerów supramolekularnych, z których każdy powstał w drodze samoorganizacji z 12 klinokształtnych cząsteczek ciekłego kryształu (dendronów). Powstała struktura była strukturą Franka–Kaspera typu  $\sigma$  (*strukturbericht*  $A_b$ ). W innej temperaturze te same związki tworzyły odpowiadającą pianie Weaire’a–Phelana fazę A15 (8 dendrymerów w komórce elementarnej). Interpretacja entropowego charakteru powstawania takich struktur w ciekłych kryształach przedstawiona została przez Zihlerla [115]. Stwierdził on, iż rdzenie micelli preferują ułożenie przestrzenne ciasno upakowanych kul, jednak uwzględnienie entropii konformacyjnej długich łańcuchowa prowadzi do powstania oddziaływania powierzchniowego w wyniku którego optymalna staje się właśnie struktura Weaire’a–Phelana. Własności magnetyczne i strukturę elektronową stopów krystalizujących w postaci faz Lavesa opisał m.in. Tetean [116] zaś pasma wibracyjne w fazie  $\sigma$  – Simdyakin [117].

Mimo równoważności omawianych struktur wspólnych dla pian, ciekłych kryształów, stopów oraz ciał stałych złożonych z jednego tylko pierwiastka (np. faza  $\beta$  uranu), przyczyny powstawania tych struktur w każdym z opisanych przypadków są odmienne. W pianach, bezpośrednio decydującym czynnikiem jest minimalizacja powierzchni; w ciekłych kryształach - oddziaływania entropowe; w stopach - zarówno różnice wielkości i potencjałów oddziaływań między tworzącymi je pierwiastkami, jak i względy związane z drganiami sieci i dyfuzją wymienną atomów [118, 119]; w fazie czystej jednego pierwiastka (np. uran, lantan, wolfram) - skomplikowana budowa walencyjnych powłok elektronowych. Fakt, iż tak różne czynniki prowadzić mogą do powstania podobnych struktur, może być interpretowany jako świadectwo skończonej ilości struktur, jakie w ogóle warto brać pod uwagę przy podziałach przestrzeni połączonych z jakąkolwiek optymalizacją zależnych od podziału funkcjonałów. Wszystkie te struktury charakteryzuje pewnego rodzaju symetria, a przede wszystkim powtarzalność motywu przestrzennego, są one zatem strukturami kryształów. O ile w przypadku stopów i pierwiastków bogactwo otrzymywanych struktur wydaje się naturalne (różnice wielkości atomów, kierunkowość oddziaływań między nimi), o tyle w przypadku monodispersyjnych pian oraz

---

rzadkich

podziałów przestrzeni takich jak badany przeze mnie, samoistne różnicowanie się komórek i łamanie symetrii (niewymuszone przez liczbę elementów w komórce elementarnej) nie jest intuicyjnie oczywiste. Trudności matematyczne w badaniu problemów podziału przestrzeni, a także ich interdyscyplinarny charakter, sprawiają, iż oprócz doniesień o kolejnych rozwiązanych problemach, celowe jest również publikowanie list aktualnych pytań i problemów otwartych. W przypadku pian tego typu zestawienie opracował Sullivan [120].

## 4.2 Wyniki badań

Zgodnie z uwagami poprzedzającymi rozdz. 4.1, poszukiwania optymalnych struktur w trzech wymiarach zostały przeprowadzone w oparciu o odpowiednie przygotowanie teoretyczne. Zamiast przeszukiwania przestrzeni parametrów w poszukiwaniu minimów funkcjonu  $\tilde{\sigma}$ , badałem jedynie otoczenie wytypowanych punktów tej przestrzeni. Informacje o symetriach i strukturach kryształów i pian wykorzystywałem dwójako. W obu metodach ustalałem odpowiednie (teoretycznie podejrzane o możliwość wystąpienia ekstremum  $\tilde{\sigma}$ ) rozmiary komórki elementarnej  $N_x, N_y, N_z$  i liczbę składników  $n$ . Natomiast różnice pomiędzy metodami dotyczyły warunków początkowych - przypadkowej mieszaniny, bądź też punktowych pików gęstości rozmieszczonych zgodnie z przewidzianą teoretycznie symetrią stanu stacjonarnego.

Przypadkowe warunki początkowe wymagały dłuższych czasów obliczeń, lecz otrzymany stan stacjonarny był zawsze stabilny. Zaletą tej metody była możliwość znalezienia rozwiązania o symetrii innej, niż założona teoretycznie (na przykład pozbawionego jakichkolwiek elementów symetrii). Ponadto, w zależności od ziarna generatora pseudolosowego możliwe było uzyskanie różnych stanów stacjonarnych (o różnych wartościach  $\tilde{\sigma}$ ).

Dla odmiany, użycie symetrycznie rozmieszczonych pików gęstości pozwalało na znalezienie stanów niekoniecznie stabilnych, o symetrii zgodnej z początkową. Zaletą tej metody było znaczne przyspieszenie obliczeń<sup>5</sup>. Ponadto, trafny wybór symetrii stanu początkowego pozwalał na ominięcie basenów przyciągania stanów stacjonarnych charakteryzujących się wyższymi wartościami  $\tilde{\sigma}$ .

---

<sup>5</sup>dzięki symetrii, raz utworzone linie graniczne mogą pozostawać nieruchome - czas relaksacji całej struktury sprowadza się do czasu relaksacji pojedynczej domeny, stosunek tych czasów jest rzędu  $n^{-2/3}$ ; ponadto wyeliminowanie pewnych współczynników Fouriera z rozwinięcia gęstości powoduje dalsze skrócenie tego czasu o rząd wielkości - w praktyce pozwala to na około stukrotne skrócenie czasu obliczeń.

W celu sprawdzenia, czy znaleziona struktura stanowi minimum  $\tilde{\sigma}$  względem parametrów geometrycznych, powtarzałem symulacje dla parametrów  $N_x, N_y, N_z$  różniących się o  $\pm 1$  (lub w pewnym większym zakresie wokół danego punktu). Ponadto, rozwiązania otrzymane z nieprzypadkowych warunków początkowych były badane pod kątem stabilności - badania te polegały na dodaniu niewielkiego, losowego zaburzenia, i analizie zachowania układu po jego relaksacji. Jeśli badany stan był niestabilny - rozpoczynała się powolna ewolucja układu, objawiająca się deformacją powierzchni granicznych oraz (w drugim rzędzie) zmniejszaniem się wartości funkcjonału  $\sigma$ .

W wielu przypadkach użyta ilość składników  $n$  musiała być większa od minimalnej ilości atomów w bazie odpowiadającego danej strukturze układu krystalograficznego. Wynikało to z ograniczenia możliwych kształtów komórki periodycznej do prostopadłościów (w kryształach może to być równoległościów o dowolnych kątach), a ponadto z konieczności zapobiegania sytuacjom, w którym domena mogłaby graniczyć (poprzez periodyczne warunki brzegowe) sama ze sobą. Przykładowo, przy badaniu struktur opartych o sieć BCC, konieczne było użycie  $n = 16$  zamiast wynikającej jedynie z założeń krystalograficznych liczby atomów równej 2. Innym problemem związanym z liczbą składników jest stabilność określonej struktury. Struktura stabilna dla  $n$  składników może stać się niestabilna po jej zwielokrotnieniu do  $k^3 n$  składników ( $k = 2, 3, \dots$ ), wskutek pojawienia się nowych dróg rozpadu (nieosiągalnych wcześniej za sprawą periodyczności warunków brzegowych).

#### 4.2.1 Struktury podstawowe

Rysunek 4.2 pokazuje otrzymane kształty domen dla podstawowych w krystalografii struktur o oznaczeniach *strukturbericht* A1, A2, A3 i A4, w których środki komórek (i zarazem maksima gęstości składników) pokrywają się z położeniami węzłów sieci typu FCC (CCP), BCC, HCP i diamentu (odpowiednio).

Struktura A1 powstała dla  $n = 4$  składników w komórce periodycznej o bokach  $N_x = N_y = N_z$ . Symulacje przeprowadzono maksymalnie dla  $N_x = 200$ , uzyskując wartość  $\tilde{\sigma} \approx 26.9763$ . Struktura ta okazała się stabilna ze względu na zaburzenia.

Stabilna struktura A2 powstała dla  $n = 16$ ,  $N_x = N_y = N_z$  (max.  $N_x = 296$ ),  $\tilde{\sigma} \approx 27.0303$ .

Stabilna struktura A3 powstała dla  $n = 8$ ,  $N_x = \sqrt{4/3} N_y = \sqrt{3/2} N_z$  (symulacje przeprowadzono dla  $N_x = 284$ ,  $N_y = 246$ ,  $N_z = 232$ , z uwagi na szczególnie dobre przybliżenie żądanych wartości niewymiernych), przy wartości  $\tilde{\sigma} \approx 26.9756$  (interpolacja

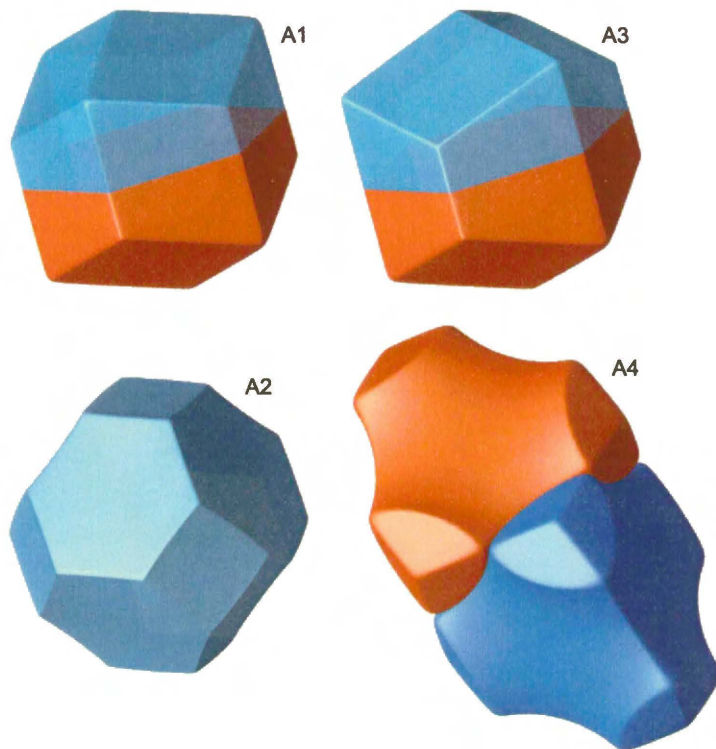
danych pochodzących z sąsiednich punktów  $N_x \pm 2, N_y \pm 2, N_z \pm 2$  pozwalałaby obniżyć tę wartość o mniej niż  $10^{-4}$ , co nie przekracza błędów numerycznych obliczeń).

Struktura A4 została wygenerowana z odpowiednio symetrycznego rozkładu  $n = 8$  składników w komórce o bokach  $N_x = N_y = N_z$  (max.  $N_x = 256$ ) i okazała się niestabilna ze względu na zaburzenia - trudno się temu dziwić, zważywszy na kształt domeny znacznie odbiegający od sfery, a także na szczególnie wysoką wartość  $\bar{\sigma} \approx 33.445$ . Na rysunku 4.2 pokazane zostały dwie sąsiadujące ze sobą domeny tej struktury (są one identyczne z dokładnością do obrotu i translacji).

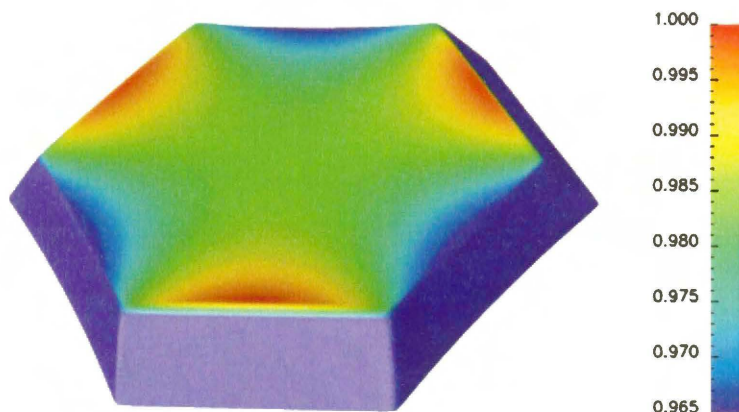
Domeny struktur gęstego upakowania kul, a zatem A1 i A3, mają wszystkie ściany płaskie. Domena A1 jest dwunastościanem rombowym - wszystkie jej ściany są identycznymi rombami o stosunku długości przekątnych równym  $\sqrt{2}$ . Domena A3 jest dwunastościanem o dwóch rodzajach ścian - połowę z nich stanowią romby (identyczne jak w przypadku A1), pozostałe są trapezami równoramiennymi o kątach identycznych z kątami rombów. Dwunastościan ograniczający domenę struktury A3 przechodzi w swój odpowiednik ze struktury A1 po obróceniu jego połówki o kąt  $60^\circ$  wokół trójkrrotnej osi symetrii (obracana część została na rysunku wyróżniona kolorem niebieskim). To przekształcenie nie dotyczy jednak pełnych domen, rozumianych jako trójwymiarowe rozkłady gęstości (by tego dowieść, wystarczy zauważyć, że funkcje własne laplasjanu muszą być ciągłe, zaś wartości  $\bar{\sigma}$  struktur A1 i A3 nieznacznie się różnią).

Domeny A2 i A4 mają część ścian płaskich i część zakrzywionych. Bryła ograniczająca domenę A2 jest bardzo podobna do bryły Kelvina, a zatem nieznacznie zdeformowanego czternastościanu złożonego z ośmiu sześciokątów foremnych i sześciu kwadratów. Zakrzywienie ścian sześciokątnych domeny A2 pokazuje rysunek 4.3. Nie udało mi się dotrzeć do szczegółowych informacji na temat krzywizny oryginalnej bryły Kelvina w przypadku piany – przypuszczalnie jest ona nieco inna.

Porównanie otrzymanych przeze mnie struktur z pianami wykazuje istotne różnice: w przypadku pian, stabilna byłaby jedynie struktura A2, natomiast struktury A1 i A3 byłyby niestabilne (choćby z uwagi na niespełnienie praw Plateau - obecność wierzchołków, w których spotykają się naraz więcej niż 4 domeny). Tymczasem w badanym przeze mnie układzie struktury A1 i A3 są nie tylko stabilne, ale wręcz bliższe optimum (ich wartości  $\bar{\sigma}$  są mniejsze niż w przypadku A2).



Rysunek 4.2: Kształty domen w strukturach A1 A2 i A3 oraz dwie sąsiadujące ze sobą domeny niestabilnej struktury A4. Bryły A1 i A3 przechodzą w siebie nawzajem przy obrotach wyróżnionej części o nieparzystą wielokrotność kąta  $60^\circ$ .



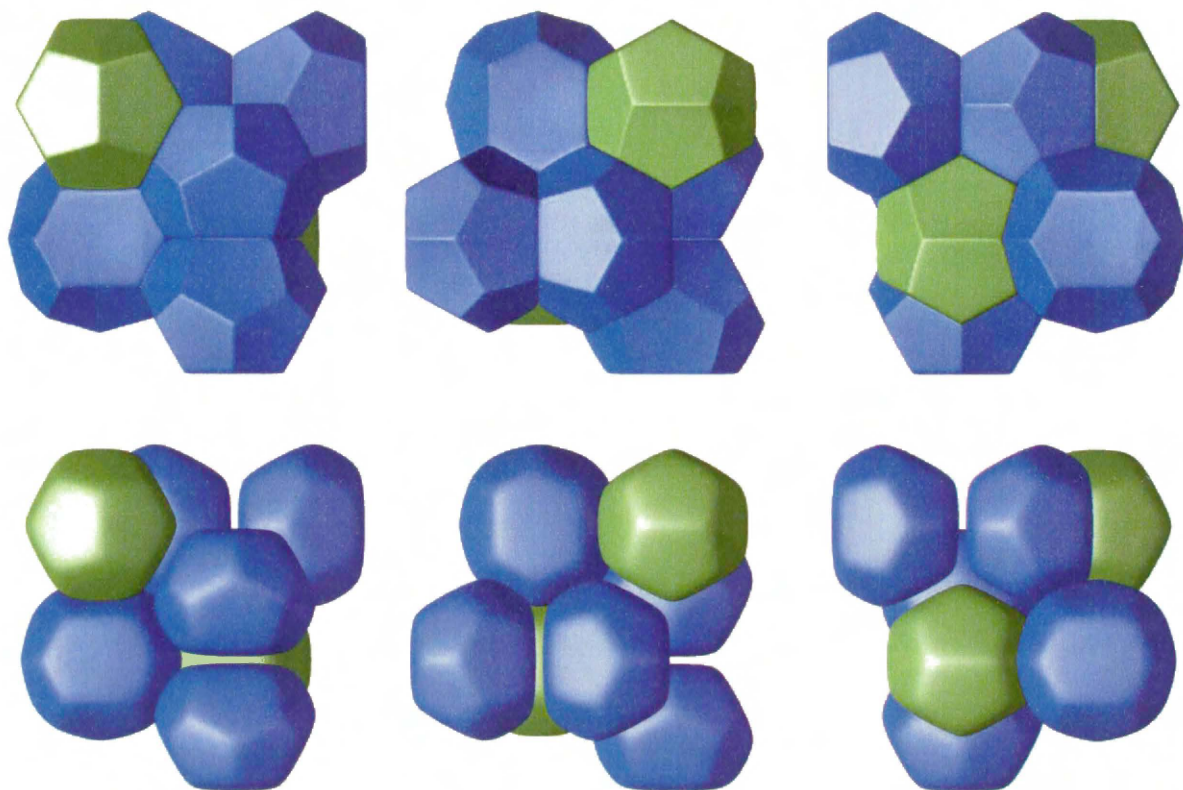
Rysunek 4.3: Mapa krzywizny „sześciokątnej” ściany domeny struktury A2. „Kwadratowe” ściany tej samej domeny są płaskie.

## 4.2.2 Struktura A15

Przygotowując symulacje układów trójwymiarowych<sup>6</sup> byłem przekonany, iż ekstremalną funkcjonalu  $\bar{\sigma}$  w trzech wymiarach okaże się struktura gęstego upakowania kul, a zatem A1 lub A3 – rozwiązania te wydawały mi się najbardziej „podobne” do dwuwymiarowego plastra miodu. Skądinąd, wykonując dla przypadkowych konfiguracji początkowych symulacje w obszarze parametrów pozwalających na otrzymanie struktury bliskiej A3 ( $n = 8$  składników w komórce prostopadłościennej o bokach pozostających w stosunkach  $\sqrt{4/3}$  oraz  $\sqrt{3/2}$ , a zatem odbiegających od jedności o mniej niż 23%) zaobserwowałem pojawianie się stabilnych stanów stacjonarnych innych niż spodziewane, o nieco wyższych wartościach  $\bar{\sigma}$ . W odróżnieniu od spodziewanej struktury A3, obserwowane rozwiązania zawierały domeny o niejednakowych kształtach: były to dwa dwunastościany i sześć czternastościanów. Ku mojemu zdumieniu, okazało się, iż w miarę zmniejszania stosunków boków komórki elementarnej w stronę jedności owa „heterogeniczna” struktura pojawia się coraz częściej wśród rozwiązań otrzymanych z różnych, przypadkowych warunków początkowych, zaś wartość  $\bar{\sigma}$  staje się przy tym coraz mniejsza, by w końcu dla  $N_x = N_y = N_z$  osiągnąć minimum leżące poniżej wszelkich innych badanych przeze mnie struktur - o wartości  $\bar{\sigma} = 26.9722$ . Przeszukując literaturę dotyczącą pian odnalazłem identycznie wyglądającą strukturę podawaną jako najlepsze spośród obecnie znanych rozwiązań problemu Kelvina - była to struktura Weaire’a–Phelana. Dalsza część niniejszego podrozdziału poświęcona jest właśnie tej optymalnej strukturze oraz jej porównaniu ze strukturą Weaire’a–Phelana dla piany.

