

Univerzitet u Beogradu
Fizički fakultet

Julija R. Šćepanović

RELAKSACIONA SVOJSTVA MODELA
SUBDIFUZIVNOG GASA NA TROUGAONOJ
REŠETKI

Doktorska disertacija

Beograd 2014.

University of Belgrade
Faculty of physics

Julija R. Šćepanović

RELAXATION PROPERTIES OF SUBDIFFUSIVE GAS MODEL ON A TRIANGULAR LATTICE

Doctoral Dissertation

Belgrade 2014.

Mentor, Član komisije:
Dr. Slobodan Vrhovac
Naučni savetnik
Institut za fiziku Beograd
Univerzitet u Beogradu

Član komisije:
Dr. Milan Knežević
Redovni profesor
Fizički fakultet Beograd
Univerzitet u Beogradu

Član komisije:
Dr. Sunčica Elezović-Hadžić
Redovni profesor
Fizički fakultet Beograd
Univerzitet u Beogradu

Doktorska disertacija Julije Šćepanović je odbranjena 23. juna 2014.

*Doktorska disertacija pod nazivom “**Relaksaciona svojstva modela subdifuzivnog gasa na trougaonoj rešetki**” je urađena u Laboratoriji za primenu računara u fizici Instituta za fiziku u Beogradu, pod rukovodstvom mentora prof. dr Slobodana Vrhovca.*

Rezime doktorske disertacije

Relaksaciona svojstva modela subdifuzivnog gasa na trougaonoj rešetki

Predmet ove doktorske disertacije obuhvata proučavanje transportnih svojstava razuređenih sistema kao što su porozni materijali, staklasti sistemi i granularni materijali. U ovom radu korišćene su numeričke simulacije modelnih gasova na dvodimenzionalnim rešetkama koje su bazirane na konceptu geometrijske frustracije. Osnovni ciljevi rada vezani su za bolje razumevanje fenomena anomalne difuzije u sistemima kao što su mikro-porozni materijali i super-ohlađene tečnosti. Subdifuzivni transport karakteriše sublinearna zavisnost srednjeg kvadratnog pomeraja čestica od vremena. Razvijen je model subdifuzivnog gasa na trougaonoj rešetki koji ima translacione i rotacione stepene slobode. Taj model je uspešno reprodukovao neka važna svojstva staklastih sistema. Pre svega, izučavanjem Van Hove-ove korelacione funkcije pokazano je prisustvo dinamičkih heterogenosti u sistemu. Pokazano je da supresija rotacionih stepeni slobode ima važnu ulogu za pojavu subdifuzivnog režima transporta. Potpuno ukidanje rotacije omogućilo je proučavanje poroznih sistema koje karakteriše pojava "single-file" difuzije (difuzija duž kanala u kome ne može doći do mimoilaženja čestica). Relaksaciona vremena u sistemu su određivana praćenjem vremenske zavisnosti korelacione funkcije rasejanja (self-intermediate scattering function). U skladu sa predikcijama teorije spregnutih moda dobijena je stepena divergencija vremena relaksacije korelacione funkcije rasejanja i inverznog difuzionog koeficijenta, sa istim eksponentom u oba slučaja. U slučaju objekata koji su linearni segmenti (k -meri) nije primećena pojava strukturne zarobljenosti u sistemu. Model je generalizovan tako da objekti mogu biti složene samonepresecajuće šetnje na trougaonoj rešetki, što je omogućilo analizu uticaja veličine i simetrije objekata na subdifuzivni transport, pre svega u super-ohlađenim tečnostima. Osim toga, proučavana su perkolaciona svojstva modela slučajne sekvencijalne adsorpcije složenih objekata na trougaonoj rešetki sa ciljem da ona budu dovedena u vezu sa subdifuzivnom dinamikom odgovarajućeg gasa na rešetki. Dobijeni rezultati ukazali su na to da za razne objekte iste dužine, prag za perkolacije kompaktnih objekata ima veću vrednost od praga koji odgovara izduženim, anizotropnim objektima. Nađeno je da u blizini praga za perkolacije, korelacione funkcije rasejanja iščezavaju kao stepena funkcija, za dovoljno male talasne vektore. Ispod praga za perkolacije, korelacione funkcije za velika vremena opadaju u

skladu sa Kohlrausch-Williams-Watts zakonom. Za svaki proučavani objekat, vreme relaksacije sistema (gasa na rešetki) divergira kada gustina sistema teži odgovarajućoj kritičnoj gustini. Kritična gustina zavisi od geometrijskih svojstava objekta i uvek je viša od vrednosti perkolacionog praga za taj objekat. Za sve objekte, osim k -mera, kritična gustina ima vrednost manju od vrednosti gustine zagušenja (jamming density), što ukazuje na postojanje strukturne zarobljenosti sistema. Prethodno navedena dinamička svojstva sistema su u skladu sa rezultatima dobijenim u raznim modelima koji se bave formiranjem gelova.