Komórkę elementarną, uzyskaną dla  $n = 8$ ,  $N_x = N_y = N_z$  (tu  $N_x = 256$ ) przedstawia rys. 4.4. Kolejne rysunki w rzędzie (od lewej do prawej) różnią się obrotami o  $90^\circ$  wokół osi pokrywającej się z dłuższą osią kartki. Górny rząd pokazuje powierzchnie zerowej gęstości składników (a zatem brzegi domen), natomiast dolny - powierzchnie na których gęstość osiąga 0.08 swojej wartości maksymalnej. W skład komórki wchodzi osiem domen, w tym 2 dwunastościany (wyróżnione kolorem zielonym) i 6 czternastościanów. Środki domen leżą w węzłach sieci o oznaczeniu *strukturbericht* A15. W komórce elementarnej o bokach  $N_x = N_y = N_z = 4$ , środki dwunastościanów leżą w węzłach sieci BCC, a zatem mają współrzędne  $[0,0,0]$  i  $[2,2,2]$ , natomiast środki czternastościanów leżą na ścianach bocznych komórki w miejscach o współrzędnych  $[0,2,1]$ ,  $[0,2,3]$ ,  $[1,0,2]$ ,  $[3,0,2]$ ,  $[2,1,0]$ ,  $[2,3,0]$ . W nieskończonej strukturze utworzonej przez powielenie komórki

<sup>6</sup>z uwagi na czas planowanych obliczeń rozpocząłem symulacje przed zaznajomieniem się z literaturą na temat pian, nie znałem wówczas struktury Weaire’a–Phelana



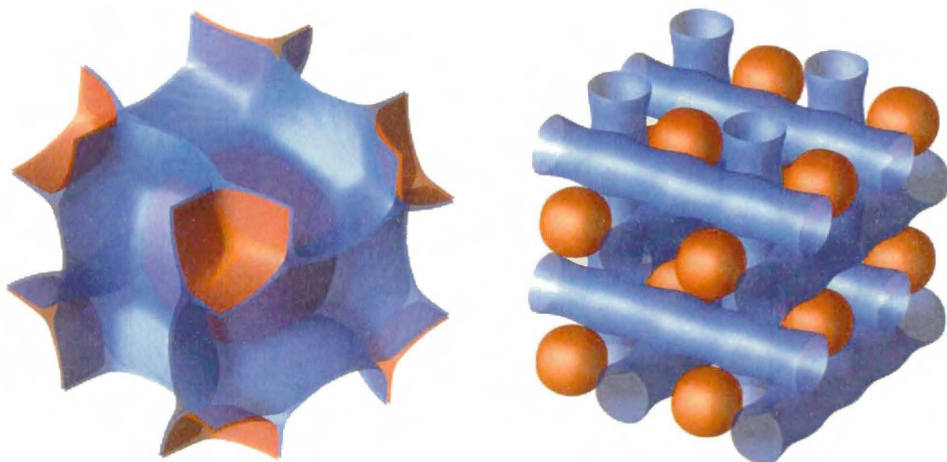
Rysunek 4.4: Komórka elementarna struktury A15 utworzonej przez 8 składników w periodycznym sześciacie

elementarnej przylegające do siebie czternastościany tworzą nieskończone kolumny przebiegające w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach (zgodnych z układem krawędzi komórki periodycznej). Dwunastościany wypełniają luki utworzone pomiędzy kolumnami.

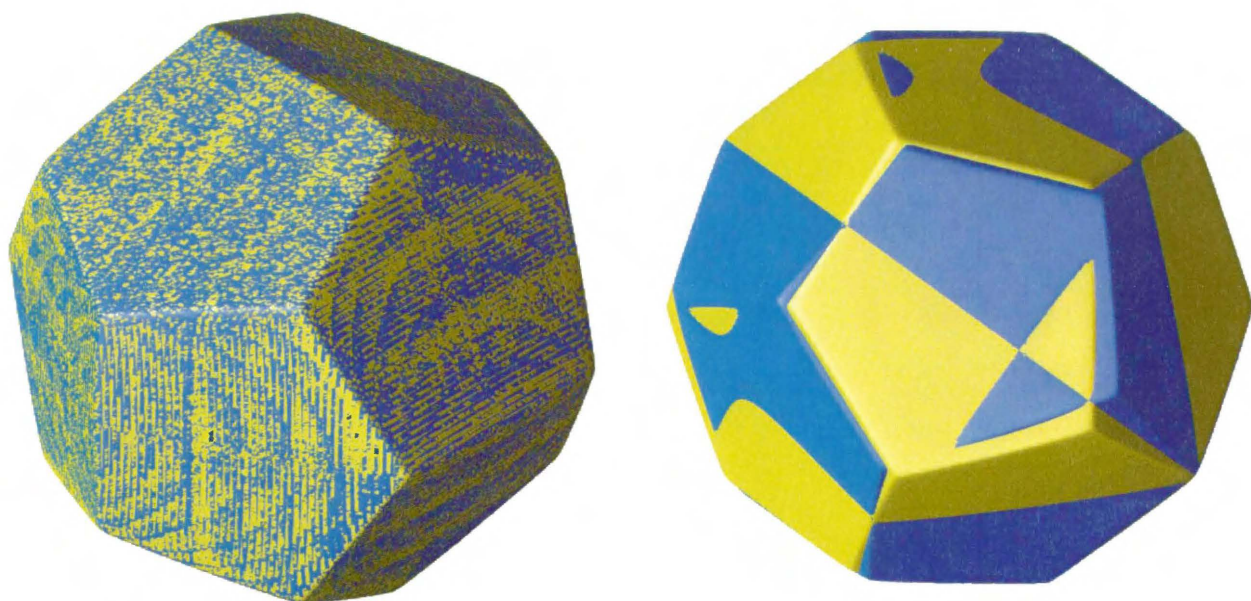
Zrozumienie powyższej „reprezentacji kolumnowej” i zarazem symetrii struktury A15 ułatwia rysunek 4.5, przedstawiający powierzchnie stałej gęstości niestabilnej struktury utworzonej z czterech składników początkowo rozmieszczonych w kolejnych parach punktów z powyższej listy (z jednakowymi wagami dla obu punktów każdej pary). Pokazany niestabilny stan stacjonarny 4 składników ma tę samą symetrię, co badana struktura A15 utworzona przez 8 składników.

O ile w przypadku struktur wygenerowanych z symetrycznych stanów początkowych symetria stanu stacjonarnego jest oczywista, o tyle struktury powstające z przypadkowej mieszaniny składników warto przebadać pod kątem symetrii otrzymanego rozwiązania (jest to zarazem test dokładności obliczeń numerycznych i jakości samego modelu). Badanie to można w prosty sposób wykonać nakładając na siebie przesunięte i ewentualnie obrócone obrazy powierzchni stałej gęstości dwóch różnych domen.

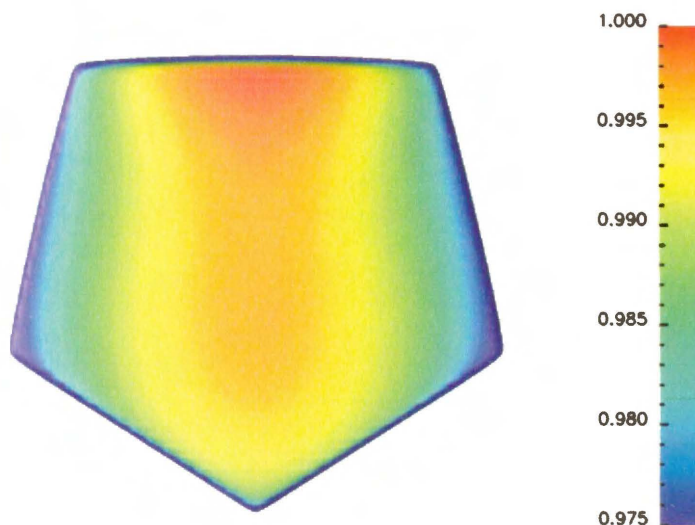




Rysunek 4.5: Niestabilny stan stacjonarny 4 składników o symetrii struktury A15. Rysunek po lewej przedstawia elementarną komórkę periodyczną (izopowierzchnie  $1/20$  gęstości maksymalnej), po prawej - jej ośmiokrotność (izopowierzchnie  $1/2$  gęstości maksymalnej). Składnik wyróżniony kolorem czerwonym okupuje dwie równocenne domeny.

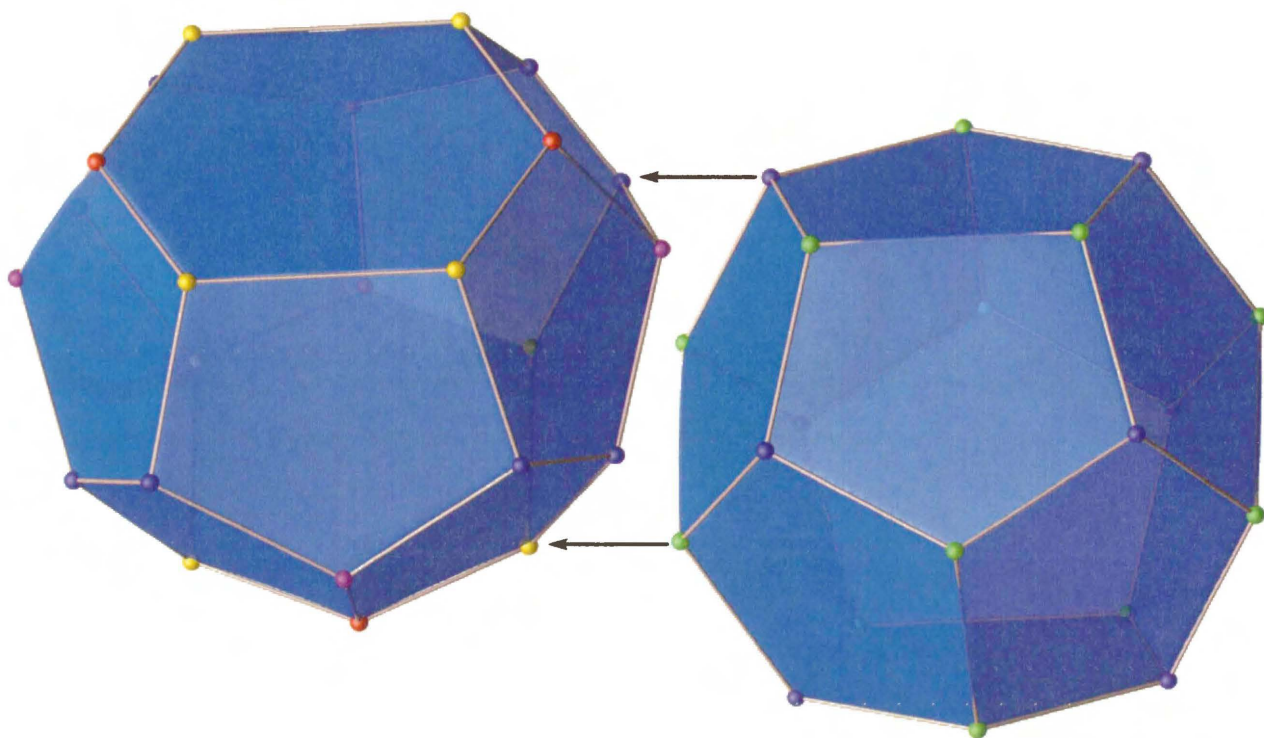


Rysunek 4.6: Nałożenie dwunastościanów struktury A15 wskazujące na istnienie trójrotnej osi symetrii (po lewej) oraz brak osi pięciokrotnej (po prawej). W obu przypadkach oś obrotu zorientowana jest prostopadle do płaszczyzny rzutowania rysunku.



Rysunek 4.7: Krzywizna dowolnie wybranej ściany dwunastościanu struktury A15

Rysunek 4.6 przedstawia wyniki takiego testu wykonanego na obu dwunastościen-nych domenach struktury A15 (otrzymanej w drodze ewolucji z mieszaniny przypadkowej). Nakładane powierzchnie oznaczono kolorami niebieskim i żółtym. Jedna z brył została przesunięta o połowę długości przekątnej komórki periodycznej i obrócona o kąt  $90^\circ$  (z rysunku 4.4 wynika, że po takiej operacji powierzchnie mają szansę się pokryć). Jak widać po lewej stronie rys. 4.6, obie powierzchnie pokrywają się nieomal idealnie – różnice mają charakter szumu i mogą wynikać zarówno z błędów numerycznych symulacji, jak i z błędów numerycznych programu obsługującego wyznaczenie izopowierzchni, wizualizację i rendering (jest to pakiet Open Data Explorer firmy IBM). Podobną jakość pokrycia otrzymujemy po obrotach jednej z brył o wielokrotność  $120^\circ$  wokół przekątnej komórki (na lewej części rysunku jest ona ustawiona prostopadle do płaszczyzny rzutowania). Oznacza to, że badany dwunastościan posiada trójrotną oś symetrii (wobec wcześniejszego obrotu o  $90$  stopni wokół dowolnie wybranej krawędzi komórki periodycznej, muszą to być cztery różne trójrotne osie symetrii - tak jak w przypadku grupy symetrii sześcienu). Prawa część rysunku 4.6 ilustruje nieudaną próbę pokrycia brył przy obrocie jednej z nich o kąt ok.  $72^\circ$  wokół osi prostopadłej do jednej ze ścian (i zarazem do płaszczyzny rzutowania rysunku). Wynik testu świadczy o dwóch istotnych faktach: po pierwsze - bryła nie posiada pięciokrotnej osi symetrii (jej ściany nie są pięciokątami foremnymi), po drugie - ściany bryły nie są dokładnie płaskie (gdyby tak było, miejsca przecięcia ścian byłyby odcinkami prostych, tymczasem są to krzywe). Krzywizna ścian nie jest tak znaczna jak w przypadku struktury A2. Jej obraz pokazano na rys. 4.7 (por. z krzywizną A2 na rys. 4.3).



Rysunek 4.8: Czternastościenna (po lewej) i dwunastościenna domena struktury A15. Kolory wierzchołków odpowiadają ich różnym rodzajom. Słupki łączące wierzchołki są prostoliniowe (nie pokrywają się zatem z zakrzywionymi krawędziami brył). Strzałki pokazują ścianę wspólną dla obu brył, gdy sąsiadują one ze sobą w układzie.

Krzywizny ścian oraz krawędzi, a także zróżnicowanie typów wierzchołków w obu bryłach tworzących strukturę A15 są widoczne na rys. 4.8. Typy wierzchołków oznaczono różnymi kolorami kulek (których środki pokrywają się z położeniami wierzchołków). W przypadku czternastościanu (po lewej) mamy cztery różne typy wierzchołków (4 czerwone, 8 żółtych, 4 różowe, 8 niebieskich), natomiast w przypadku dwunastościanu (po prawej) - dwa różne typy (8 niebieskich, 12 zielonych). Wzajemna odpowiedniość wierzchołków dwunasto- i czternastościanu staje się widoczna po dosunięciu brył do siebie zgodnie z kierunkiem wskazanym strzałkami (w taki sam sposób przylegają one do siebie w pełnej strukturze A15). Z symetrii i wzajemnego ustawienia brył wynika, iż obydwie sześciokątne ściany czternastościanu muszą być płaskie. Pozostałe ściany mają zakrzywione powierzchnie i niekomplanarne wierzchołki.

Ogólny pokrój i elementy symetrii otrzymanej przez mnie struktury A15 są identyczne jak w przypadku piany Weaire'a-Phelana. Na podstawie pracy [102] dokonałem bardziej wnikliwego porównania obu struktur. Pomijając kwestie krzywizn ścian i krawędzi, które w przypadku obydwu struktur są nieznaczące, do ilościowego porównania struktur najwygodniej jest użyć współrzędnych wierzchołków.

Zgodnie z analizą przedstawioną przez Sullivana [102], do określenia położenia kompleksu wierzchołków „uniwersalnej” struktury typu Weaire’a–Phelana wystarczą zaledwie cztery parametry rzeczywiste. Wszelkie pozostałe informacje potrzebne do wyznaczenia wierzchołków wynikają z symetrii obu rodzajów domen, oraz całej struktury. Określenie rozmiaru komórki elementarnej sprawia, że pozostają jedynie trzy niezależne parametry:  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Wprowadzenie warunku płaskości wszystkich ścian (a zatem komplanarności należących do niej wierzchołków) ogranicza liczbę swobodnych parametrów do jednego, natomiast dodatkowe żądanie, by dwunastościan i czternastościan miały jednakowe objętości, likwiduje tę swobodę całkowicie.

Przyjmijmy, że komórka elementarna ma rozmiary  $N_x = N_y = N_z = 4$ . Wówczas wierzchołki jednego z dwunastościanów (w układzie współrzędnych związanym z jego środkiem) mają współrzędne:

- $[\pm a, \pm a, \pm a]$  (8 wierzchołków, kolor niebieski na rys. 4.8)
- $[0, \pm b, \pm c]$ ,  $[\pm b, \pm c, 0]$ ,  $[\pm c, 0, \pm b]$  (12 wierzchołków, zielony)

Wierzchołki wybranego czternastościanu (również w układzie współrzędnych związanym z jego środkiem) znajdują się w miejscach:

- $[(1-a), \pm(2-a), \pm a]$ ,  $[-(1-a), \pm a, \pm(2-a)]$  (8 wierzchołków, niebieski)
- $[(1-c), \pm(2-b), 0]$ ,  $[-(1-c), 0, \pm(2-b)]$  (4 wierzchołki, różowy)
- $[1, \pm(2-c), \pm b]$ ,  $[-1, \pm b, \pm(2-c)]$  (8 wierzchołków, żółty)
- $[1, 0, \pm 1]$ ,  $[-1, \pm 1, 0]$  (4 wierzchołki, czerwony)

W przypadku niezakrzywionej wersji struktury Weaire’a–Phelana (płaskie ściany, jednakowe objętości domen) parametry mają wartości:  $c = \sqrt[3]{2}$ ,  $b = c/2$ ,  $a = (2/3)c$ , zatem  $a \approx 0.83995$ ,  $b \approx 0.62996$ ,  $c \approx 1.25992$ . Nie odnalazłem w literaturze danych na temat przesunięć tych wartości związanych z zakrzywieniem ścianek.

Wartości parametrów dopasowane do struktury otrzymanej przeze mnie są nieco inne:  $a \approx 0.814$ ,  $b \approx 0.591$ ,  $c \approx 1.260$  co daje różnice względne  $-3\%$ ,  $-6\%$  i  $0\%$  odpowiednio dla  $a$ ,  $b$  i  $c$ .