Ključne reči: modelni gas, trougaona rešetka, subdifuzija, dinamička heterogenost, strukturna zarobljenost, perkolacije, relaksacija korelacionih funkcija

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika heterogenih materijala

UDK broj: 53.132:1 (043.3)

Abstract of the doctoral disertation

Relaxation properties of subdiffusive gas model on triangular lattice

The subject of this dissertation includes the study of transport properties of disordered systems such as porous materials, glassy systems and granular materials. In this thesis, we used the numerical simulations of the model of gases on two-dimensional lattice that are based on a concept of geometrical frustration. The main objectives of the work are related to better understanding of the phenomenon of anomalous diffusion in systems such as micro-porous materials and super-cooled liquid. Subdiffusive transport is characterized by sublinear dependence of the mean square displacement of the particles of the time. We developed the model of the subdiffusive gas on triangular lattice which has translational and rotational degrees of freedom. This model has successfully reproduced some important properties of glassy systems. First of all, by investigating Van Hove's correlation function, it is shown the presence of dynamic heterogeneity in the system. Also, it has been shown that suppression of rotational degrees of freedom has an important role in the occurrence of subdiffusive transport. Complete suppression of the rotation is enabled study of the porous system that characterizes the phenomenon of "single-file" diffusion (diffusion along the channel where it is not possible to reach the passing particles). Relaxation times in the system are determined by examining the time dependence of the self-intermediate scattering function. In accordance with the predictions of the mode coupling theory we obtained the power law divergence of the relaxation time and of the inverse value of the diffusion coefficient, with the same exponent in both cases. In the case of objects that are linear segments (k -mer) we haven't observed the structural arrest of the system. The model is generalized so that objects can be complex self-avoiding walks on the triangular lattice, enabling the analysis of the size effects and symmetry of the objects on subdiffusive transport, especially in super-cooled liquids. In addition, we studied the percolation properties of the model of a random sequential adsorption of the complex objects on triangular lattice with the aim of it being correlated with subdiffusive dynamics relevant to the gas on lattice. Results have shown that for a variety of objects of the same length, percolation threshold for the compact object has a greater value than the threshold corresponding to elongated, anisotropic structures. It has been found that near the percolation threshold, correlation function vanishes via power law for

small enough wave vectors. Below the percolation threshold, the correlation function for large times, decreases in accordance with the Kohlrausch-Williams-Watts law. For each studied object, relaxation time of the system (gas on the lattice) diverges when the density of the system approaches the adequate critical density. Critical density depends on the geometrical properties of the object and its value is always higher than value of the percolation threshold for the object. For all objects, except k -mers, the critical density has a value lower than the jamming density, which indicates the existence of structural arrest of the system. The mentioned dynamic properties of the system are consistent with the results obtained in a variety of models that deal with the formation of gels.

Keywords: gas model, triangular lattice, subdiffusion, dynamical heterogeneity, structural arrest, percolation, relaxation of correlation functions

Field of science: Physics

Research area: Random heterogeneous materials

UDC number: 53.132:1 (043.3)

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Kratak pregled dosadašnjih istraživanja sistema sa anomalnom difuzijom	5
2.1	Pregled osnovnih pojmova dinamike tečnosti	5
2.2	Osnovne postavke i rezultati teorije spregnutih modova	8
2.3	Staklasti prelaz	14
2.4	Koloidi i staklasti prelaz u koloidima	18
2.5	Granularni materijali	23
2.5.1	Granica zagušenja - jamming prelaz	25
3	Model	28
3.1	Slučajna sekvencijalna adsorpcija	28
3.1.1	Prekrivenost površine	29
3.1.2	Funkcija dostupne površine	30
3.2	Opis numeričke simulacije	34
4	Difuzija k-mera	42
4.1	Analiza srednje kvadratnog odstupanja	42
4.2	Difuzija duž jednog pravca	48
4.3	Perkolacije u procesu sekvencijalne depozicije	50
4.3.1	Definicija modela i simulacionog metoda	51
4.3.2	Rezultati	52
4.4	Van Hoveova korelaciona funkcija	55
4.4.1	Dimeri	55
4.4.2	k-meri	59
4.5	Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, bez rotacionih stepeni slobode	62
4.5.1	Analiza relaksacije dimera	62
4.5.2	Analiza relaksacije k -mera	71
4.6	Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, sa rotacionim stepenima slobode	72