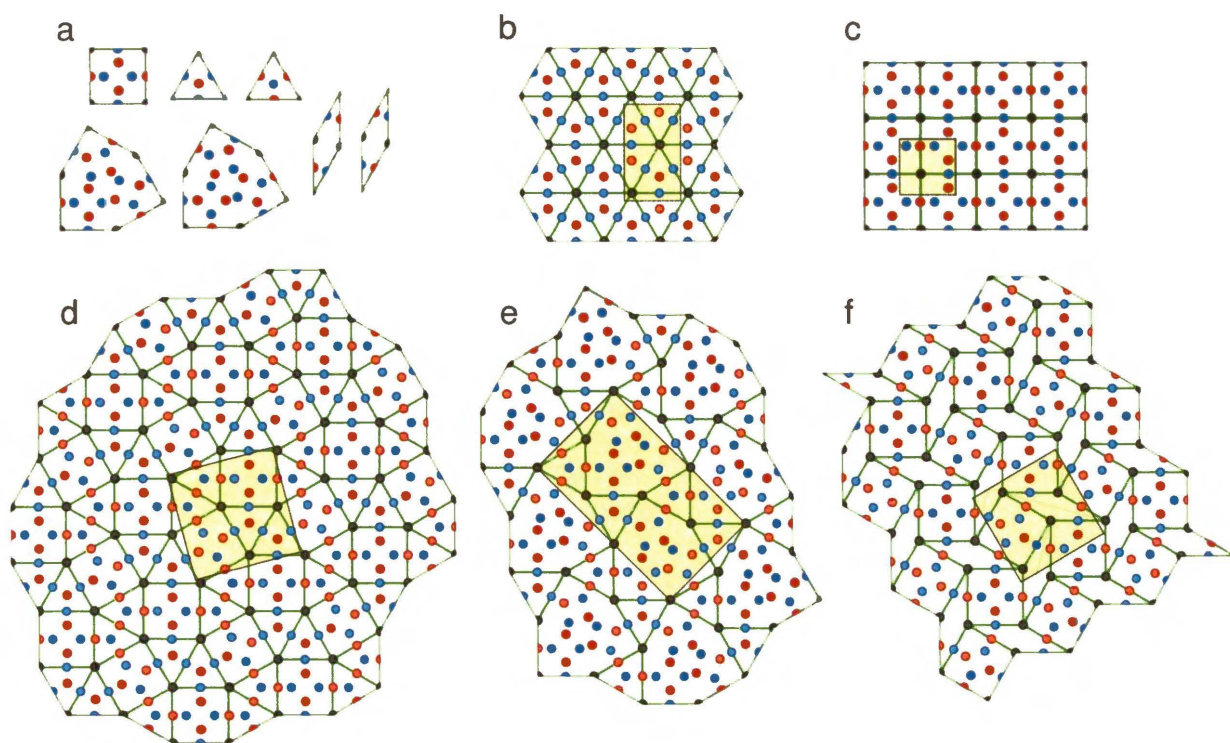
Nawet pomimo nieznaności przesunięć wierzchołków, towarzyszących zakrzywianiu się ścianek piany Weaire’a–Phelana, można stwierdzić, że nie mogą one być takie jak wyżej, gdyż jednoczesne zmniejszenie zarówno wartości  $a$  jak i  $b$  bez zmiany  $c$  prowadziłoby do zmniejszenia objętości dwunastościanów przy jednoczesnym wzroście

objętości czternastościanów. Na poparcie tej tezy można przytoczyć liczby: wyznaczony przeze mnie stosunek objętości czternastościanu do objętości dwunastościanu<sup>7</sup> jest równy około 1.054 i byłby nawet większy (sądząc jedynie według przesunięć wierzchołków) gdyby nie skierowane na zewnątrz dwunastościanu zakrzywienie wszystkich jego ścianek (wypukłość). „Naciągając” analogię pomiędzy badaną przeze mnie strukturą a pianą Weaire’a–Phelana można wyrazić przypuszczenie, iż podobnie zachowywałyby się piana o pęcherzykach wypełnionych gazem wysoce ściśliwym - zmniejszenie objętości dwunastościanu wiązałoby się ze wzrostem ciśnienia gazu, i w konsekwencji - rozdęciem otaczających dwunastościan błonek cieczy.

### 4.2.3 Inne struktury TCP

Fakt, iż struktura A15 okazała się lepsza od prostych struktur zawierających jeden tylko kształt domen, był dla mnie sporym zaskoczeniem. Z drugiej strony, nadzwyczaj niską wartość funkcjonału  $\tilde{\sigma}$  dla tej struktury potraktowałem jako wskazówkę wyznaczającą kierunek dalszych poszukiwań struktur optymalnych - o wartościach  $\tilde{\sigma}$  być może jeszcze niższych, niż otrzymana dla A15. Struktura A15 należy do rodziny struktur TCP pojawiających się często w zagadnieniach dotyczących pian (patrz rozdz. 4.1). Wiele spośród struktur TCP można uzyskać poprzez składanie na różne sposoby pewnych elementów podstawowych. Dwuwymiarową układankę kombinatoryczną tego rodzaju opisuje m.in. Roth [119]. Idąc jego tropem, przeprowadziłem liczne symulacje dla parametrów  $(n, N_x, N_y, N_z)$  oraz warunków początkowych otrzymanych z tej układanki. Jej podstawowe moduły oraz ułożone z nich struktury periodyczne przedstawia rysunek 4.9. Położenia atomów (tu - środków komórek, a w każdym razie punktów początkowej lokalizacji składników) oznaczone są kółkami w kolorze czarnym, niebieskim lub czerwonym. Elementy podstawowe układanki pokazano na rys. 4.9 a. Są nimi kwadraty, trójkąty, romby oraz sześciokątne „tarcze”, których wszystkie boki mają tę samą długość równą 1. W układzie współrzędnych o osiach X i Y zorientowanych w płaszczyźnie rysunku, kolory kółek symbolizują położenia reprezentowanych przez nie atomów wzdłuż osi Z. Kółka czerwone oznaczają atomy o współrzędnych  $z = k$ , kółka niebieskie -  $z = k + 1/2$ , natomiast kółka czarne, leżące zawsze w narożnikach elementów układanki -  $z = k \pm 1/4$ . Dowolna liczba całkowita  $k$  numeruje kolejne, identyczne warstwy atomów, przy czym w każdej z takich jednostkowej grubości warstw kółko koloru niebieskiego lub czerwono-

<sup>7</sup> obie objętości zostały obliczone numerycznie przez odpowiedni moduł programu Open Data Explorer IBM

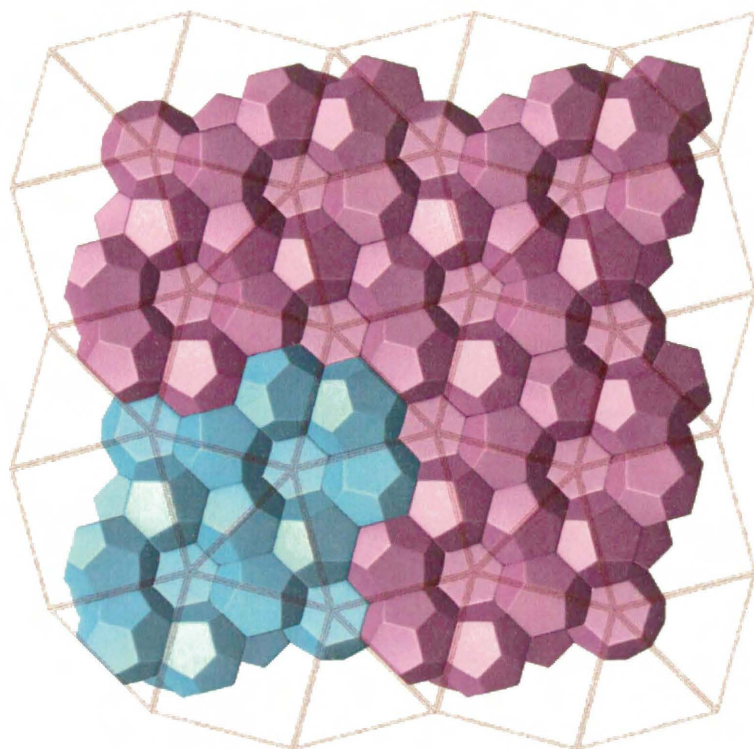


Rysunek 4.9: Elementy składowe struktur TCP (a) oraz ułożone z nich struktury: Z (rys. b), A15 (rys. c),  $\sigma$  lub  $A_b$  (rys. d), „shields” (rys. e) oraz „rhombs” (rys. f). Kolory kółek związane są z położeniami atomów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rysunku.

nego reprezentuje dokładnie jeden atom należący do tej warstwy, zaś kółko czarne - dwa takie atomy. Prostopadłościennne komórki periodyczne układanych struktur mają zatem jedną z krawędzi leżącą wzdłuż osi Z (krawędź ta ma w przypadku najmniejszej możliwej komórki długość 1), oraz pozostałe krawędzie leżące w płaszczyźnie XY, a przy tym niekoniecznie wzdłuż samych osi X i Y. Wyróżnione kolorem zielonym prostokątne obszary na rys. 4.9 b–f pokazują komórki periodyczne ułożonych struktur, a są nimi: struktura Z (rys. b), struktura A15 (rys. c), struktura  $\sigma$  o oznaczeniu *strukturbericht*  $A_b$  (rys. d), struktura „shields” (rys. e) oraz struktura „rhombs” (rys. f). Niespójne nazewnictwo struktur odzwierciedla bałagan panujący w literaturze (rozdz. 4.1), bądź też moje trudności z dotarciem do właściwych źródeł<sup>8</sup>.

Z moich symulacji wynika, iż ewolucja każdej z przedstawionych na rys. 4.9 struktur prowadzi do stabilnego stanu stacjonarnego i co więcej - do lokalnego minimum funkcjonału  $\tilde{\sigma}$  ze względu na parametry przestrzenne. Niemniej, środki domen (rozumiane jako maksima gęstości składnika, bądź też środki symetrii domeny) nie zawsze pokrywały się z oznaczonymi na rys.4.9 położeniami atomów.

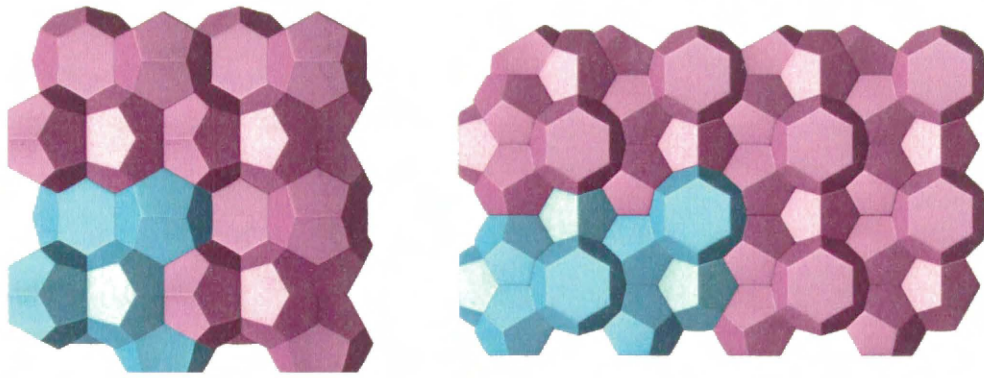
<sup>8</sup>niewykluczone, że struktura Z posiada swój odpowiednik *strukturbericht*, a także, iż struktury nazywane przeze mnie słowami angielskimi mają już inne oznaczenia symboliczne



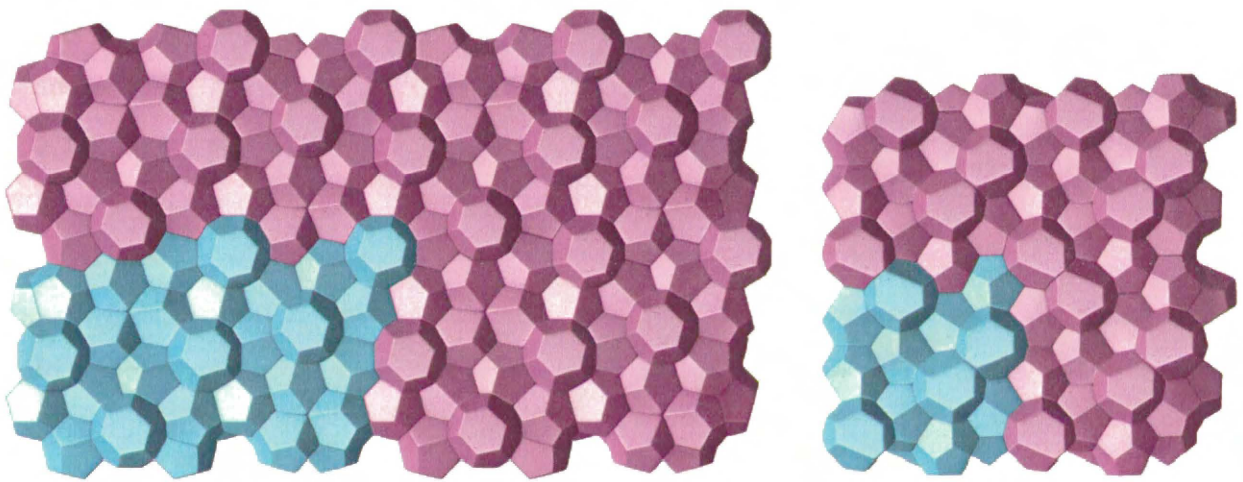
Rysunek 4.10: Struktura  $A_b$  (znana jako  $\sigma$ ), zawierająca  $n = 30$  domen w komórce elementarnej, wygenerowana wg rys. 4.9 d. Naniesione linie ułatwiają identyfikację elementów układanki z rys. 4.9.

Układ domen struktury  $A_b$  (inaczej  $\sigma$ ) w czterech sąsiadujących ze sobą komórkach elementarnych pokazuje rysunek 4.10. Pojedyncza komórka elementarna (bezpośrednio związana z obszarem symulacji) została wyróżniona odmiennym kolorem. Naniesione linie ułatwiają porównanie otrzymanej struktury z jej protoplastą z rysunku 4.9 d.

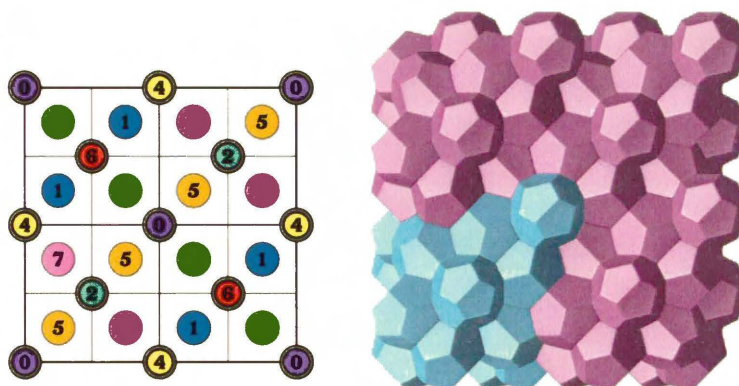
Analogiczną prezentację czterech pozostałych struktur (z tym, że już bez linii oddzielających elementy układanki) oferują rysunki 4.11 i 4.12. Natomiast rysunek 4.13 przedstawia strukturę o oznaczeniu *strukturbericht* C15, której układ „atomów” nie daje się ułożyć z elementów przedstawionych na rys. 4.9 a. Jest on natomiast wyjaśniony na schemacie po lewej stronie rys. 4.13, obejmującym (w odróżnieniu od prawej strony) tylko jedną komórkę elementarną. Numery kółek na schemacie odpowiadają kolejnym, równo odległym płaszczyznom (prostopadłym do osi  $Z$ ) na których znajdują się reprezentowane przez te kółka atomy. Cała komórka elementarna ma kształt sześcianu i zawiera 8 takich warstw (ponumerowanych od 0 do 7), przy czym łączna liczba atomów wynosi  $n = 24$ . Atomy leżące w warstwach o numerach parzystych (kółka oznaczone obwódką) należą do sieci diamentu ( $A4$ ), natomiast pozostałe 16 atomów wypełnia pozostawione między nimi luki. Struktura C15 jest stabilna, aczkolwiek charakteryzuje się dużą wartością  $\bar{\sigma} = 27.2195$ . Wartości  $\bar{\sigma}$  dla pozostałych pokazanych na rysunkach 4.11



Rysunek 4.11: Struktury A15 (po lewej) oraz Z (po prawej) wygenerowane z  $n = 8$  oraz  $n = 14$  składników wg rys. 4.9 c i b (odpowiednio).



Rysunek 4.12: Struktury „shields” (po lewej) i „rhombs” (po prawej) wygenerowane z  $n = 52$  oraz  $n = 24$  składników wg rys. 4.9 e i f (odpowiednio).



Rysunek 4.13: Struktura C15 (po prawej, widoczne cztery przylegające do siebie komórki elementarne) utworzona z  $n = 24$  składników według schematu z lewej części rysunku (schemat obejmuje jedną komórkę elementarną - objaśnienia w tekście).



i 4.12 struktur TCP zawierają się pomiędzy 26.9722 (dla struktury A15) a 27.1140 (dla struktury Z).

#### 4.2.4 Porównanie struktur

Zestawienie danych na temat wyników moich symulacji, obejmujące omówione struktury, uszeregowane według wzrastającej wartości  $\tilde{\sigma}$ , zawiera tabela 4.1. Rubryki oznaczone #12, ... #16 podają liczby odpowiednich wielościanów (od dwunasto- do szesnastoscianu) wchodzących w skład struktury - suma tych liczb jest równa liczbie składników,  $n$ . Jeśli w danej strukturze znalazły się wielościany o tej samej liczbie ścian, ale po za tym różne<sup>9</sup> wyszczególniono to poprzez podanie liczb znalezionych podtypów oddzielonych znakiem „+”. W polach „geometria” znajdują się informacje o proporcjach boków komórki periodycznej, przy czym podano zarówno teoretyczne stosunki boków (często niewymierne) jak i użyte w symulacji rozmiary siatki:  $N_x, N_y, N_z$ . Na ogół rozmiary te odpowiadają preferowanym wartościom stosunków z największą możliwą do osiągnięcia dokładnością, bowiem spośród kilkuset akceptowalnych zestawień liczb całkowitych  $N_x, N_y, N_z$  wybierałem takie, przy których odchylenia stosunków  $N_x/N_y$  i  $N_y/N_z$  od wartości preferowanych były jak najniższe. Dzięki temu mogłem mieć pewność, iż wartości  $\tilde{\sigma}$  uzyskane dla „nieoptymalnych” proporcji komórki będą w granicach błędu identyczne z wartościami optymalnymi. Słuszność takiego rozumowania potwierdziły dokładniejsze badania zależności  $\tilde{\sigma}$  od parametrów  $N_x, N_y, N_z$  w sąsiedztwie wybranych wartości, oraz poza nim. Przykładowy „punkt pomiarowy” takiego badania zamieściłem w tabeli z oznaczeniem A3\* (jest to struktura A3 w komórce z rozciągniętą o dwa węzły sieci wartością  $N_x$ ). Jediną zaobserwowaną różnicą pomiędzy spodziewanymi proporcjami  $N_x : N_y : N_z$  a wyznaczonym (w sąsiedztwie tych parametrów) położeniem minimum, była struktura A<sub>b</sub> ( $N_z = 178$  zamiast spodziewanego  $N_z = 176$ ). Co ciekawe, podobne przesunięcia obserwowano w krystalograficznym odpowiedniku tej struktury<sup>10</sup>.