5	Složeni objekti	75
5.1	Analiza srednje kvadratnog odstupanja	75
5.2	Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, bez rotacionih stepeni slobode	80
5.3	Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, sa rotacionim stepenima slobode	88
6	Zaključak	89
7	Prilog	91
7.1	Slučajni brojevi	91
7.1.1	Generisanje slučajnih brojeva	92
7.2	Kod numeričke simulacije	96
8	Literatura	123
9	Biografija autora	132

1 Uvod

U proteklim godinama, naročito u poslednjih dvadesetak, veliku pažnju počeli su da privlače sistemi sa anomalnom difuzijom [1, 2]. Anomalna difuzija ili subdifuzija povezuje niz, na prvi pogled potpuno različitih sistema kao što su koliodni gelovi [3], porozni materijali [4, 5, 6, 7], staklasti sistemi [8, 9], granularni fluidi [10, 11] i biološki mediji [12, 13]. Subdifuzija se u sistemu može najjednostavnije ustanoviti posmatrajući ponašanje srednjeg kvadratnog odstupanja čestica. Ako anomalni režim postoji, srednje kvadratno odstupanje imaće sublinearan porast tokom vremena. Sublinearnost dakle označava usporavanje dinamike sistema čiji su uzroci i dalje predmet istraživanja različitih oblasti fizike, a biće predmet analize i ove teze.

Predviđanja transportnih svojstava poroznih materijala na osnovu njihovih mikro-strukturalnih svojstava danas je u fokusu istraživanja u fizici i u mnogim inženjerskim oblastima primene. Mikro-porozni materijali sadrže veoma uske kanale - pore, čiji je dijametar reda veličine molekula koji kroz njih difunduju. Zbog efikasnog konfiniranja molekula unutar pora njihovo ponašanje je bitno drugačije od ponašanja slobodnog molekularnog gasa. Na primer, Zschiegner *et al.* [14] koristio je model poroznog materijala sa porama fraktalne strukture za proučavanje difuzije čestica koje se sudaraju sa zidovima kanala. Jedan od interesantnih rezultata bila je pojava anomalne difuzije u linearnim dvo-dimenzionalnim kanalima ukoliko je ugaona distribucija reflektovanih čestica od zidova anizotropna. Nedavno je subdifuzivni transport reprodukovao korišćenjem molekularno dinamičkih simulacija smeša pokretnih i nepokretnih sfernih čestica [15, 16, 5]. Takvi modeli mogu biti shvaćeni kao veoma pojednostavljeni sistemi koji korektno reprodukuju dinamiku fluida koji je konfiniran unutar porozne matrice fiksnih molekula. Osim toga, nedavno je izvršena i teorijska analiza dinamike pojedinačne čestice koja se kreće u fluidu adsorbovanom u razuređenom poroznom medijumu [17], pri čemu je interakcija opisivana pomoću modela potpuno tvrdih sfera. Korišćenjem teorije spregnutih modova (poglavlje 2.2) pokazano je da se u takvom sistemu javljaju razne dinamičke anomalije, između ostalog, sublinearan porast srednjeg kvadratnog odstupanja.

Difuzija čestica koja se dešava u kanalima - porama koje su dovoljno uske tako da se čestice ne mogu međusobno mimoilaziti naziva se kvazi-jedno-dimenzionalna difuzija (single-file diffusion (SFD)) [18] (poglavlje 4.2). Opisana fizička situacija je prisutna u mnogim sistemima, kao što je jonski transport u biološkim membranama [19], i pro-

laz molekula kroz zeolite [18]. Dobro poznata posledica nemogućnosti mimoilaženja čestica unutar kanala je $\propto \sqrt{t}$ zavisnost srednjeg kvadratnog odsupanja od vremena u beskonačnim sistemima [20]. Posebno je interesantan slučaj kada se sistemi nano-pora međusobno presecaju i na taj način obrazuju mrežu kanala. U međusobno presecajućim sistemima kanala difuzija molekula duž jednog pravca može biti korelisana sa difuzijom duž nekog drugog pravca. Važan primer materijala koji se mogu ponašati na opisani način su zeoliti sa MFI strukturom poput ZSM-5 [21]. Međusobno presecajući nizovi kanala sa kvazi-jedno-dimenzionalnom difuzijom predstavljaju model za katalitičke procese u nekim zeolitima kod kojih se reaktanti i produkti usmeravaju duž različitih pravaca (kanala) unutar poroznog materijala [22].