Innym testem jakości modelu i dokładności obliczeń była przeprowadzona na dwa sposoby symulacja prowadząca do niestabilnego stanu stacjonarnego struktury o ozna-

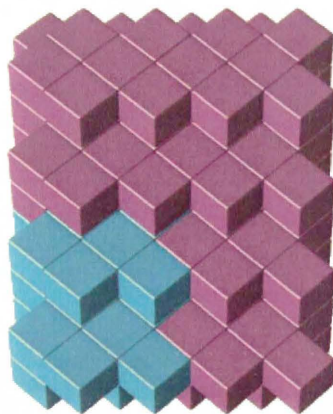
<sup>9</sup>chodzi tu o istotne różnice kształtów – bryły różniące się jedynie usytuowaniem przestrzennym, lub minimalnym rozciągnięciem wzdłuż pewnego kierunku spowodowanym przez nieoptymalny wybór rozmiarów siatki, są traktowane jako identyczne

<sup>10</sup>użycie danych rentgenograficznych na temat fazy  $\sigma$  nieuporządkowanych stopów Cr-Fe prowadziłyby nawet do  $N_z = 178.7$ . Niestety, nie jestem w stanie podać dokładnych danych bibliograficznych, gdyż nie pozwala na to wersja demonstracyjna komercyjnej bazy danych krystalograficznych ICSD, dostępna w sieci pod adresem <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>.

struktura	skład						geometria			$\tilde{\sigma}$	
	$n$	#12	#13	#14	#15	#16	$N_x : N_y : N_z$	$N_x$	$N_y$		$N_z$
A15	8	2	-	6	-	-	1 : 1 : 1	256	256	256	26.9722
A3	8	8	-	-	-	-	$1 : \sqrt{\frac{3}{4}} : \sqrt{\frac{2}{3}}$	284	246	232	26.9756
A3*	8	8	-	-	-	-	$(1+\epsilon) : \sqrt{\frac{3}{4}} : \sqrt{\frac{2}{3}}$	286	246	232	26.9758
A1	4	4	-	-	-	-	1 : 1 : 1	200	200	200	26.9763
$A_b(\sigma)$	30	2+8	-	8+8	4	-	$1 : 1 : \sqrt{2-\sqrt{3}}$	340	340	178	26.9828
„shields”	52	12	12	12+12	4	-	$\sqrt{3} : 1 : \sqrt{2-\sqrt{3}}$	388	224	116	26.9953
A2	16	-	-	16	-	-	1 : 1 : 1	296	296	296	27.0303
„rhombs”	24	-	8+8	8	-	-	$\sqrt{3} : \sqrt{3} : 1$	194	194	112	27.0952
Z	14	6	-	4	4	-	$1 : \sqrt{3} : 1$	208	360	208	27.1140
C15	24	16	-	-	-	8	1 : 1 : 1	256	256	256	27.2195
$A_h^*$	24	sześciiany					$1 : \sqrt{\frac{3}{4}} : \sqrt{\frac{3}{2}}$	264	228	324	29.6079
$A_h$	512	sześciiany					1 : 1 : 1	128	128	128	29.6088
A4	8	-	-	-	-	8	1 : 1 : 1	128	128	128	33.445

Tabela 4.1: Własności wybranych struktur, uporządkowanych według wzrastających wartości  $\tilde{\sigma}$ . Struktury  $A_h^*$ ,  $A_h$  i A4 są niestabilne i mogły być zaobserwowane jedynie dzięki odpowiedniej symetrii warunków początkowych.

czeniu *strukturbericht*  $A_h$  (a zatem sieci prymitywnej prostej, w której domeny mają kształt sześciianów). Komórkę periodyczną takiej sieci można wybrać zarówno zgodnie z jej podstawowymi płaszczyznami krystalograficznymi, jak i na kilka sposobów w których wszystkie krawędzie sześciianów leżą ukośnie w stosunku do krawędzi komórki (rys. 4.14). Teoretycznie, w obu przypadkach funkcjonal  $\tilde{\sigma}$  powinien przybierać wynikającą z obliczeń analitycznych wartość  $3\pi^2 \approx 29.60881319$ . Odchylenia od tej wartości świadczą o błędach obliczeń numerycznych oraz niedoskonałościach zastosowanego modelu. Przykładowe wyniki symulacji dla prostej i ukośnej wersji niestabilnej struktury  $A_h$  podałem w przedostatnich rzędach tabeli, przy czym struktura ukośna ma oznaczenie  $A_h^*$ . Wersja prosta  $A_h$ , pomimo celowego użycia bardzo dużej liczby składników ( $n = 512$ ), daje wartość  $\tilde{\sigma} = 29.60881318$  – zgodność z wynikiem analitycznym obejmuje 10 rzędów wielkości. Pojedyncza domena ma tu rozmiary zaledwie  $8 \times 8 \times 8$  węzłów siatki symulacyjnej. Tymczasem wersja ukośna, mimo zastosowania względnie dużej siatki i małej liczby składników, daje wynik  $\tilde{\sigma} = 29.6079\dots$ , a zatem o błędzie porównywalnym z oszacowaniami teoretycznymi dla tego rozmiaru siatki i dyskretnego operatora Laplace’a



Rysunek 4.14: Cztery komórki periodyczne opartej o sieć prymitywną prostą struktury  $A_h$ , wybrane ukośnie względem podstawowych płaszczyzn krystalograficznych sieci. Jedna ze ścian komórki periodycznej leży w płaszczyźnie rysunku (!). Komórka elementarna ma rozmiary  $N_x = 264$ ,  $N_y = 228$ ,  $N_z = 324$  i zawiera  $n = 24$  sześciennie domeny składników.

drugiego rzędu.

Wśród znalezionych struktur, najniższą wartość funkcjonału  $\tilde{\sigma}$  posiada struktura A15, bardzo podobna do swojego odpowiednika wśród monodispersyjnych pian, a zatem minimalizującej całkowitą powierzchnię piany struktury Weaire'a–Phelana. Domniemane minimum globalne okazało się mieć wartość  $\tilde{\sigma} = 26.9722$ , nieznacznie tylko niższą od zajmującej drugie miejsce na liście rekordów struktury A3. Gdyby istniała możliwość pokrycia całej trójwymiarowej przestrzeni przylegającymi do siebie jednakowymi kulami, to one stanowiłyby strukturę optymalną, gdyż dla kuli wartość  $\tilde{\sigma} = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{8}{3}} \approx 25.6463$ . Nieściśle rzecz ujmując można stwierdzić, iż zarówno komórki piany jak i domeny badanego przeze mnie układu dążą do upodobnienia się do kształtu idealnego - kuli. Analogia kończy się jednak już na strukturach, które w obu przypadkach są na drugim miejscu: w przypadku piany jest to struktura A2 (BCC). Tymczasem w tabeli 4.1 struktura A2 zajmuje lokatę gorszą, niż wiele innych struktur – część z nich w przypadku piany byłaby wręcz niestabilna.

## Rozdział 5

# Algorytmy użyte w symulacjach i analizie wyników

### 5.1 Układy z dyskretnymi cząstkami

Symulacja układu cząstek poruszających się ruchem Browna i podlegających reakcjom chemicznym jest dużym wyzwaniem dla programisty. Można ją bowiem zaimplementować na różne sposoby, począwszy od metod banalnych i zarazem nieefektywnych, aż po algorytmy wymagające użycia zaawansowanej matematyki, trudne technicznie, a przy tym efektywnością dorównujące metodom bazującym na przybliżeniu pola ciągłego.

W przypadku innych metod numerycznych zdarza się często, że zastosowanie znacznie bardziej skomplikowanej metody numerycznej przyspiesza obliczenia tylko nieznacznie. Tutaj natomiast wybór odpowiedniej metody może być w istocie wyborem między spędzeniem dnia na napisaniu programu wykonującego się później przez cały rok, a spędzeniem roku na przygotowaniu symulacji, która wykona się w ciągu jednego dnia.

Zapotrzebowanie na efektywną symulację układów reagujących ze sobą dyskretnych cząstek pojawiło się w związku z rozwojem biochemii i biologii molekularnej. W złożonych reakcjach chemicznych odbywających się w komórkach często uczestniczą niewielkie ilości cząstek. Przykładowo – w ścieżce biochemicznej, regulującej stężenie tryptofanu w bakterii *E. Coli*, uczestniczy jeden operator (centrum aktywne w określonym miejscu nici DNA), kilkaset molekuł represora TrpR, oraz kilkadziesiąt tysięcy cząsteczek samego tryptofanu [121]. Jeśli zachodząca przy takich ilościach cząsteczek reakcja jest limitowana przez dyfuzję, to do jej poprawnego opisu nie wystarczy kinetyka chemiczna – potrzebna jest symulacja uwzględniająca dyskretnie cząstki oraz przestrzenne aspekty

ich ruchu. Proste metody, bazujące na małych losowych przemieszczeniach cząstek w dyskretnej przestrzeni, są bardzo nieefektywne, gdyż średni czas pomiędzy reakcjami jest bardzo długi w porównaniu z ilością kroków, w których cząstki wykonują jedynie „beziproduktywne” błądzenie po siatce. Z kolei wydłużenie zasięgu pojedynczych skoków rodzi problemy związane z poprawnym uwzględnieniem zachodzących reakcji, do których potrzebne jest zbliżenie się cząstek na odległość znacznie mniejszą od długości skoków. Efektywna symulacja wymaga zatem losowania nowych położeń cząstek reagentów (oraz produktów ewentualnej reakcji) zgodnie z nietrywialnymi, wielowymiarowymi rozkładami prawdopodobieństwa, zależnymi od usytuowania przestrzennego cząstek<sup>1</sup>. Podejście to, określane akronimem GFRD od słów *Green's-Function Reaction Dynamics* [122, 123, 124] wymaga obliczania, tablicowania i interpolacji dystrybuant tych rozkładów, a także rozwiązywania kilku innych problemów technicznych, czyniących zagadnienie na tyle trudnym, że nie istnieją jeszcze szeroko dostępne programy umożliwiające wykonywanie tego rodzaju symulacji<sup>2</sup>.

W badaniach związanych z moim doktoratem symulacje układów z dyskretnymi cząstkami były potrzebne jedynie do celów testowych, w związku z czym użyłem prostej metody o niskiej efektywności. Cząstki poruszały się po regularnej siatce kwadratowej. Błądzenie przypadkowe polegało na tym, że w każdym ruchu cząstka mogła przemieścić się na jedno z sąsiednich pól z prawdopodobieństwem  $\epsilon$ , lub pozostać na poprzednim polu z prawdopodobieństwem  $1 - 4\epsilon$  (w przypadku dwuwymiarowym). Jeśli dane pole było już zajęte przez cząstkę innego typu, to z prawdopodobieństwem  $\beta$  następowała reakcja anihilacji i obie te cząstki były usuwane z układu. Użycie  $\beta = 1$  odpowiadało odległości reaktywnej równej stałej siatki, gdyż cząstki różnych typów nie mogły minąć się w odległości mniejszej niż ta stała. Użycie  $\beta < 1$  pozwalało na zmniejszanie odległości reaktywnej, gdyż cząstki mogły bez reakcji minąć się we wspólnym węźle siatki. Jedyłą trudnością techniczną tej metody było znajdowanie nowych miejsc dla cząstek które uległy reakcji anihilacji (bądź absorpcji na brzegu). Gdyby przechowywaną w pamięci komputera strukturą danych była tablica cząstek i ich położeń, wystarczyłoby wylosować w tej tablicy indeks dowolnej innej cząstki tego samego typu i przenieść odtwarzaną cząstkę we wskazane miejsce. Przechowywanie tablic cząstek powodowałoby jednak liniową zależność czasu wykonywania jednego kroku symulacji od liczby cząstek. W związku

---

<sup>1</sup>Na ich podstawie ocenia się najpierw prawdopodobieństwo zajścia reakcji i przeprowadza losowanie ustalające fakt zajścia reakcji, a następnie oblicza się nowe położenia cząsteczek substratów (jeśli reakcja nie zaszła) lub produktów reakcji.

<sup>2</sup>W naszym zakładzie zagadnieniem tym zajmuje się doktorant Marcin Tabaka.

z tym lista cząstek nie była nigdzie przechowywana – jedynymi wykorzystywanymi w symulacji strukturami danych były tablice zajętości węzłów siatki przez cząstki (nierozróżnialne) poszczególnych typów. Ruch wszystkich cząstek z danego węzła odbywał się jednocześnie: spośród  $k$  cząstek zajmujących dany węzeł, średnio  $k - 4k\epsilon$  pozostawało w tym węźle, zaś pozostałe  $4k\epsilon$  cząstek było losowo rozmieszczane na sąsiednich polach. Ilość losowań wynosiła 4 i nie zależała od  $k$ , dzięki czemu złożoność obliczeniowa symulacji stawała się niezależna od ilości cząstek (o ile było ich odpowiednio więcej, niż węzłów siatki). Modyfikacja ta utrudniała jednak losowanie nowych położenia usuniętych cząstek; aby je umożliwić, konieczne było użycie specjalnej struktury danych udostępniającej dystrybuanty rozkładów cząstek<sup>3</sup>.

## 5.2 Model ciągły dla jednego rodzaju cząstek

Omawiany poniżej algorytm został użyty w symulacjach komputerowych opisanych w rozdziale 1.5. Zastosowana konstrukcja algorytmu, polegająca na rozbiciu dyskretnego operatora ewolucji na kilka kroków, których złożenie i naprzemienne wykonywanie odpowiada (z pewnym niewielkim błędem) działaniu oryginalnego operatora ewolucji, jest znana w literaturze pod nazwami *fractional steps method* oraz – częściej – *operator splitting* [125]. Metody tego typu używane są głównie w symulacjach zjawisk, w których opisie analitycznym występują całki ruchu lub inne prawa zachowania, zaś odpowiedni model numeryczny – nawet pomimo stabilności – może nie gwarantować ścisłego spełnienia tych praw z uwagi na błędy dyskretyzacji. Rozbicie algorytmu na kroki pozwala zmniejszyć do zera błąd niezachowania pożądanej wielkości, na ogół kosztem nieznacznego powiększenia innych błędów numerycznych (na przykład odchylenia trajektorii).

Zamierzamy stworzyć numeryczny odpowiednik równania(1.13) w dyskretnej przestrzeni z krokiem czasowym  $\Delta t = 1$ , siatką przestrzenną o oczku  $\Delta x = \Delta y = 1$  oraz dyskretnym odpowiednikiem laplasjanu  $\Delta p(x, y)$  w postaci:

$$\Delta_{i,j}^t = p_{i-1,j}^t + p_{i+1,j}^t + p_{i,j-1}^t + p_{i,j+1}^t - 4p_{i,j}^t \quad (5.1)$$

Stosując wobec równ.(1.13) metodę Eulera, otrzymujemy:

$$p_{i,j}^{t+1} - p_{i,j}^t = D\Delta_{i,j}^t - Dp_{i,j}^t \sum_{n,m} \Delta_{n,m}^t \quad (5.2)$$

<sup>3</sup>organizacja takiej struktury wymaga szybkiej, rzędu  $o(1)$ , aktualizacji wartości przy przesunięciach cząstek o jeden węzeł, oraz nie wolniejszej niż  $o(N_x)$  aktualizacji wartości przy usunięciu lub dodaniu jednej cząstki w dowolnym miejscu siatki

Niestety, powyższy schemat różnicowy jest wypośredkowany w czasie  $t + 1/2$ , zatem jego iterowanie dla całkowitych czasów będzie prowadziło do akumulacji błędów (w szczególności, szybkiej utraty normalizacji gęstości). Użycie zmodyfikowanej metody Eulera lub jednej z metod Rungego-Kutty z tym samym krokiem czasowym zmniejszyłoby znacząco stopień utraty normalizacji, lecz nie wyeliminowałoby jej całkowicie. Wprowadzamy zatem niewielką modyfikację powyższego schematu:

$$p_{i,j}^{t+1} - p_{i,j}^t = D\Delta_{i,j}^t - Dp_{i,j}^{t+1} \sum_{n,m} \Delta_{n,m}^t \quad (5.3)$$

dzięki której normalizacja gęstości jest zachowana dopóty, dopóki obliczenia są prowadzone z nieskończoną dokładnością<sup>4</sup>. Z równania (5.3) dostajemy bowiem:

$$p_{i,j}^{t+1} = \frac{p_{i,j}^t + D\Delta_{i,j}^t}{1 + D \sum_{n,m} \Delta_{n,m}^t} \quad (5.4)$$

zaś po wysumowaniu po  $i, j$ :

$$\sum_{i,j} p_{i,j}^t = 1 \implies \sum_{i,j} p_{i,j}^{t+1} = 1 \quad (5.5)$$

co wystarczałoby do zachowania normalizacji w przypadku nieskończonej precyzji obliczeń. Jej brak może prowadzić do narastania błędu w kolejnych iteracjach równ.(5.4). Załóżmy mianowicie, że wskutek niedokładności obliczeń normalizacja gęstości stanie się równa  $1 + \epsilon$ :

$$\sum_{i,j} p_{i,j}^t = 1 + \epsilon_t \quad (5.6)$$

przy czym  $\epsilon$  jest małą (wobec jedności) liczbą o dowolnym znaku. Z równania (5.4) otrzymujemy:

$$\epsilon_{t+1} = \frac{1}{1 + D \sum_{n,m} \Delta_{n,m}^t} \epsilon_t \quad (5.7)$$

Ponieważ wartość sumy w mianowniku jest zawsze ujemna, współczynnik wzmocnienia błędu staje się większy od jedności, co oznacza akumulację błędów.

By jej zapobiec, przepisujemy równ.(5.4) w postaci:

$$p_{i,j}^{t+1} = \frac{p_{i,j}^t + D\Delta_{i,j}^t}{\sum_{n,m} (p_{n,m} + D\Delta_{n,m}^t)} \quad (5.8)$$

Obecnie normalizacja gęstości jest odtwarzana w każdej iteracji.

<sup>4</sup>dokładność obliczeń zmiennoprzecinkowych nie ma związku z wielkością kroków dyskretyzacji

Wyprowadzając powyższy wzór nie korzystałem jawnie z metody *operator splitting*, jednakże otrzymany schemat jest z nią w pełni zgodny. By to pokazać, wprowadźmy pomocniczą macierz  $q_{i,j}$  o wartościach:

$$q_{i,j} = p_{i,j}^t + D\Delta_{i,j}^t \quad (5.9)$$

Powyższy (pierwszy) krok reprezentuje wyłącznie dyfuzję.

W drugim kroku jawnie przywracamy normalizację:

$$W = \left( \sum_{i,j} q_{i,j} \right)^{-1} ; \quad p_{i,j}^{t+1} = W \cdot q_{i,j} \quad (5.10)$$

Jak widać, użyta metoda sprowadza się do naprzemiennego wykonywania kroków związanych z dyfuzją oraz kroków renormalizacji gęstości.

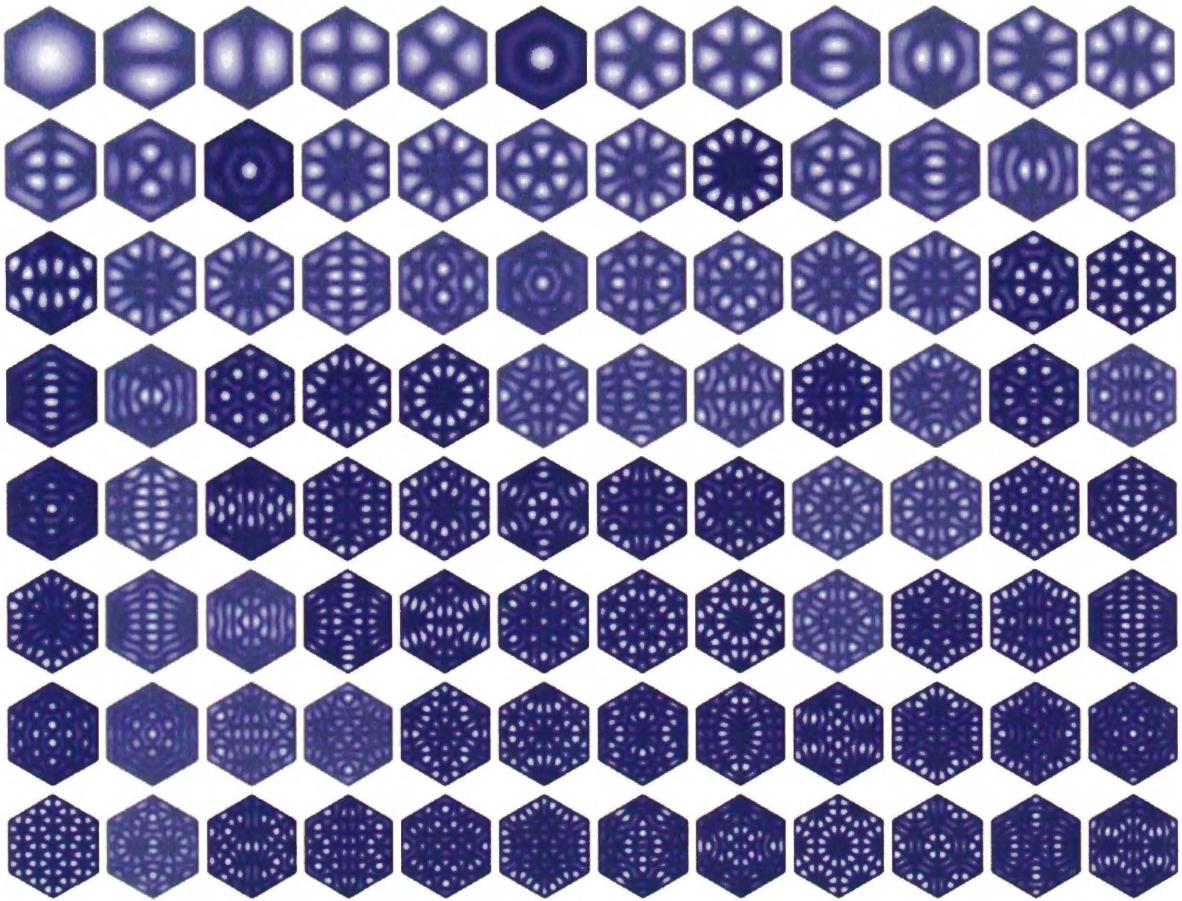
### 5.3 Modyfikacje pozwalające na znajdowanie dowolnych funkcji i wartości własnych laplasjanu

Zgodnie z uwagami zamieszczonymi w rozdz.1.6, istnieje wiele podobieństw pomiędzy modelem ciągłym zaimplementowanym w rozdz.5.2 a iteracyjnymi metodami uzyskiwania funkcji i wektorów własnych laplasjanu. W związku z powyższym, a także w związku z zapotrzebowaniem na takie metody jakie pojawiło się w trakcie moich badań, przedstawiam szkieletowy opis modyfikacji przekształcających algorytm z rozdz.5.2 w początkowo prymitywny, a w miarę uwzględniania kolejnych poprawek – szybki i zaawansowany technicznie *eigensolver*.