U ovom radu razmatra se dvo-dimenzionalni (2D) model gasa na trougaonoj rešetki koji ima translacione i rotacione stepene slobode. Prezentovani model je sličan modelu difuzivnog gasa dimera na kvadratnoj rešetki koji je razvio Fusco *et al.* [23, 24]. Međutim, ovde će osim dimera biti razmatrani i znatno složeniji objekti - k -meri i razni objekti koji su generisani kao samonepresecajuće šetnje na trougaonoj rešetki [25]. Osnovna svojstva i postavke modela se na primeru difuzije k -mera mogu objasniti na sledeći način. Specifičnosti modela koje su indukovane upotrebom složenijih objekata biće objašnjene u narednim poglavljima. Sistem se inicijalizuje metodom slučajne sekvencijalne adsorpcije (random sequential adsorption (RSA), poglavlje 3.1) [26, 27, 28, 29]. U dve dimenzije, RSA je standardni model za irevezibilnu i sekvencijalnu depoziciju makromolekula na površinama. Tokom RSA procesa objekti se deponuju jedan za drugim na slučajno izabrana mesta na rešetki, pri čemu nije dozvoljeno preklapanje objekata. Nakon što se dostigne željena pokrivenost rešetke, RSA proces se prekida, a inicijalizuje se difuzija objekata na rešetki. Tokom difuzije interakcija između objekata je potpuno geometrijska - dozvoljeni su pomeraji samo za jednu konstantu rešetke pri čemu ne dolazi do međusobnog preklapanja objekata (tj. jedan čvor rešetke može biti zauzet jednim i samo jednim objektom). Pomeraji slučajno izabranog k -mera mogu biti transakcije duž ose k -mera ili rotacije kada k -mer menja svoju orijentaciju. U odsustvu rotacije, k -mer može da se kreće samo duž jednog od tri osnovna pravca koje definiše trougaona rešetka. U tom slučaju, modeluje se proces difuzije u ukrštenim kvazi-1D sistemima (SFD).

Opisani model ne treba shvatiti kao model jednog konkretnog fizičkog sistema, već kao sistem koji korektno opisuje kooperativnu dinamiku raznih realnih strukturno heterogenih sistema. Suština pomenute kooperativnosti je da su pomeraji pojedinih čestica međusobno korelisani, čak i tokom dugih vremenskih perioda. Na primer,

pomeraj uočene čestice duž nekog većeg rastojanja iziskuje kretanje mnogih drugih čestica u istom pravcu. Zato jedan od osnovnih ciljeva je da se ukaže na okolnosti kada jednostavne geometrijske restrikcije i pravila koja kontrolišu kretanje objekata mogu indukovati subdifuzivni transport i veoma spore relaksacione procese.

Osim toga postoje i mnogobrojni vrlo specifični razlozi za razvoj opisanog modela subdifuzivnog gasa na planarnoj rešetki. Jedan od razloga je bolje shvatanje fizičkih mehanizama koji leže u osnovi ne-Gaussovske dinamike staklastih sistema [30]. Biće pokazano da vremenska zavisnost srednjeg kvadratnog odstupanje za vremenski period između inicijalnog balističkog i kasnog difuzivnog režima (tvz. prelazni vremenski period) odgovara subdifuzivnom transportu. Posebno je važno izučavanje dinamičkih heterogenosti. Njihovo prisustvo je detektovano analizom vremenske zavisnosti van Hoveove korelacione funkcije, koja predstavlja distribuciju verovatnoće pomeraja čestica. Sistem se smatra dinamički heterogenim ako u eksperimentu ili numeričkoj simulaciji mogu biti izolovane dinamički različite populacije čestica različitih mobilnosti (odnosno, mogu biti prostorno separisane “brze” i “spore” čestice). Cilj je pokazati da van Hoveova korelaciona funkcija tokom prelaznog vremenskog perioda odstupa od Gaussovske distribucije koja je karakteristična za pojavu normalne difuzije (tj. za tvz. Fickov transport). Odstupanje van Hoveove funkcije od Gaussovskog oblika, u nekim trenucima vremena, obično se pripisuje prisustvu čestica koje su znatno brže ili sporije od čestica kojima odgovara srednja vrednost brzine u tom trenutku [31, 32].

Osnovno mesto istraživanja u tezi je proučavanje ponašanja korelacione funkcije rasejanja (self-intermediate scattering function (SISF)) koja predstavlja meru vremenske dekorelacije pozicionih talasnih vektora. Odgovarajuća relaksaciona vremena biće određivana praćenjem isčezavanja korelacija (tj. analizom opadanja SISFa) u vremenu. Posebno će biti analizirana zavisnost vremena relaksacije od (a) talasnog vektora za određenu gustinu sistema, i od (b) gustine sistema za određeni talasni vektor (tj. za određenu skalnu dužina). Rezultati će biti sistematski prikazani u slučaju difuzije dimera, dok će mnoga relevantna poređenja biti data za slučaj difuzije k -mera ($k > 2$). Posebno je interesantan uticaj dužine k -mera na vremensku evoluciju MSDa i SISFa.

Na kraju, prethodno opisane analize dinamike modelnog gasa k -mera su proširene na gas objekata raznih oblika i veličina. Objekti su generisani kao samonepresecajuće šetnje na trougaonoj rešetki [25]. Ovakva generalizacija modela je inicirala dva bitna pitanja: (1) Kako oblik čestica, npr njihova rotaciona simetrija ili kompaktnost utiče na relaksacionu dinamiku subdifuzivnog modela; (2) Kako anizotropija objekata potpomaže ili suzbija pojavu strukturne zarobljenosti u sistemu. Jasno je predloženi model

može dati neke odgovore na postavljena pitanja zato što usporavanje dinamike u modelu sa porastom gustine treba shvatiti kao posledicu prostornih efekata koji onemogućavaju određene pomeraje čestica, posebno na velikim gustinama. Prvi korak ka odgovoru na postavljena pitanja je analiza perkolacionih svojstava modela sekvencijalne depozicije složenih objekata. Cilj te analize je uspostavljanje veze između pragova za perkolacije raznih složenih objekata i relaksacionih svojstava korelacione funkcije rasejanja.

Sama teza organizovana je na sledeći način.

Posle kratkog *Uvoda* 1, u poglavlju 2, dat je pregled dosadašnjih istraživanja na temu teorije koja bi možda mogla najbolje opisati sisteme sa anomalnom difuzijom, a to je *Teorija spregnutih modova* (poglavlje 2.2), pregled *Staklastih sistema* (poglavlje 2.3), *Koloidnih sistema* (poglavlje 2.4) i *Granularnih sistema* (poglavlje 2.5).

Poglavlje 3 posvećeno je modelu koji je korišćen za dobijanje rezultata koji su predstavljeni u ovoj tezi, u kojem ključnu ulogu ima *slučajna sekvencijalna adsorpcija* (RSA) kojom je sistem pripremljen (poglavlje 3.1), a na kraju je dat detaljan *opis numeričke simulacije* sa algoritamskim šemama (poglavlje 3.2).

U poglavljima 4 i 5 izloženi su rezultati dobijeni za dve vrste objekata, k -mere i složene objekte respektivno. U oba slučaja analizirane su *funkcije srednjeg kvadratnog odstupanja* (poglavlja 4.1 i 5.1) i *korelacione funkcije samorasejanja*, sa i bez rotacionih stepeni slobode (poglavlja 4.5 i 4.6 za k -mere i poglavlja 5.2 i 5.3 za složene objekte). U okviru poglavlja 4 predstavljen je i specijalan slučaj difuzije k -mera, tzv. *single-file difuzija*, koja je iz našeg modela vrlo jednostavno izvedena ograničavajući se na kretanje svih objekata u samo jednom pravcu. Takođe, analizirane su i *perkolacione osobine RSA k -mera* na trougaonoj rešetki (poglavlje 4.3) za koje će se pokazati da direktno utiču na dinamiku našeg sistema.

U Prilogu 7 biće reči o slučajnim brojevima 7.1, a u 7.2 dat je kod numeričke simulacije.