Algorytm opisany w rozdz.1.5 prowadzi do znalezienia pierwszej funkcji własnej laplasjanu, pokrywającej się ze stanem stacjonarnym symulowanego procesu. Modyfikując krok renormalizacji (równ.5.10) na taki, który zamiast stałości całki przestrzennej z  $p(\mathbf{r})$  gwarantuje stałość całki z  $p^2$ , uzyskujemy algorytm, którego iteracja nadal prowadzi do znalezienia funkcji własnej laplasjanu, lecz już bez założenia o nieujemności  $p(\mathbf{r})$ . Na ogół rozwiązaniem otrzymanym po rozpoczęciu iteracji od dowolnego  $p$  będzie funkcja  $u_1$  (patrz rozdz.1.3.1). Zapamiętujemy to rozwiązanie, i ponownie używamy tego samego algorytmu, jednak tym razem jako danych początkowych używamy dowolnego wektora ortogonalnego do  $u_1$ , a także później, w trakcie pracy algorytmu przeplatamy wykonanie pewnej liczby iteracji procedurą usuwania z rozwiązań pośrednich składowej równoległej (w znaczeniu: nieortogonalnej) do  $u_1$ . Wynikiem końcowym będzie funkcja własna laplasjanu ortogonalna do  $u_1$ , a przy tym o jak najniższej wartości własnej –



czyli na ogół funkcja  $u_2$ . Mając  $u_1$  oraz  $u_2$  możemy w podobny sposób znaleźć  $u_3$ , jako ortogonalne nich, i tak dalej – aż do  $u_n$ , jako funkcji ortogonalnej do swoich  $n - 1$  poprzedników. Szybkość zbieżności takiego algorytmu (w powyższej wersji nazywanego metodą potęgową[32]) jest tym lepsza, im większe są różnice sąsiadujących ze sobą wartości własnych. Brak zbieżności nie jest jednak przeszkodą. Obliczanie  $u_i$  możemy bowiem przerwać po wykonaniu zadanej maksymalnej liczby kroków, po czym przejść do obliczania funkcji  $u_{i+1}$  i następnych. Kiedy trafimy wreszcie na  $(i+k)$ -tą wartość własną, która wyraźnie różni się od poprzedniej, algorytm znów stanie się zbieżny, zaś niepoprawnie otrzymane (z powodu przedwczesnego przzerwania obliczeń) funkcje  $u_i, \dots, u_{i+k-1}$  będzie można później poprawić innymi metodami w ramach rozpiętej na nich podprzestrzeni  $k$ -wymiarowej. Poprawienie  $k$  wymiarowego bloku funkcji wymaga jedynie skonstruowania (w oparciu o wartości funkcjonału  $\sigma$  dla znalezionych funkcji) macierzy symetrycznej  $k \times k$  i sprowadzenia jej do postaci diagonalnej metodami algebraicznymi, na przykład metodą QR. Połączenie metody potęgowej z opisaną ortogonalizacją blokową należy do klasy pomysłów, które prof. Lubomir Gabała z Instytutu Fizyki U.J. zwykł określać mianem „furmanek z silnikami odrzutowymi” – rolę furmanki pełni tutaj wolno zbieżna metoda potęgowa. Znaczącą poprawę jej działania można uzyskać w oparciu o analizę kilku kolejnych iteracji tej metody i jej wyników pośrednich (odpowiadających próbkowaniu ewoluującej funkcji  $p(\mathbf{r}, t)$  z interwałem czasowym  $\Delta t$ ). Funkcje  $p(\mathbf{r}, t)$ ,  $p(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ ,  $p(\mathbf{r}, t + 2\Delta t)$ ,  $\dots$ ,  $p(\mathbf{r}, t + (j-1)\Delta t)$  są na ogół linowo niezależne, i można je potraktować jako (nieortogonalną) bazę pewnej przestrzeni funkcyjnej zwanej podprzestrzenią Kryłowa. Wykorzystanie informacji o tej podprzestrzeni, a w szczególności o wartościach funkcjonału  $\sigma$  dla wektorów do tej przestrzeni należących, jest podstawą większości szybkich *eigensolverów*, w tym metod Lanczosa, Arnoldiego i Jacobiego–Davidsona. Różnice między tymi metodami sprowadzają się do sposobu konstrukcji kolejnego przybliżenia funkcji próbnej  $p$ , oraz do różnych sposobów obchodzenia trudności numerycznych związanych z faktem, że wektory napinające przestrzeń Kryłowa mogą być prawie równoległe (złe uwarunkowanie numeryczne zagadnienia ortogonalizacji takiej bazy). Najszybsze znane metody wykonują dodatkowo wstępną transformację operatora ewolucji przy pomocy odpowiednio skonstruowanego *preconditionera*. Wszystkie wymienione metody zostały opisane w niesłychanie użytecznej książce pod redakcją Zhaojun Bai[32]. Przykład działania zaimplementowanego przeze mnie *eigensolvera* (opartego o wyżej opisane modyfikacje algorytmu z rozdz.1.5 oraz metodę poszukiwania kierunku najszybszego spadku wartości  $\sigma$  w podprzestrzeni



Rysunek 5.1: Dziewięćdziesiąt sześć początkowych funkcji własnych laplasjanu dla sześciokąta foremnego przybliżonego na siatce kwadratowej zawierającej  $110 \times 125$  węzłów. Natężenie bieli proporcjonalne do kwadratu wartości funkcji w danym punkcie.

Kryłowa) przedstawia rys.5.1. Badane zagadnienie dotyczyło znalezienia kilkudziesięciu początkowych funkcji własnych laplasjanu z pochłaniającymi warunkami brzegowymi na sześciokącie foremnym. Natężenie koloru białego na tych rysunkach jest proporcjonalne do kwadratu wartości znalezionej funkcji własnej.

## 5.4 Model współistniejących gęstości dla wielu reagentów

Dyskretyzację modelu ciągłego opisującego ewolucję współistniejących gęstości dla  $n$  reagentów można przeprowadzić w oparciu o rozumowanie podobne do przedstawionego w rozdz. 5.2, z uwzględnieniem wyrazów mieszanych odpowiadających w równaniu (2.4) za anihilację przy skończonej wartości stałej  $\kappa$ . Gęstości w kroku czasowym  $t+1$  obliczane są na podstawie wartości znanych z kroku  $t$  następująco:

$$p_{k,i,j}^{t+1} - p_{k,i,j}^t = D\Delta_{k,i,j}^t - Dp_{k,i,j}^{t+1} \sum_{n,m} \Delta_{kn,m}^t - \kappa p_{k,i,j}^t \sum_{r \neq k} p_{r,i,j}^t \quad (5.11)$$

przy czym oznaczenia są analogiczne do stosowanych w równ. (5.3) z indeksami  $k$  i  $r$  rozróżniającymi poszczególne składniki. Analogicznie do rozdz. 5.2, obliczenia można podzielić na trzy kolejne kroki: pierwszy - związany jedynie z dyfuzją cząstek, drugi - odpowiadający za anihilację i trzeci - przywrócenie normalizacji rozkładów. Podobnie do przypadku z rozdz. 5.2 metoda ta gwarantuje zachowanie normalizacji, jednak pojawia się tu niebezpieczeństwo niestabilności algorytmu dla dużych wartości stałej anihilacji  $\kappa$ . Groźbę niestabilności widać wprost z równania (5.11). Mianowicie, jeśli iloczyny mieszane gęstości w pewnym węźle siatki będą w danej chwili dostatecznie duże, to gęstość w nowym kroku czasowym może stać się ujemna – co oczywiście nie ma fizycznego sensu, i na dodatek prowadzi do lawinowego kumulowania się błędów podobnie jak przy próbie rozwiązywania równania dyfuzji metodą Eulera z odwróconą strzałką czasu. Przy określonej, zadanej odgórnie wartości stałej  $\kappa$ , stabilność można osiągnąć poprzez zwiększenie ilości węzłów siatki  $m$ , a to dlatego, że gęstości skalują się przy tym jak  $m^{-1}$ , zaś iloczyny mieszane jak  $m^{-2}$ . Konieczność stosownego do rozmiarów siatki ograniczenia  $\kappa$  można łatwo zrozumieć na podstawie rys.2.2 – widzimy bowiem, że aby profil interfejsu (wyrażenie  $\kappa p_a p_b$  w zależności od  $r$ ) był reprezentowany na dyskretnej siatce, to wartość  $\kappa$  musi być na tyle mała, by interfejs miał szerokość odpowiednio większą od stałej siatki,  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ .

Ograniczenie stabilności, obecne zwłaszcza dla dużych wartości  $\kappa$ , dyskwalifikuje przydatność opisanej metody w granicy nieskończonej reaktywności, a zatem również pełnej separacji reagentów. Innym mankamentem tej metody jest konieczność przechowywania  $n$  niezależnych,  $m$  wymiarowych tablic gęstości, a zatem zależność złożoności obliczeń i zajętości pamięci komputera od liczby reagentów  $n$ . W związku z powyższym, używałem powyższej metody jedynie do celów testowych oraz do badania zależności ewolucji gęstości (zwłaszcza w sąsiedztwie interfejsu) od  $\kappa$ .

## 5.5 Granica pełnej separacji dla wielu reagentów

Zgodnie z rozdz.2.5, przypadek graniczny,  $\kappa \rightarrow \infty$ , jest równoznaczny z ewolucją daną równaniami 2.7 i 2.8 przy warunku 2.9. Numeryczna realizacja tego warunku sprowadza się do przyjęcia reguły, iż jeden węzeł sieci może być okupowany tylko przez jeden reagent – gęstości pozostałych składników są równe zeru. Dzięki temu nie musimy już przechowywać w pamięci  $n$  różnych tablic gęstości dla  $n$  składników - wystarczy jedna struktura danych przypisująca każdemu węzłowi sieci gęstość okupującego składnika,

oraz przynależność do wybranego typu (liczbę całkowitą z przedziału od 1 do  $n$ , ewentualnie z dodatkowymi wartościami spoza tego przedziału sygnalizującymi węzły puste lub należące do brzegu). Metoda symulacji, podobnie jak w przypadku z rozdz.5.4, polega na przeplataniu kroków odpowiadających kolejno: dyfuzji, anihilacji i renormalizacji rozkładów. Krok dyfuzji oraz krok renormalizacji wyglądają podobnie jak w rozdz.5.4, natomiast krok anihilacji polega na przywróceniu jednoznaczności przypisania węzłów do określonych składników. Jednoznaczność ta zostaje bowiem naruszona po wykonaniu kroku dyfuzji; w węzłach przylegających do interfejsu (a zatem takich, które sąsiadują z co najmniej jednym węzłem zajmowanym przez obcy składnik), wskutek nielokalności dyskretnego operatora Laplace'a, mogą pojawić się niezerowe gęstości obcych składników, napływających z sąsiednich węzłów. Aby rozstrzygnąć, który składnik pozostanie w danym węźle, oraz ustalić jego nową wartość gęstości, każdy węzeł, w którym pojawiła się konkurencja składników, jest traktowany jako infinitezymalny reaktor chemiczny, w którym konkurujące reagenty reagują aż do skompletowania reakcji, tzn. do momentu, w którym pozostanie tylko jeden, wiodący składnik (opis ilościowy w rozdz.5.6). Zakładamy przy tym, że skompletowanie następuje w czasie krótszym, niż krok czasowy symulacji, a także, iż przebieg reakcji odbywa się w warunkach mieszaniny idealnej, a zatem zgodnie z równaniami kinetyki chemicznej. Z oczywistych względów nie interesuje nas przebieg czasowy tej reakcji, a tylko jej stan końcowy, w którym określony jest pozostający w danym węźle składnik oraz jego gęstość.

Oznaczając krok dyfuzji, anihilacji i renormalizacji ułamekowymi indeksami czasowymi  $t+1/3$ ,  $t+2/3$  i odpowiednio  $t+3/3 = t+1$ , mamy zatem następujący ciąg obliczeń składających się na wykonanie pełnego kroku czasowego symulacji:

### 1. Krok dyfuzji

Dla wszystkich węzłów, poza węzłami oznaczonymi jako zewnętrzne punkty brzegowe, obliczamy gęstości poszczególnych składników<sup>5</sup> po kroku dyfuzji:

$$p_{k_{i,j}}^{t+1/3} = p_{k_{i,j}}^t + D\Delta_{k_{i,j}}^t \quad (5.12)$$

### 2. Krok anihilacji

Dla każdego węzła  $(i, j)$ , w którym za sprawą dyfuzji pojawiły się niezerowe gęstości więcej niż jednego składnika, rozstrzygamy nowy typ  $k$ , oraz nową gęstość

<sup>5</sup> Rozróżnienie  $p_{1_{i,j}}$ ,  $p_{2_{i,j}}$ , ...,  $p_{n_{i,j}}$  jest tylko formalne, ponieważ w rzeczywistości mamy do czynienia z jedną tablicą gęstości - zapamiętanie wartości dla różnych składników jest potrzebne tylko na czas obliczeń w określonym węźle

$p_k$ , zgodnie z opisaniem w rozdz.5.6 modelem reaktora chemicznego, a zatem:

$$k : p_{k,i,j}^{t+1/3} = \max \left\{ p_{1,i,j}^{t+1/3}, \dots, p_{n,i,j}^{t+1/3} \right\} \quad (5.13)$$

$$p_{k,i,j}^{t+2/3} = (z_k)^{2-n} \prod_{l=1 \dots n, l \neq k} (z_k - z_l) \quad (5.14)$$

gdzie:

$$z_k = p_{k,i,j}^{t+1/3} \quad z_l = p_{l,i,j}^{t+1/3}$$

Jeśli na skutek braku jednej maksymalnej gęstości nie można jednoznacznie wyłonić  $k$ , wówczas gęstość zostaje wyzerowana - węzeł staje się pusty.

### 3. Krok renormalizacji:

$$W_k = \sum_{i,j} p_{k,i,j}^{t+2/3} \quad (5.15)$$

$$p_{k,i,j}^{t+3/3} = \frac{1}{W_k} p_{k,i,j}^{t+2/3} \quad (5.16)$$

#### 5.5.1 Obliczanie produkcji entropii

W przypadku modelu ciągłego, produkcja entropii została zdefiniowana w równaniu 2.10 jako suma wkładów pochodzących od wszystkich reagentów, przy czym wkład od  $k$ -tego reagenta można obliczyć na dwa równoważne (równ.2.12 oraz 1.36) sposoby:

$$\sigma_k[p_k] = -2D \frac{\int_V p_k \Delta p_k dV}{\int_V p_k^2 dV} = 2D \frac{\int_V (\nabla p_k)^2 dV}{\int_V p_k^2 dV} \quad (5.17)$$

Przejdźcie do modelu dyskretnego wymaga obliczania członów  $\sigma_k$  na podstawie wartości  $p_{k,i,j}$  w węzłach sieci, przy czym metodę obliczeń można wybrać na wiele sposobów. W powyższym równaniu możemy użyć zarówno wersji z laplasjanem, jak i z kwadratem gradientu – przy czym na ogół otrzymamy różne wyniki (w przypadku dyskretnym równanie to nie jest bowiem spełnione ściśle). Nieoczywista jest również kwestia wyboru odpowiednika numerycznego operatorów różniczkowych (gradientu lub laplasjanu). Ponadto musimy wybrać odpowiednią metodę numerycznego obliczenia całek (kwadratury prostokątne, trapezów, bądź też interpolacyjne) określając przy tym we właściwy sposób ich granice – obszar całkowania dla danego reagenta nie kończy się wszak w węzłach, lecz obejmuje części oczek sieci ograniczone odcinkami interfejsów. Ponieważ całki są dwuwymiarowe, obliczanie kwadratur innych niż prosta suma wartości w węzłach może

być bardzo kosztowne numerycznie. Wszystkie powyższe problemy sprawiają, że wybór stosowanej metody obliczeń, a w szczególności oszacowanie jej błędu, jest zadaniem trudnym. Trzeba jednak pamiętać, że funkcje  $p_k$ , zwłaszcza w późnej fazie ewolucji (tzn. blisko stanu stacjonarnego) mają pewne określone własności, których znajomość może pomóc w wyborze właściwej metody. Na potrzeby niniejszej rozprawy przyjąłem założenie, iż użyta metoda powinna dawać możliwie dokładne wyniki w otoczeniu stanu stacjonarnego (m.in. dlatego, że wszelkie znane mi okazje do porównań wyników symulacji z przewidywaniami teoretycznymi ograniczają się do stanów stacjonarnych). Ostatecznie przyjąłem wariant zawierający laplasjan, z całkami zastąpionymi prostym sumowaniem po węzłach, a zatem obliczałem  $\sigma_i$  według wzoru:

$$\sigma_k = -2D \left( \sum_{i,j} p_{k_{i,j}} {}^8\Delta_{k_{i,j}} \right) / \left( \sum_{i,j} p_{k_{i,j}} p_{k_{i,j}} \right) \quad (5.18)$$

gdzie wskaźniki  $\{i, j\}$  obejmują jedynie węzły zajęte przez  $k$ -ty składnik, zaś  ${}^8\Delta_{k_{i,j}}$  jest 17-punktowym dyskretnym operatorem Laplace'a ósmego rzędu[126], o postaci:

$$\begin{aligned} {}^8\Delta_{i,j} = & \left[ \begin{array}{l} -28700 \quad p_{i,j} \\ +8064 \left( p_{i+1,j} + p_{i-1,j} + p_{i,j+1} + p_{i,j-1} \right) \\ -1008 \left( p_{i+2,j} + p_{i-2,j} + p_{i,j+2} + p_{i,j-2} \right) \\ +128 \left( p_{i+3,j} + p_{i-3,j} + p_{i,j+3} + p_{i,j-3} \right) \\ -9 \left( p_{i+4,j} + p_{i-4,j} + p_{i,j+4} + p_{i,j-4} \right) \end{array} \right] / 5040 \end{aligned} \quad (5.19)$$

Dla uproszczenia zapisu pominięto wspólny dla wszystkich elementów indeks  $k$ .