2 Kratak pregled dosadašnjih istraživanja sistema sa anomalnom difuzijom

2.1 Pregled osnovnih pojmova dinamike tečnosti

U osnovi proučavanja dinamike tečnosti nalazi se izučavanje fluktuacija gustine. Mikroskopska gustina tečnosti može biti formalno data izrazom:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \quad (2.1.1)$$

čiji je Fourier-ov transform oblika:

$$\rho(\vec{q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)) \quad (2.1.2)$$

Strukturni faktor $S(\vec{q})$ je definisan izrazom:

$$S(\vec{q}) = \langle \frac{1}{N} \rho(\vec{q}, 0) \rho(-\vec{q}, 0) \rangle = 1 + \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(0))) \rangle, \quad (2.1.3)$$

gde uglaste zagrade označavaju usrednjavanje po ansamblu. Strukturni faktor za homogen fluid, se može dovesti u vezu sa radijalnom funkcijom raspodele tečnosti $g(r)$ na sledeći način:

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int d\vec{r} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) g(r) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.1.4)$$

pri čemu je ρ gustina izotropnog fluida. Funkcija $g(r)$ je proporcionalna verovatnoći da se na rastojanju r od neke uočene čestice nađe neka druga čestica fluida.

Vremenski zavisne korelacije mikroskopske gustine mogu se opisati van Hoveovom funkcijom raspodele:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t), \quad (2.1.5)$$

gde je za homogen sistem:

$$G_s(\vec{r}, t) = \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(0)] \rangle \quad (2.1.6)$$

i:

$$G_d(\vec{r}, t) = \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)] \rangle. \quad (2.1.7)$$

Fizička interpretacija van Hoveove funkcije je sledeća: $G(\vec{r}, t)$ je broj čestica j u regionu $d\vec{r}$ oko tačke \vec{r} u trenutku t , pri čemu se čestica i nalazila u koordinatnom početku $\vec{r} = 0$ u trenutku t . Van Hoveova funkcija dakle predstavlja gustinu verovatnoće za nalaženje čestice j u blizini tačke \vec{r} , u trenutku t , znajući da se čestica i nalazila u tački $\vec{r} = 0$ (koordinatnom početku), u trenutku $t = 0$. Za početni trenutak važi da je:

$$G(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r}). \quad (2.1.8)$$

Od posebnog značaja u radu biće korelaciona funkcija $G_s(\vec{r}, t)$ koja daje verovatnoću da uočena čestica načini pomeraj dužine $|\vec{r}|$ u toku vremenskog intervala t . Odnosno, $G_s(\vec{r}, t)$ predstavlja gustinu verovatnoće za nalaženje čestice i u okolini tačke \vec{r} u trenutku t , znajući da se ona nalazila u tački $\vec{r} = 0$ u trenutku $t = 0$.

Na kraju, $G_d(\vec{r}, t)$ odgovara gustini verovatnoće za nalaženje čestice j različite od čestice i u trenutku t na mestu \vec{r} , znajući da je čestica i bila u tački $\vec{r} = 0$ u trenutku $t = 0$.

Pored razmatranja korelacija gustine u realnom prostoru, često se analiziraju korelacione funkcije Fourierovih komponenti gustine $\rho(\vec{q}, t)$. Korelaciona funkcija $F(\vec{q}, t)$ (tzv. intermediate scattering function) definisana je kao Fourierova transformacija van Hoveove funkcije:

$$\begin{aligned}
F(\vec{q}, t) &= \int d\vec{q} \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) G(\vec{r}, t) \\
&= \langle \frac{1}{N} \rho(\vec{q}, t) \rho(-\vec{q}, t) \rangle \\
&= \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle. \tag{2.1.9}
\end{aligned}$$

Ona predstavlja osnovnu dinamičku opservablu u eksperimentima rasejanja (u direktnoj je vezi sa efikasnim presekom za neelastično rasejanje). Funkcija $F(\vec{q}, t)$ meri fluktuacije gustine u recipročnom q -prostoru; kada je q malo, posmatraju se fluktuacije na velikim skalama dužine $L \sim \frac{2\pi}{q}$; ako je q veliko, analiziraju se promene gustine unutar malih oblasti prostora. Veza $S(\vec{q}) = F(\vec{q}, 0)$ direktno sledi iz definicije. Osim toga, u čestoj upotrebi je dekompozicija:

$$F(\vec{q}, t) = F_s(\vec{q}, t) + F_d(\vec{q}, t), \text{ gde je} \tag{2.1.10}$$

$$\begin{aligned}
F_s(\vec{q}, t) &= \int d\vec{q} \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) G_s(\vec{r}, t) \\
&= \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle \tag{2.1.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_d(\vec{q}, t) &= \int d\vec{q} \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) G_d(\vec{r}, t) \\
&= \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle \tag{2.1.12}
\end{aligned}$$

“self” part i “distinct” part korelacione funkcije $F(\vec{q}, t)$.