Przyjęta przeze mnie metoda może się wydawać kontrowersyjna: po pierwsze – ze względu na połączenie bardzo dokładnego rozwinięcia laplasjanu w porównaniu z najprymitywniejszym możliwym sposobem obliczania całek, po drugie – z uwagi na fakt iż do samego rozwiązywania równań użyłem dyskretnego laplasjanu rzędu drugiego (równ.5.1), a otrzymane wyniki chcę interpretować z użyciem tego samego operatora w wersji dokładniejszej o 6 rzędów.

Pierwsza z powyższych wątpliwości byłaby uzasadniona, gdyby przedmiotem całkowania była dowolna funkcja. Jednak skądinąd wiemy, że jest ona rozwiązaniem określonego układu równań różniczkowych, i że w otoczeniu stanu stacjonarnego rozwiązanie to dąży do odpowiedniej funkcji własnej laplasjanu. Jeśli w równaniu 5.18 użyjemy funkcji własnej operatora  ${}^8\Delta$  (czyli de facto laplasjanu), to otrzymana wartość  $\sigma$  będzie niezależna od wybranej kwadratury, o ile tylko będzie to ta sama kwadratura w liczniku

i mianowniku (tzn. obydwu nawiasach) równania 5.18. W stanie stacjonarnym byłoby wręcz możliwe zastąpienie obu sum po wszystkich węzłach sumami po dowolnych węzłach z dowolnymi wagami – byle tak samo w odniesieniu do licznika i mianownika – wartość  $\sigma$  nie zmieniłaby się. W szczególności, zamiast sum moglibyśmy użyć wartości odpowiednich iloczynów w jednym wybranym węźle, otrzymując w stanie stacjonarnym poprawną wartość  $\sigma$ . Powyższa argumentacja dowodzi, iż wybór odpowiedniej kwadratury może mieć znaczenie jedynie w stanach dalekich od stacjonarnego – w praktyce, jedynie na początku symulacji. Z przeprowadzonych testów wynika, iż błąd związany z wyborem kwadratury maleje w czasie znacznie szybciej, niż różnica  $\sigma(t) - \sigma(\infty)$ .

Pozostaje zatem wyjaśnić zastosowanie laplasjanu ósmego rzędu do analizy wyników symulacji modelowanej z użyciem laplasjanu rzędu drugiego. Czy nie lepiej byłoby użyć tego samego operatora dyskretnego w obu przypadkach? Na początek wyobraźmy sobie, że w samej symulacji (do wykonania kroku dyfuzji) używamy formuły 5.19 zamiast równ.5.1. Czy poprawiłoby to wyniki symulacji? Czy przyspieszyłoby obliczenia, poprawiając stabilność metody dla dużych wartości stałej dyfuzji? Okazuje się, że odpowiedź na oba powyższe pytania jest negatywna. Aby poprawić stabilność i dokładność symulacji, powinniśmy przede wszystkim zmodyfikować operator dyskretnego różniczkowania po czasie, używając na przykład metod Rungego–Kutty. Zastosowanie formuły 5.19 pozwoliłoby wprawdzie osiągnąć zadaną dokładność na siatce o odpowiednio mniejszej liczbie oczek, jednak artefakty wprowadzane przez tak zdefiniowany laplasjan dyskwalifikują jego użycie do celów numerycznego rozwiązywania jakichkolwiek równań różniczkowych<sup>6</sup>. Laplasjan drugiego rzędu (równ.5.1) jest zatem odpowiedni do samej symulacji, a ponadto, jego funkcje własne dla pewnej klasy zbiorników (w tym prostokątnych ramek zorientowanych zgodnie z siecią) dokładnie pokrywają się z funkcjami własnymi analogicznego problemu ciągłego (ściślej: z wartościami tych funkcji obliczonymi w węzłach sieci po uzgodnieniu wspólnej dla obu przypadków normalizacji). Mimo pełnej zgodności funkcji własnych, same wartości własne, obliczone dla laplasjanu drugiego rzędu jako stosunek wartości operatora do wartości funkcji w danym węźle, są obarczone błędami względnymi rzędu  $N_x^{-2} + N_y^{-2}$ , a zatem w typowej symulacji na siatce  $100 \times 100$  osiągają wartość rzędu  $10^{-4}$ . To dosyć dużo, w porównaniu z zakresem zmienności  $\sigma$  w końcowym etapie ewolucji. Tymczasem obliczenie stosunku  ${}^8\Delta_{i,j}$  do  $p_{i,j}$

---

<sup>6</sup>główną wadą takiego operatora jest nietrywialność tzw. *null space*, a zatem obecność zerowych wartości własnych; chcąc używać operatora wyższego rzędu do rozwiązywania równań różniczkowych należy wykorzystać inną postać operatora, wykorzystującą nie tylko węzły leżące wzdłuż dwóch krzyżujących się linii, ale również na ukos od węzła centralnego

w dowolnym węźle oddalonym od brzegu zbiornika o co najmniej 5 stałych sieci pozwala na osiągnięcie zgodności między obliczoną wartością  $\sigma$  a wartością teoretyczną dla przypadku ciągłego na poziomie  $10^{-15}$ . Jest to dokładność porównywalna z maksymalną dokładnością obliczeń osiągalnych w trybie podwójnej precyzji<sup>7</sup>.

Powyższe rozważania dotyczyły układu z prostokątnym zbiornikiem i jednym składnikiem, niemniej, równie duża dokładność osiągana jest w przypadku dwóch składników oraz w niektórych stanach stacjonarnych układów wieloskładnikowych. Ogólnie, dla dowolnego kształtu brzegu i dowolnej liczby składników, w otoczeniu stanu stacjonarnego, teoretyczne oszacowanie maksymalnego błędu względnego obliczenia  $\sigma$  używaną przezemnie metodą daje wielkość rzędu  $1/M$ , gdzie  $M$  jest polem powierzchni zajmowanej domeny składnika wyrażonym w oczkach sieci. Na ogół błąd ten jest znacznie mniejszy od tej wartości, a w wielu numerycznie zbadanych przypadkach zbliża się do limitu  $10^{-15}$ .

Pozostaje omówić sposób obliczania  ${}^8\Delta$  dla węzłów znajdujących się blisko brzegów naczynia (lub domen innych typów), a zatem takich, dla których część użytego w równ.5.19 sąsiedztwa znajduje się poza siecią, lub też należy do domeny obcego składnika. Przyjąłem zasadę, iż dla węzłów wychodzących poza siatkę, gęstości obliczane są metodą odbicia analizowanego rozkładu od linii brzegowej połączonego ze zmianą znaku na przeciwny. Natomiast dla węzłów znajdujących się w obrębie sieci, ale na obszarach zajętych przez inne składniki, używana jest ich gęstość wzięta z przeciwnym znakiem. Postępowanie takie jest uzasadnione wszędzie, poza narożnikami domen – jednak udział tych narożników w obliczanych numerycznie całkach jest znikomy, bowiem gęstość w otoczeniu narożnika jest zawsze bardzo mała<sup>8</sup>, i na dodatek wchodzi do całek w drugiej potędze.

## 5.6 Model reaktora z doskonałym mieszaniem

W niniejszym rozdziale podaję uzasadnienie równań 5.13 i 5.14, użytych w symulacjach do określenia typu i gęstości składnika pozostającego w węźle siatki po wykonaniu kroku anihilacji. Zakładamy, że reagenty znajdujące się tam wskutek uprzednio wykonanego kroku dyfuzji tworzą mieszaninę idealną, której skład zmienia się wskutek reakcji anihilacji, przebiegającej aż do wyczerpania składników (interesuje nas jedynie stan końcowy reakcji - a zatem odpowiedź na pytanie który składnik pozostał w węźle, i jaka jest jego

<sup>7</sup> mowa o typowym koprocesorze arytmetycznym współczesnego peceta, dla którego  $\epsilon_{double} \approx 10^{-17}$

<sup>8</sup> jest ona proporcjonalna do kwadratu odległości od narożnika



gęstość). Niech  $x_i(t)$ , ( $i = 1 \dots n$ ) oznacza stężenie  $i$ -tego składnika w czasie<sup>9</sup>. Zgodnie z równaniami kinetyki chemicznej:

$$\frac{dx_i}{dt} = -R x_i \sum_{j \neq i} x_j \quad (5.20)$$

gdzie  $R > 0$  jest stałą reakcji. Zarówno jej wartość jak i przebieg reakcji w czasie są nieistotne z punktu widzenia stanu końcowego ( $t \rightarrow \infty$ ). Co więcej, stan ten można znaleźć bez rozwiązywania powyższego układu równań różniczkowych, ponieważ posiada on całki pierwsze. Definiując wyrażenia pomocnicze:

$$s(t) = \sum_{i=1}^n x_i \quad , \quad q_j(t) = \prod_{i \neq j} (x_j - x_i) \quad (5.21)$$

i przepisując układ równań różniczkowych dany równ.(5.20) w postaci:

$$\dot{x}_i = R(x_i^2 - x_i s) \quad (i = 1 \dots n) \quad (5.22)$$

można łatwo wykazać, iż wyrażenia  $x_j^{2-n} q_j$  są jego całkami pierwszymi<sup>10</sup>. Przykładowo, jeśli  $x_j > 0$ , oraz wszystkie pozostałe  $x_i$  dla  $i \neq j$  są różne od  $x_j$ , dostajemy:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(x_j^{2-n} q_j) &= (2-n)x_j^{1-n} \dot{x}_j q_j + x_j^{2-n} \sum_{k \neq j} q_j \frac{\dot{x}_j - \dot{x}_k}{x_j - x_k} \\ &= R x_j^{2-n} q_j \left[ (2-n)(x_j - s) + \sum_{k \neq j} (x_j + x_k - s) \right] \\ &= R x_j^{2-n} q_j [(2-n)(x_j - s) + (n-1)x_j + s - x_j - (n-1)s] \\ &= 0, \end{aligned}$$

Założmy, że stężenie  $x_j$  jest większe od każdego z pozostałych stężeń. Wówczas, dla  $i \neq j$ , stężenia dążą do zera, a zatem:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x_i(t) = 0$$

Korzystając z tego faktu oraz porównując wyrażenia  $x_j(t)^{2-n} q_j(t)$  dla  $t = 0$  i  $t \rightarrow \infty$ , otrzymujemy:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x_j(t) = x_j(0)^{2-n} \prod_{i \neq j} [x_j(0) - x_i(0)]$$

<sup>9</sup>czas  $t$  zmienia się tu od 0 do  $\infty$  a przy tym nie ma nic wspólnego z czasem w macierzystej symulacji, do której potrzebny jest jedynie stan końcowy rozważanej tu reakcji

<sup>10</sup>całką pierwszą układu równań różniczkowych nazywamy taką funkcję jego zmiennych dynamicznych, która pozostaje stała w czasie, jeśli zmienne te są rozwiązaniami układu

Powyższe wyrażenie jest niezerowe tylko wtedy, gdy  $x_j > x_i, \forall i \neq j$ . Wówczas,  $j$  staje się poszukiwanym typem, zaś  $x_j$  poszukiwaną gęstością w rozważanym węźle. W przeciwnym wypadku, gdy co najmniej dwa najwyższe stężenia początkowe są sobie równe, wynikiem końcowym jest węzeł pusty (zerowe gęstości wszystkich składników).

## 5.7 Znajdowanie przebiegu granic między składnikami w dwóch wymiarach

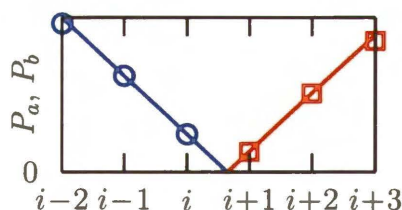
W granicy pełnej separacji, a zatem w przypadku gdy każdy spośród węzłów sieci jest zajmowany przez jeden składnik (względnie – pozostaje pusty, lub przypisany do zewnętrznie zadanego brzegu naczynia) możemy połączyć sąsiadujące ze sobą węzły tego samego typu, i otrzymać w ten sposób mapę rozmieszczenia składników. Granice między obszarami zajęтыми przez różne składniki będą wówczas określone z dokładnością do stałej sieci,  $\Delta x, \Delta y$ . Wykorzystując informację o gęstościach składników w węzłach można tę dokładność znacząco poprawić, wyznaczając przebieg linii granicznych w oczkach sieci z błędem znacznie mniejszym od  $\Delta x, \Delta y$ . Gdybyśmy mieli do czynienia z pojedynczym polem skalarnym, próbkowanym w węzłach sieci, znalezienie wartości między węzłami byłoby kwestią zwykłej interpolacji, tym dokładniejszej, im więcej sąsiednich węzłów wykorzystalibyśmy do konstrukcji wielomianu interpolacyjnego<sup>11</sup>. Jednakowoż, zamiast jednego pola skalarnego mamy tutaj tyle różnych pól, ile jest sąsiadujących ze sobą domen reagentów, a przy tym poszukujemy ich wspólnych poziomic zerowych, mimo iż nie istnieją węzły, w których pola te byłyby ujemne. Co więcej, oprócz przebiegu linii granicznych chcemy również znaleźć położenia rozgałęzień tych linii. Rozgałęzienia te mają na ogół postać punktów potrójnych, wokół których każde z sąsiadujących pól staje się nieanalityczne. Z powyższych powodów badany problem nie jest poligonem dla podręcznikowych metod numerycznych, i wymaga osobnej dyskusji.

### 5.7.1 Wyznaczanie granicy dwóch domen

Jeśli badane oczko sieci zawiera węzły zajęte przez dokładnie dwa różne reagenty o rozstrzygalnym przebiegu interfejsu<sup>12</sup>, to przechodzący przez dane oczko fragment linii

<sup>11</sup>byłaby to interpolacja funkcji dwóch zmiennych, a zatem na przykład biliniowa, bikubiczna, itd

<sup>12</sup>sformułowanie to oznacza, że dokładnie dwie spośród krawędzi oczka rozpięte są pomiędzy węzłami różnych typów – w przeciwieństwie do sytuacji, gdy idąc wzdłuż obwodu napotykamy na przemian węzły typów A-B-A-B, co nie pozwala rozstrzygnąć, czy mamy do czynienia z fragmentami dwóch, trzech czy czterech różnych domen – wówczas stosujemy metodę zagęszczania siatki opisaną w rozdz.5.7.2



Rysunek 5.2: Gęstości reagentów  $k$  (kółka) i  $l$  (kwadraty) w kolejnych węzłach sieci mogą zostać użyte do wyznaczenia punktu przebiegu interfejsu na dwa różne sposoby – poprzez ekstrapolację liniową, bądź też z wykorzystaniem domniemanej symetrii gradientów po obu stronach interfejsu. W tym drugim przypadku potrzebujemy jedynie dwóch środkowych węzłów, tu oznaczonych indeksami  $i$  oraz  $i + 1$ .

brzegowej przybliżamy odcinkiem prostoliniowym o końcach leżących w odpowiednio wyznaczonych punktach leżących na krawędziach oczka. Do wyznaczenie tych punktów używam procedury wynikającej z uogólnienia opisanego poniżej przypadku jednowymiarowego. Rozważmy mianowicie układ czterech kolejnych węzłów siatki leżących na jednej linii (w tym dwa środkowe węzły należące do omawianego wcześniej oczka sieci) i założmy, że węzły  $(i-1, j)$  oraz  $(i, j)$  są zajęte przez składnik  $k$ , zaś węzły  $(i+1, j)$  oraz  $(i+2, j)$  należą do składnika  $l$  (gdzie  $k \neq l$ ). W celu znalezienia punktu  $(x, y)$ , w którym linia brzegowa przecina krawędź  $[(i, j) : (i+1, j)]$ , moglibyśmy użyć prostej ekstrapolacji liniowej, jak na rys.(5.2).

Wymaga to jednak wykorzystania informacji o węzłach leżących poza obrzeżem rozważanego wcześniej oczka sieci, a także rozważenia wielu przypadków wyjątkowych. Alternatywnie, możemy założyć, że gradienty gęstości  $\nabla p_k$  i  $\nabla p_l$  po obu stronach interfejsu są symetryczne (założenie to staje się coraz bardziej słuszne w miarę ewolucji czasowej układu) i wykorzystać jedynie dwa węzły bezpośrednio sąsiadujące z interfejsem, a zatem węzły  $(i, j)$  i  $(i+1, j)$ . Wówczas szukany punkt przecięcia ma współrzędne:

$$x = \frac{(i+1)p_{ki,j} + i p_{li+1,j}}{p_{ki,j} + p_{li+1,j}} \Delta x \quad (5.23)$$

$$y = j \Delta y, \quad (5.24)$$

analogicznie możemy znaleźć współrzędne drugiego punktu przecięcia, ewentualnie zamieniając w powyższym wzorze kierunek krawędzi – przykładowo, na  $[(i, j) : (i, j+1)]$ .

### 5.7.2 Zagęszczanie siatki wokół narożników domen

Ani ekstrapolacja liniowa, ani opisana metoda wykorzystująca symetrię gradientów nie pozwalają na znalezienie punktów rozgałęzienia interfejsu, a zatem narożników (wierz-

chołków) domen. Przykładowo, jeśli oczko sieci zawiera trzy krawędzie, przez które przechodzą interfejsy, to łącząc punkty znalezione powyższymi metodami otrzymamy trójkąt, w którym przypuszczalnie leży wierzchołek. Jest to jednak informacja mało precyzyjna – wszak trójkąt ten ma nadal ten sam rozmiar, co oczko sieci<sup>13</sup>. Co więcej, okazuje się że poszukiwany wierzchołek może leżeć poza tym trójkątem, a nawet poza samym oczkiem sieci! Ma to związek z faktem, iż wokół wierzchołka liniowe wyrazy w rozwinięciu  $p_i(\mathbf{r})$  mogą zniknąć, przez co zarówno interpolacja jak i ekstrapolacja liniowa traci sens. Można sobie wyobrazić próby znalezienia przebiegu linii zerowych wokół wierzchołka na podstawie ekstrapolacji gęstości wielomianami dwóch zmiennych wyższego rzędu, jednak po pierwsze rodziłoby to duże trudności obliczeniowe, po drugie – procedura ta może być źle uwarunkowana matematycznie, wiadomo bowiem, że wokół wierzchołków o nieparzystej krotności funkcje własne Laplasjanu stają się nieanalityczne (przykładowo, podzielone kątami  $120^\circ$  narożniki domen sześciokątnych[79]).

Osobną kwestią pozostaje zasadność wydobywania informacji o położeniu wierzchołków z dokładnością lepszą niż odległość między węzłami sieci w świetle możliwych różnic pomiędzy rozwiązaniami problemu dyskretnego na sieci a rozwiązaniem oryginalnego problemu ciągłego. Przy dużych błędach wynikających z dyskretyzacji jakakolwiek interpolacja byłaby już tylko sztuką dla sztuki. Jedną z łatwych i wygodnych (aczkolwiek słabo uzasadnionych naukowo) metod sprawdzenia, jak bardzo rozwiązanie dyskretne różni się od ciągłego, jest badanie ciągu rozwiązań tego samego problemu z tymi samymi warunkami początkowymi, przy zwiększającym się podziale siatki[127]. Jeśli ciąg ten jest zbieżny do rozwiązania ciągłego, to procedura ta pozwala na oszacowanie popełnianych błędów i stosowny dobór stałej siatki.

Zagęszczanie siatki jest również znaną metodą poprawiania jakości rozwiązań otrzymanych wcześniej na siatce o grubszych oczkach, jednak w związku z dużym kosztem obliczeń ( $q$ -krotne zagęszczenie siatki spowalnia zbieżność obliczeń co najmniej o czynnik  $q^4$ ) stosowanie tej metody w odniesieniu do całej siatki ma sens jedynie w fazie testowania algorytmów. Niemniej, w wielu sytuacjach możliwe i celowe jest zastosowanie procedury zagęszczenia siatki w odniesieniu do jej wybranych fragmentów. Wybierając i zagęszczając odpowiedni fragment sieci leżący wokół rozważanego wierzchołka, możemy uzyskać precyzyjne informacje o jego położeniu. Jeśli za cel postawimy sobie wyznaczenie przebiegu interfejsu z zadaną dokładnością  $\delta x$  (przy czym  $\delta x$  jest o rząd

---

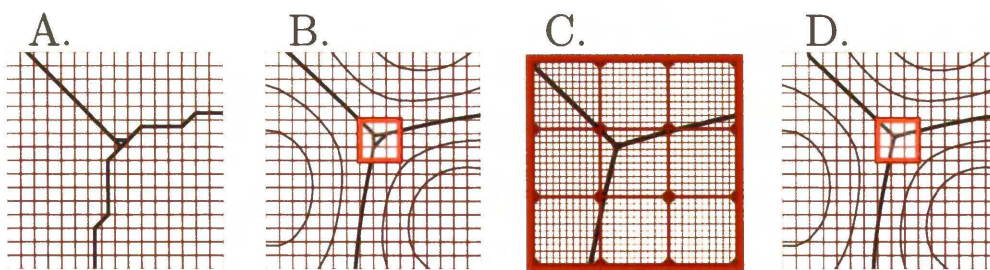
<sup>13</sup>ściślej: jest to trójkąt wpisany w kwadrat oczka sieci w ten sposób, że każdy wierzchołek trójkąta leży na innej krawędzi kwadratu

wielkości mniejsze od stałej sieci  $\Delta x$ ), to z dala od wierzchołków domen interfejs możemy wystarczająco dobrze wyznaczyć metodami opisanymi w rozdz.5.7.1, natomiast położenie wierzchołków znajdziemy zagęszczając o czynnik  $\Delta x/\delta x$  niewielki fragment siatki wokół oczka pierwotnej sieci zawierającego poszukiwany wierzchołek. W drodze kompromisu pomiędzy dokładnością wizualizacji a czasem przygotowania wyników wybrałem  $\delta x = \Delta x/10$  oraz rozmiar wycinków przeznaczonych do zagęszczania równy  $4 \times 4$  węzłów wokół każdego oczka zawierającego wierzchołek. Oznacza to, że po zagęszczeniu nowa siatka zawiera  $31 \times 31$  węzłów. Obliczenia na nowej siatce prowadzone są wg algorytmu podobnego do bazowego algorytmu symulacji (rozdz.5.5), z trzema następującymi modyfikacjami:

1. nie jest wykonywany krok renormalizacji,
2. węzły należące jednocześnie do obydwu siatek (jest ich łącznie  $4 \times 4$ ) mają na nowej siatce narzucone stałe wartości (zarówno typ jak i gęstość), odziedziczone z siatki oryginalnej,
3. węzły leżące na obwodzie nowej siatki mają narzucone stałe wartości wynikające z liniowej interpolacji wartości względem najbliższych punktów odziedziczonych z siatki oryginalnej.

Modyfikacja 1. wynika z nieunormowania pozostającej na nowej siatce części rozkładu. Pomimo nieuwzględnienia reakcji autokatalitycznej reprodukcji cząstek, ich gęstości nie zanikają do zera, bowiem kolejne modyfikacje wprowadzają stałe źródła cząstek, zapewniające zgodność symulacji na nowej siatce z chwilową konfiguracją gęstości na siatce oryginalnej. Modyfikacje 2. i 3. stanowią zatem warunki brzegowe Dirichleta w postaci rozkładu potencjałów zadanych na brzegu siatki oraz w jej czterech węzłach wewnętrznych („odziedziczonych” z siatki pierwotnej). Symulacja jest prowadzona do osiągnięcia stanu stacjonarnego, w którym identyfikowane są położenia wierzchołków (na ogół jest to jeden wierzchołek potrójny), oraz miejsca przechodzenia interfejsów przez krawędzie sieci oryginalnej. Położenie wierzchołka znane jest z dokładnością  $\delta x$ , zatem po przeniesieniu otrzymanych współrzędnych na siatkę oryginalną, lokalizacja wierzchołków jest znana z dokładnością  $0.1\Delta x$ .

Gwoli ścisłości należy wspomnieć, iż opisana metoda nie jest tożsama z rozwiązywaniem oryginalnego problemu na siatce o zmiennym rozmiarze oczek (ang. *multigrid*). Byłoby tak, gdybyśmy uwzględnili reakcję autokatalitycznej reprodukcji cząstek. Wymagałoby to jednak dodatkowych, żmudnych obliczeń pozwalających na określenie jaka



Rysunek 5.3: Wyznaczanie przebiegu granic między domenami różnych składników z dokładnością lepszą niż stała sieci. Rysunki A, B i D pokazują fragment zawierający  $17 \times 17$  węzłów siatki dla pewnej symulacji blisko stanu stacjonarnego. Węzły znajdują się w miejscach przecięć naniesionych linii.

Rysunek A pokazuje przebieg linii granicznych wykreślonych jedynie na podstawie informacji o typach reagentów zajmujących węzły – linie graniczne zostały poprowadzone przez środki krawędzi przebiegających między węzłami zajmowanymi przez różne składniki.

Rysunek B pokazuje położenia analogicznych odcinków linii granicznych otrzymanych metodą interpolacji z symetrią gradientów – opisaną w rozdz.5.7.1.

Metoda ta zawodzi w okolicach wierzchołków, dla których przebieg fragmentów interfejsu (oraz samego wierzchołka) otrzymywany jest metodą zagęszczania siatki – rysunek C. Wskazany kwadratową ramką fragment siatki został zagęszczony 10-krotnie, zaś pozostające na nowej siatce  $4 \times 4$  oryginalnych węzłów oznaczono kółkami w miejscach przecięć pogrubionych linii.

Rysunek D pokazuje rezultat końcowy – powstały przez skorygowanie części rysunku B według zagęszczonych współrzędnych odczytanych z rysunku C.

Ostatnim etapem programowej obróbki danych jest topologiczna identyfikacja domen (z dala od stanu stacjonarnego mogą one być rozczłonkowane, a także zawierać wypełnione innymi składnikami otwory), oraz znalezienie linii stałych gęstości (poziomic – naniesionych na rysunki B i D) i zapisanie wszystkich uzyskanych informacji w postaci wektorowych plików graficznych w formacie PostScript.

część cząstek znajduje się w części siatki podlegającej zagęszczeniu, oraz modyfikacji warunków brzegowych wprowadzonych w pkt 3. (interpolacja liniowa między oryginalnymi węzłami byłaby niewystarczająca). Użyta przeze mnie metoda jest zatem czymś pośrednim pomiędzy interpolacją (ekstrapolacją) rozkładów a techniką *multigrid*.

### 5.7.3 Wektorowa reprezentacja domen

Ilustrację pełnej obróbki danych z symulacji prowadzących do znalezienia przebiegu interfejsów, wierzchołków i poziomic na potrzeby wizualizacji przedstawia rys.(5.3). Najbardziej złożoną technicznie częścią programu obróbki danych okazały się procedury

związane z identyfikacją topologiczną domen i wektoryzacją konturów przy użyciu metod określanych w topologii numerycznej zbiorczym terminem *marching*[128]. Zadaniem tej części programu jest wyodrębnienie domen i rozgraniczających je interfejsów jako obiektów wektorowych. Trudności w konstrukcji związanych z ich opisem struktur danych wiążą się m.in. z topologią domen (z dala od stanu równowagi mogą one być niespójne, dziurawe, etc.) a także z faktem, iż fragmenty interfejsów są zawsze wspólne dla dwu różnych domen, zaś wierzchołki – dla co najmniej trzech<sup>14</sup>. Ponadto, już po utworzeniu obiektów odzwierciedlających topologię domen i brzegów, struktury danych wymagają dalszej przebudowy. Na przykład w wyniku zagęszczenia siatki jeden wierzchołek poczwórny może zostać zastąpiony dwoma wierzchołkami potrójnymi i łączącym je prostoliniowym segmentem – co może zaowocować zmianą ilości i sąsiedztwa topologicznego domen.

Dzięki rozwiązaniu powyższych problemów uzyskałem możliwość szybkiej i w pełni automatycznej obróbki graficznej efektów symulacji, zaś wektorowa postać informacji o domenach pozwoliła na łatwą obróbkę ilościową wyników – w tym choćby na porównywanie dwóch nieznacznie przesuniętych w czasie obrazów w celu rozpoznania kierunku i szybkości zmian kształtów interfejsu. Wszystkie zamieszczone w niniejszej pracy rysunki przedstawiające ewolucję domen w dwóch wymiarach zostały wykonane za pomocą realizującego wyżej opisane zadania pakietu programów stworzonych w ANSI C++ i działających oraz wstępnie udokumentowanych w środowisku Linux.

## 5.8 Symulacje w trzech wymiarach

Symulacje układów trójwymiarowych prowadziłem w oparciu o proste uogólnienie metody opisanej w rozdz. 5.5, natomiast do obliczania wartości produkcji entropii w stanach stacjonarnych używałem uogólnienia metody z rozdz. 5.5.1. Obydwie modyfikacje polegały na „dopisaniu” dodatkowego wymiaru w programach, nie wprowadzały zatem żadnych zmian jakościowych. Istotnych zmian wymagała natomiast strategia prowadzenia symulacji. Wzrost czasu obliczeń, a także ilości swobodnych parametrów sprawił, że symulacje należało poprzedzić solidną analizą teoretyczną, pozwalającą na trafienie w interesujące obszary parametrów i warunków początkowych (p. uwagi poprzedzające rozdz. 4.1).

Przygotowane przeze mnie narzędzia do analizy i wizualizacji wyników symulacji

---

<sup>14</sup>współdzielenie obiektów podrzędnych utrudnia hierarchiczną organizację danych w programie

dwuwymiarowych nie nadawały się do uogólnienia na trzy wymiary, a w każdym razie byłoby to zadanie wysoce problematyczne. Musiałem zatem zrezygnować z procedur dokładnego wyznaczania położenia krawędzi i wierzchołków domen, i poprzestać na możliwościach oferowanych przez bardziej ogólne biblioteki programów. Mój wybór padł na dostępny bezpłatnie pakiet programów Open Data Explorer firmy IBM. Jego użycie wymaga umiejętności posługiwania się graficznymi językami programowania – o przepływie i obróbce danych decydują bowiem przygotowane przez użytkownika diagramy złożone z połączonych symbolicznymi przewodami ikon. Protoplastą tego stylu programowania w zastosowaniach naukowych był m.in. służący do akwizycji danych pomiarowych program LabView firmowany przez National Instruments. Podobnie jak większość tego typu języków, język graficzny Data Explorera posiada reprezentację tekstową, a zatem również możliwość tworzenia skryptów. Jest ona jednak słabo udokumentowana, toteż przygotowując swoje programy używałem głównie ikon. Typowy „program wizualny” służący do znalezienia powierzchni stałych gęstości składników oraz ich wizualizacji, wymagał zastosowania kilkunastu połączonych ze sobą elementów. Bardziej skomplikowane zadania (takie jak nakładanie na siebie różnokolorowych obrazów przestrzennych, wyznaczanie krzywizny ścian domen, względnie przygotowanie rys. 4.8 z naniesionymi na powierzchnię domeny obrazami wierzchołków i krawędzi według osobno wprowadzonych współrzędnych) wymagały tworzenia wielostronicowych diagramów zawierających kilkadziesiąt współpracujących elementów tworzących określoną hierarchię podprogramów i modułów. Początkowo byłem przekonany, że tworzenie programów wizualnych okaże się zajęciem skomplikowanym i niewdzięcznym, jednak dzięki licznym przykładom oraz rozbudowanej dokumentacji szybko zdobyłem niezbędną wprawę i obecnie uważam Data Explorer za jedno z najbardziej komfortowych narzędzi programistycznych z jakimi miałem okazję pracować.



# Podsumowanie

Tematem niniejszej pracy było dogłębne zbadanie modelowego układu typu reakcja-dyfuzja pod kątem dynamiki procesu, termodynamiki nieekstensywnej, oraz analizy powstających w tym układzie struktur dyssypatywnych.

Sukcesem pracy było pokazanie, iż ewolucji układu w pełnym zakresie jego stanów towarzyszy monotoniczny spadek wartości pewnego funkcjonału, zinterpretowanego jako produkcja entropii Renyi'ego. Obiekt moich badań stanowi zatem przykład ścisłej stosowalności formalizmu termodynamiki nieekstensywnej. Dotychczas poznane układy spełniały jej postulaty jedynie w przybliżeniu, w szczególności - w bliskim sąsiedztwie stanu równowagi bądź też stanu stacjonarnego.

Kolejnym, godnym uwagi wynikiem moich badań jest wykazanie, iż rozkłady przestrzenne reagentów ewoluują w stronę stanu stacjonarnego, w którym granice pomiędzy domenami zajmowanymi przez poszczególne składniki układają się w taki sposób, by zminimalizować sumę pierwszych wartości własnych laplasjanu po wszystkich domenach. Oznacza to, iż ewolucja badanego przez mnie układu prowadzi do takich samych podziałów przestrzeni, jakie uzyskamy poszukując odpowiedzi na pytanie: jak podzielić dostępną przestrzeń na określoną ilość podzbiorów, by suma ich pierwszych wartości własnych laplasjanu osiągnęła minimum. Estetyka tak sformułowanego problemu matematycznego jest porównywalna z rozpoczętym przez Kelvina (a w wersji dwuwymiarowej przez Pappusa z Aleksandrii) poszukiwaniem podziałów przestrzeni minimalizujących rozmiar brzegów pomiędzy domenami. Oba problemy są proste i zarazem uniwersalne w sformułowaniu, a przy tym - przynajmniej w trzech wymiarach - wciąż pozostają otwarte.

Z moich badań wynika, iż rozwiązaniami optymalnymi obu problemów w otwartej przestrzeni mogą być te same struktury periodyczne: plaster miodu w dwóch wymiarach oraz piana Weaire'a-Phelana w trzech (przy czym struktury trójwymiarowe różnią się od siebie nawzajem niewielkimi szczegółami).

Wybrane wyniki pracy opublikowałem w prasie naukowej [62, 63, 64, 65] (w przygotowaniu piąta publikacja, dotycząca struktur trójwymiarowych) oraz przedstawiłem w postaci posterów na konferencjach w Jadwisinie (*Workshop on morphology of surfaces and interfaces in soft matter*, 2003), Les Houches (*Soft Matter, Biology and Statistical Physics*, 2004), Zakopanem (*17-th Marian Smoluchowski Symposium on Statistical Physics*, 2004) i Kazimierzu Dolnym (*1-st Warsaw School of Statistical Physics*, 2005). Wygłosiłem również seminarium na zaproszenie Instytutu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

## Perspektywy rozwoju

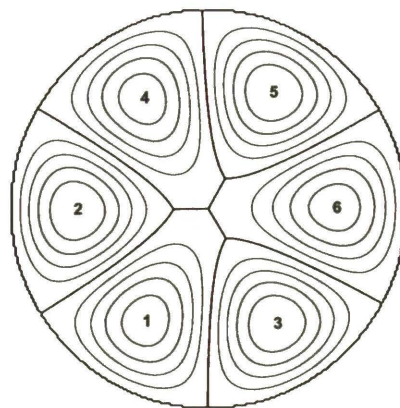
W trakcie swoich badań zwróciłem uwagę na wiele problemów, których nie byłem w stanie podjąć z uwagi na ograniczenia czasowe (bądź też za sprawą potencjalnych trudności technicznych).

Jednym z takich problemów jest możliwość realizacji układu cząstek podlegających procesom anihilacji i autokatalitycznej reprodukcji w taki sposób, by oba procesy nie przebiegały ściśle synchronicznie w czasie. Wiązałoby się to z niezachowaniem liczb cząstek poszczególnych reagentów, jednak wprowadzenie dodatkowych, pośrednich etapów reakcji pozwalałoby na zachowanie średnich ilości cząstek. Układ taki zachowywałby się zgodnie z modelem „synchronicznym”, a przy tym mógłby być bardziej fizyczny.

Nie zajmowałem się również układami, w których liczby cząstek poszczególnych składników są stałe, lecz niejednakowe. Uwzględnienie różnych proporcji reagentów nie stworzyłoby wprawdzie nowej jakości w symulacjach, niemniej istnieje szansa, że badanie znaczenia liczby cząstek pozwoliłoby na uzyskanie nowych rezultatów analitycznych.

Obydwa wymienione kierunki badań mogłyby doprowadzić do znalezienia nowych układów typu reakcja – dyfuzja (zarówno modelowych jak i rzeczywistych) dających się opisać formalizmem termodynamiki nieekstensywnej, względnie – do zidentyfikowania nowych zasad wariacyjnych obowiązujących dla tych procesów.

Co się zaś dotyczy możliwości ulepszeń technicznych, jakie warto wprowadzić do moich symulacji – ich obecnym mankamentem jest możliwość określania warunków brzegowych jedynie na węzłach sieci regularnej (rysunek).



Wprowadza to niedokładności przy odwzorowywaniu zbiorników o pochyłych ściankach. Ograniczenie to dotyczy jedynie zewnętrznych ścianek układu – granice tworzące się pomiędzy dwoma reagentami mogą przebiegać dowolnie. Modyfikacja programu mogłaby polegać na zastosowaniu siatki nieregularnej, lub – lepiej – na zastąpieniu zerowych wartości pola na węzłach brzegowych wartościami ujemnymi, dobranymi w taki sposób, by linie zerowe gęstości przecinały krawędzie sieci w miejscach zgodnych z odwzorowaniem brzegu.

# Bibliografia

- [1] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover books on physics and chemistry, New York: Dover Publications, 1984. (Pierwsze wydanie z roku 1962).
- [2] L. Rondoni and E. G. D. Cohen, "On some derivations of Irreversible Thermodynamics from dynamical systems theory," *Physica D*, vol. 168, pp. 341–355, 2002.
- [3] I. Prigogine, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. New York: Wiley-Interscience, 1962.
- [4] D. J. Evans and A. Baranyai, "Possible variational principle for steady states far from equilibrium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 2597–2600, Nov 1991.
- [5] W. G. Breymann, T. Tel, and J. Vollmer, "Entropy production for open dynamical systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 2945–2948, 1996.
- [6] J. Vollmer, T. Tel, and W. Breymann, "Equivalence of irreversible entropy production in driven systems: An elementary chaotic map approach," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 2759–2762, 1997.
- [7] P. Gaspard and G. Nicolis, "Transport properties, Lyapunov exponents, and entropy per unit time," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1693–1696, Oct 1990.
- [8] J. Vollmer, L. Matyas, and T. Tel, "Escape-rate formalism, decay to steady states, and divergences in the entropy-production rate," *J. Stat. Phys.*, vol. 109, pp. 875–893, 2002.
- [9] J. A. S. Lima, R. Silva, and A. R. Plastino, "Nonextensive thermostatics and the H theorem," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 2938–2941, 2001.
- [10] C. Tsallis, "Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics," *J. Stat. Phys.*, vol. 52, pp. 479–487, 1988.

- [11] A. Renyi, “On measures of entropy and information,” vol. I, pp. 547–561, Proc. Fourth Berkeley Symp. Math., Statistics and Probability, 1960.
- [12] A. G. Bashkirov, “Maximum Renyi entropy principle for systems with power-law Hamiltonians,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 130601, 2004.
- [13] U. M. S. Costa, M. L. Lyra, A. R. Plastino, and C. Tsallis, “Power-law sensitivity to initial conditions within a logisticlike family of maps: Fractality and nonextensivity,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, pp. 245–250, 1997.
- [14] C. Tsallis and D. J. Bukman, “Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solutions and their thermostistical basis,” *Phys. Rev. E*, vol. 54, pp. R2197–R2200, 1996.
- [15] A. K. Rajagopal, “Dynamic linear response theory for a nonextensive system based on the Tsallis prescription,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 3469–3473, May 1996.
- [16] C. Anteneodo and C. Tsallis, “Breakdown of exponential sensitivity to initial conditions: Role of the range of interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 5313–5316, 1998.
- [17] A. R. R. Papa and C. Tsallis, “Imitation games: Power-law sensitivity to initial conditions and nonextensivity,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 3923–3927, 1998.
- [18] C. Essex, C. Schulzky, A. Franz, and K. H. Hoffmann, “Tsallis and Renyi entropies in fractional diffusion and entropy production,” *Physica A*, vol. 284, pp. 299–308, 2000.
- [19] M. L. Lyra and C. Tsallis, “Nonextensivity and multifractality in low-dimensional dissipative systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 53–56, 1998.
- [20] S. Abe, “Heat and entropy in nonextensive thermodynamics: transmutation from Tsallis theory to Renyi-entropy-based theory,” *Physica A*, vol. 300, pp. 417–423, 2001.
- [21] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, and L. R. da Silva, “Statistical mechanics based on Renyi entropy,” *Physica A*, vol. 280, pp. 337–345, 2000.
- [22] R. S. Johal, “q calculus and entropy in nonextensive statistical physics,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 4147–4151, 1998.

- [23] A. R. Plastino and A. Plastino, "Universality of Jaynes' approach to the evolution of time-dependent probability distributions," *Physica A*, vol. 258, pp. 429–445, 1998.
- [24] T. D. Frank and A. Daffertshofer, "Nonlinear Fokker-Planck equations whose stationary solutions make entropy-like functionals stationary," *Physica A*, vol. 272, pp. 497–508, 1999.
- [25] T. D. Frank and A. Daffertshofer, "Exact time-dependent solutions of the Renyi Fokker-Planck equation and the Fokker-Planck equations related to the entropies proposed by Sharma and Mittal," *Physica A*, vol. 285, pp. 351–366, 2000.
- [26] W. H. Fleming and M. Viot, "Some measure valued Markov processes in population genetics theory," *Indiana Univ. Math. J.*, vol. 28, pp. 817–843, 1979.
- [27] D. Aldous and U. V. Vazirani, "Go With the Winners algorithms," pp. 492–501, IEEE Symposium on Foundations of Computer Science, 1994.
- [28] K. Burdzy, R. Holyst, D. Ingerman, and P. March, "Configurational transition in a Fleming-Viot-type model and probabilistic interpretation of Laplacian eigenfunctions," *J. Phys. A-Math. Gen.*, vol. 29, pp. 2633–2642, 1996.
- [29] K. Burdzy, R. Holyst, and P. March, "A Fleming-Viot particle representation of the Dirichlet Laplacian," *Commun. Math. Phys.*, vol. 214, pp. 679–703, 2000.
- [30] R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, vol. I. New York, NY: Interscience Publishers, Inc., 1953.
- [31] S. C. Port and C. J. Stone, *Brownian Motion and Classical Potential Theory*. Academic Press, 1978.
- [32] J. Demmel, J. Dongarra, A. Ruhe, and H. van der Vorst, *Templates for the solution of algebraic eigenvalue problems: a practical guide*. Philadelphia, PA, USA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2000.
- [33] D. Weaire and N. Rivier, "Soap, cells and statistics - random patterns in two dimensions," *Contemp. Phys.*, vol. 25, p. 59, 1984.
- [34] J. Stavans and J. A. Glazier, "Soap froth revisited: Dynamic scaling in the two-dimensional froth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1318–1321, Mar 1989.

- [35] A. Hasmy, R. Paredes, O. Sonnevile-Aubrun, B. Cabane, and R. Botet, “Dynamical transition in a model for dry foams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 3368–3371, Apr 1999.
- [36] A. A. el Kader and J. C. Earnshaw, “Shear-induced changes in two-dimensional foam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2610–2613, Mar 1999.
- [37] H. H. Weitering, J. M. Carpinelli, A. P. Melechko, J. D. Zhang, M. Bartkowiak, and E. W. Plummer, “Defect-mediated condensation of a charge density wave,” *Science*, vol. 285, pp. 2107–2110, 1999.
- [38] E. S. Adams, “Territory size and shape in fire ants: A model based on neighborhood interactions,” *Ecology*, vol. 79, pp. 1125–1134, 1998.
- [39] G. L. Caer and R. Delannay, “The administrative divisions of mainland France as 2d random cellular structures,” *J. Phys. I France*, vol. 3, p. 1777, 1993.
- [40] L. Glass and W. R. Tobler, “Uniform distribution of objects in a homogeneous field: Cities on a plain,” *Nature*, vol. 233, pp. 67–68, 1971.
- [41] P. Coles, “Understanding recent observations of the large-scale structure of the universe,” *Nature*, vol. 346, pp. 446+, aug 1990.
- [42] W. Korneta, S. K. Mendiratta, and J. Menteiro, “Topological and geometrical properties of crack patterns produced by the thermal shock in ceramics,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 3142–3152, 1998.
- [43] M. Fialkowski, R. Nowakowski, and R. Holyst, “A morphological study of the formation of PdHx on thin palladium films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 7373–7376, 2004.
- [44] M. Fialkowski and R. Holyst, “Morphology from the maximum entropy principle: Domains in a phase ordering system and a crack pattern in broken glass,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 057105, 2002.
- [45] M. E. R. Dotto and M. U. Kleinke, “Kinetic roughening in etched Si,” *Physica A*, vol. 295, pp. 149–153, 2001.
- [46] M. Fialkowski and R. Holyst, “Morphological changes during the order-disorder transition in the two- and three-dimensional systems of scalar nonconserved order parameters,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 046121, 2002.

- [47] E. T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics," *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 620–630, May 1957.
- [48] E. T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics. ii," *Phys. Rev.*, vol. 108, pp. 171–190, Oct 1957.
- [49] E. Gudowska-Nowak, "Reakcje oscylacyjne," *Foton*, vol. 90, p. 16, 2005.
- [50] A. M. Turing, "The chemical basis of morphogenesis," *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B*, vol. 237, pp. 37–72, 1952.
- [51] D. Horvath and A. Toth, "Turing patterns in a single-step autocatalytic reaction," *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, vol. 93, pp. 4301–4303, 1997.
- [52] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. D. Kepper, "Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, pp. 2953–2956, Jun 1990.
- [53] P. D. Kepper, V. Castets, E. Dulos, and J. Boissonade, "Turing-type chemical patterns in the chlorite-iodide-malonic acid reaction," *Physica D*, vol. 49, p. 161, 1991.
- [54] Q. Ouyang and H. L. Swinney, "Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns," *Nature*, vol. 352, p. 610, 1991.
- [55] Q. Ouyang and H. L. Swinney, "Transition to chemical turbulence," *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 1, no. 4, pp. 411–420, 1991.
- [56] H. L. S. Q. Ouyang, Z. Noszticzius, "Spatial bistability of two-dimensional Turing patterns in a reaction-diffusion system," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 6773, 1992.
- [57] M. AlGhoul and B. C. Eu, "Hyperbolic reaction-diffusion equations and irreversible thermodynamics .2. Two-dimensional patterns and dissipation of energy and matter," *Physica D*, vol. 97, pp. 531–562, 1996.
- [58] N. V. Brilliantov, Y. A. Andrienko, P. L. Krapivsky, and J. Kurths, "Fractal formation and ordering in random sequential adsorption," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 4058–4061, 1996.
- [59] R. V. Cakmur, D. A. Egolf, B. B. Plapp, and E. Bodenschatz, "Bistability and competition of spatiotemporal chaotic and fixed point attractors in Rayleigh-Benard convection," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 1853–1856, 1997.



- [60] P. Oswald, P. Pieranski, F. Picano, and R. Holyst, "When boundaries dominate: Dislocation dynamics in smectic films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 015503, 2002.
- [61] R. Holyst and P. Oswald, "Annihilation of point defects on a line," *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 041711, 2002.
- [62] O. Cybulski, V. Babin, and R. Holyst, "Minimization of the Renyi entropy production in the stationary states of the Brownian process with matched death and birth rates," *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 016110, 2004.
- [63] O. Cybulski, V. Babin, and R. Holyst, "Minimization of the Renyi entropy production in the space-partitioning process," *Phys. Rev. E*, vol. 71, p. 046130, 2005.
- [64] O. Cybulski, D. Matysiak, V. Babin, and R. Holyst, "Pattern formation in nonextensive thermodynamics: Selection criterion based on the Renyi entropy production," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, p. 174105, 2005.
- [65] O. Cybulski and R. Holyst, "Tiling a plane in a dynamical process and its applications to arrays of quantum dots, drums, and heat transfer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 088304, 2005.
- [66] A. A. Ovchinnikov and Y. B. Zeldovich, "Role of density fluctuations in bimolecular reaction kinetics," *Chem. Phys.*, vol. 28, p. 215, 1978.
- [67] B. P. Lee and J. Cardy, "Renormalization group study of the  $A + B \rightarrow \emptyset$  diffusion-limited reaction," *J. Stat. Phys.*, vol. 80, p. 971, 1995.
- [68] O. Deloubriere, H. J. Hilhorst, and U. C. Tauber, "Multispecies pair annihilation reactions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 250601, 2002.
- [69] H. J. Hilhorst, O. Deloubriere, M. J. Washenberger, and U. C. Tauber, "Segregation in diffusion-limited multispecies pair annihilation," *J. Phys. A-Math. Gen.*, vol. 37, pp. 7063–7093, 2004.
- [70] S. J. O'Donoghue and A. J. Bray, "Persistence in the one-dimensional  $A + B \rightarrow \emptyset$  reaction-diffusion model," *Phys. Rev. E*, vol. 6404, pp. art. no.–041105, 2001.
- [71] H. J. Hilhorst, M. J. Washenberger, and U. C. Tauber, "Symmetry and species segregation in diffusion-limited pair annihilation," *J. Stat. Mech.-Theory Exp.*, p. P10002, 2004.

- [72] D. X. Zhong, R. Dawkins, and D. ben Avraham, "Large-scale simulations of diffusion-limited n-species annihilation," *Phys. Rev. E*, vol. 67, p. 040101, 2003.
- [73] M. Conti, S. Terracini, and G. Verzini, "Uniqueness and least energy property for solutions to strongly competing systems." preprint, 2005.
- [74] M. Conti, S. Terracini, and G. Verzini, "An optimal partition problem related to nonlinear eigenvalues," *J. Funct. Anal.*, vol. 198, no. 1, pp. 160–196, 2003.
- [75] M. Conti, S. Terracini, and G. Verzini, "Asymptotic estimates for the spatial segregation of competitive systems," *Adv. Math.*, vol. 195, no. 2, pp. 524–560, 2005.
- [76] M. Conti, S. Terracini, and G. Verzini, "On a class of optimal partition problems related to the Fučík spectrum and to the monotonicity formulae," *Calc. Var. Partial Differential Equations*, vol. 22, no. 1, pp. 45–72, 2005.
- [77] M. Conti, S. Terracini, and G. Verzini, "A variational problem for the spatial segregation of reaction-diffusion systems," *Indiana Univ. Math. J.*, vol. 54, no. 3, pp. 779–815, 2005.
- [78] M. Conti and V. Felli, "Coexistence and segregation for strongly competing species in special domains." preprint, 2006.
- [79] J. C. Sun, "On approximation of Laplacian eigenproblem over a regular hexagon with zero boundary conditions," *J. Comput. Math.*, vol. 22, pp. 275–286, 2004.
- [80] F. Morgan, "The hexagonal honeycomb conjecture," *Trans. Am. Math. Soc.*, vol. 351, pp. 1753–1763, 1999.
- [81] T. C. Hales, "The honeycomb conjecture," *Discret. Comput. Geom.*, vol. 25, pp. 1–22, 2001.
- [82] F. Graner, Y. Jiang, E. Janiaud, and C. Flament, "Equilibrium states and ground state of two-dimensional fluid foams," *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 011402, 2001.
- [83] D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*. Oxford Press, 2001. (pierwsze wydanie z roku 2000).
- [84] A. A. Koulakov, M. M. Fogler, and B. I. Shklovskii, "Charge density wave in two-dimensional electron liquid in weak magnetic field," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 499–502, Jan 1996.

- [85] D. Cassagne, C. Jouanin, and D. Bertho, “Hexagonal photonic-band-gap structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 7134–7142, 1996.
- [86] K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, “Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 3152–3155, Dec 1990.
- [87] M. Dolnik, I. Berenstein, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein, “Spatial periodic forcing of Turing structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 238301, 2001.
- [88] M. Assenheimer and V. Steinberg, “Observation of coexisting upflow and downflow hexagons in Boussinesq Rayleigh-Benard convection,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 756–759, 1996.
- [89] M. Kac, “Can one hear the shape of a drum?,” *Amer. Math. Monthly*, vol. 73, p. 1, 1966.
- [90] C. Gordon, D. L. Webb, and S. Wolpert, “One cannot hear the shape of a drum,” *Bull. Amer. Math. Soc.*, vol. 27, p. 134, 1992.
- [91] E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi, and F. Rossi, “Quantum information processing with semiconductor macroatoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 5647–5650, 2000.
- [92] P. Zanardi and F. Rossi, “Quantum information in semiconductors: Noiseless encoding in a quantum-dot array,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 4752–4755, 1998.
- [93] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, “Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates,” *Nature*, vol. 424, pp. 411–414, 2003.
- [94] H. G. von Schnering and R. Nesper, “How nature adapts chemical structures to curved surfaces,” *Angew. Chemie*, vol. 26, p. 1059, 1987.
- [95] H. G. von Schnering and R. Nesper, “Nodal surfaces of Fourier series: Fundamental invariants of structured matter,” *Z. Phys. B*, vol. 83, p. 407, 1991.
- [96] A. L. Mackay, “Crystallographic surfaces,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 442, pp. 47–59, 1993.
- [97] J. Klinowski, A. L. Mackay, and H. Terrones, “Curved surfaces in chemical structure,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 354, pp. 1975–1987, 1996.

- [98] E. A. Lord and A. L. Mackay, "Periodic minimal surfaces of cubic symmetry," *Curr. Sci.*, vol. 85, pp. 346–362, 2003.
- [99] U. S. Schwarz and G. Gompper, "Systematic approach to bicontinuous cubic phases in ternary amphiphilic systems," *Phys. Rev. E*, vol. 59, pp. 5528–5541, May 1999.
- [100] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/>.
- [101] J. P. Troadec, A. Gervois, and L. Oger, "Statistics of Voronoi cells of slightly perturbed face-centered cubic and hexagonal close-packed lattices," *Europhys. Lett.*, vol. 42, pp. 167–172, 1998.
- [102] R. Kusner and J. M. Sullivan, "Comparing the Weaire-Phelan equal-volume foam to Kelvin's foam," *Forma*, vol. 11, no. 3, pp. 233–242, 1996. (Ta sama praca ukazała się również w książce pod redakcją D. Weaire, *The Kelvin Problem* Taylor and Francis Ltd, London, 1996.
- [103] H. Aref and D. L. Vainchtein, "The equation of state of a foam," *Phys. Fluids*, vol. 12, pp. 23–28, 2000.
- [104] F. C. Frank and J. S. Kasper, "Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles," *Acta Crystallographica*, vol. 11, pp. 184–190, Mar 1958.
- [105] F. C. Frank and J. S. Kasper, "Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures," *Acta Crystallographica*, vol. 12, pp. 483–499, Jul 1959.
- [106] J. M. Sullivan, "New tetrahedrally close-packed structures," in *Foams, Emulsions and their Applications*, pp. 111–119, Proceedings of Eurofoam 2000, Delft, Verlag MIT, 2000.
- [107] G. Bergman, "The sigma phase revisited: An alternative path to a trial structure," *Acta Cryst. B*, vol. 52, pp. 777–779, 1996.
- [108] T. Aste, D. Boose, and N. Rivier, "From one cell to the whole froth: a dynamical map," *Phys. Rev. E*, vol. 53, p. 6181, 1996.
- [109] M. O'Keeffe, "Sphere packings and space filling by congruent simple polyhedra," *Acta Cryst. A*, vol. 54, pp. 320–329, May 1998.

- [110] D. Eppstein, J. M. Sullivan, and A. Üngör, “Tiling space and slabs with acute tetrahedra,” *Comput. Geom. Theory & Applications*, vol. 27, no. 3, pp. 237–255, 2004.
- [111] D. X. Li and K. H. Kuo, “Some new  $\sigma$ -related structures determined by high-resolution electron microscopy,” *Acta Cryst. B*, vol. 42, pp. 152–159, Apr 1986.
- [112] Y. S. Zhao, F. M. Chu, R. B. V. Dreele, and Q. Zhu, “Structural phase transitions of HfV<sub>2</sub> at low temperatures,” *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, vol. 56, pp. 601–606, 2000.
- [113] G. Ungar, Y. S. Liu, X. B. Zeng, V. Percec, and W. D. Cho, “Giant supramolecular liquid crystal lattice,” *Science*, vol. 299, pp. 1208–1211, 2003.
- [114] G. Ungar and X. B. Zeng, “Frank-Kasper, quasicrystalline and related phases in liquid crystals,” *Soft Matter*, vol. 1, pp. 95–106, 2005.
- [115] P. Ziherl and R. D. Kamien, “Soap froths and crystal structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 3528–3531, Oct 2000.
- [116] R. Tetean, “magnetic properties of Fe, Co and Ni in Laves phase based compounds.” <http://www.tu-chemnitz.de/physik/POM/nanoMA/Pages/Tetean.pdf> (prezentacja wykładu, a ponadto prace opublikowane w J. Magn. Magn. Mat., Intermetallics, Phys. Stat. Sol., J. Alloys and Comp., Mat. Sci. Forum).
- [117] S. I. Simdyankin, S. N. Taraskin, M. Dzugutov, and S. R. Elliott, “Vibrational properties of the one-component sigma phase,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 3223–3231, 2000.
- [118] J. Roth and F. Gahler, “Atomic self-diffusion in quasicrystals: A molecular dynamics study,” *Defect. Diffus. Forum.*, vol. 143, pp. 815–820, 1997.
- [119] J. Roth and A. R. Denton, “Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential,” *Phys. Rev. E*, vol. 61, pp. 6845–6857, 2000.
- [120] J. M. Sullivan and F. Morgan, “Open problems in soap bubble geometry,” *Int. J. Math.*, vol. 7, no. 6, pp. 833–842, 1996. ISSN 0129-167X.
- [121] M. Santillan and M. C. Mackey, “Dynamic regulation of the tryptophan operon: A modeling study and comparison with experimental data,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 98, pp. 1364–1369, 2001.

- [122] J. S. van Zon and P. R. Ten Wolde, "Green's-function reaction dynamics: A particle-based approach for simulating biochemical networks in time and space," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, December 2005.
- [123] J. S. van Zon and P. R. ten Wolde, "Simulating biochemical networks at the particle level and in time and space: Green's function reaction dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 12, p. 128103, 2005.
- [124] K. Takahashi, S. N. V. Arjunan, and M. Tomita, "Space in systems biology of signaling pathways - towards intracellular molecular crowding in silico," *FEBS Letters*, vol. 579, pp. 1783–1788, March 2005.
- [125] D. L. Ropp and J. N. Shadid, "Stability of operator splitting methods for systems with indefinite operators: reaction-diffusion systems," *J. Comput. Phys.*, vol. 203, no. 2, pp. 449–466, 2005.
- [126] T. L. Beck, "Real-space mesh techniques in density-functional theory," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, pp. 1041–1080, Oct 2000.
- [127] <http://www.nr.com>.
- [128] J. A. Sethian, *Level set methods and fast marching methods: Evolving Interfaces in Computational Geometry*. Cambridge University Press, 2001.

B. 400/07



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.400/07**



80000000143680