Dinamički strukturni faktor se definiše kao vremenska Fourier-ova transformacija korelacione funkcije rasejanja $F(\vec{q}, t)$:

$$S(\vec{q}, \omega) = \int dt \exp(i\omega t) F(\vec{q}, t) \tag{2.1.13}$$

2.2 Osnovne postavke i rezultati teorije spregnutih modova

Rezultati i zaključci dobijeni analizom modelnog gasa na trougaonoj rešetki, biće upoređivani sa osnovnim rezultatima teorije spregnutih modova [33] (u daljem tekstu MCT - “mode-coupling theory”). Zato je u ovom odeljku dat sažet prikaz MCTa.

MCT je prvobitno razvijena sa ciljem opisa dinamike jednostavnih gustih tečnosti, međutim, utvrđeno je da njena primena može biti daleko opštija. Njena najveća prednost u odnosu na druge teorije, sastoji se u tome da nudi mnoštvo predviđanja koja se mogu testirati kako u eksperimentima tako i u kompjuterskim simulacijama.

Pre pola veka započeo je intenzivan razvoj kvantitativnog opisa dinamike gustih, jednostavnih tečnosti. Izvedene su jednačine kretanja za korelacione funkcije gustine i pokazano je da njihovo rešenje daje najmanje polu-kvantitativan opis dinamike jednostavnih tečnosti u blizini trojne tačke. Specijalno, pokazano je da ove jednačine daju korektan kvalitativan opis tzv. “efekta kaveza”. Do tog fenomena dolazi u gustom tečnosti kada uočena čestica može biti zarobljena (prostorno lokalizovana) od strane okolnih čestica. Pri tome, vreme koje je potrebno uočenoj čestici da napusti kavez, znatno prevazilazi vreme karakteristično za procese na mikroskopskoj skali.

Bengtzelius, Götze i Sjölander (BGS) su pojednostavili ove jednačine zanemarujući neke članove za koje su smatrali da postaju irelevantni na niskim temperaturama. Pokazali su da se vremenska zavisnost rešenja ovih pojednostavljenih jednačina, menja diskontinualno, ako temperatura padne ispod kritične temperature T_c . Kako je diskontinuitet praćen i divergencijom vremena relaksacije korelacionih funkcija, ova singularnost je uslovno identifikovana kao staklasti prelaz.

Za izotropni sistem, egzaktna jednačina kretanja za korelacionu funkciju $F(\vec{q}, t)$ se može zapisati kao:

$$\ddot{F}(q, t) + \Omega^2(q)F(q, t) + \int_0^t [M^0(q, t - t') + \Omega^2(q)m(q, t - t')] \dot{F}(q, t') dt' = 0 \quad (2.2.1)$$

Nju nije moguće rešiti u ovako opštem obliku. Ovde je $\Omega^2(q)$ mikroskopska frekvencija koja se može izračunati preko strukturnog faktora $S(q)$ iz relacije $\Omega^2(q) = q^2 k_B T / m S(q)$ (m masa čestice, k_B Bolcmanova konstanta). Jezgro integralne jednačine $M^0(q, t)$ opisuje dinamiku za kratka vremena i daje značajni doprinos integralu samo za temperature u blizini trojne tačke. Jezgro $m(q, t - t')$ postaje bitno na temperaturama gde

je sistem dobro superohlađen. Ako $M^0(q, t)$ aproksimiramo tako što se pretpostavi da je oblika δ f-je, odnosno $M^0(q, t) = \nu(t)\delta(t)$, odmah se može primetiti da je jednačina kretanja za $F(q, t)$ ista kao i za prigušeni harmonijski oscilator, sa dodatnom “komplikacijom” koja je proporcionalna $m(q, t)$.

Jednačine (2.2.1) su egzaktne, s obzirom da jezgra $M^0(q, t)$ i $m(q, t)$ još uvek nisu zadata. U aproksimaciji tzv. *idealne* verzije mode-coupling teorije, jezgro $m(q, t)$ je izraženo kao kvadratna forma korelacionih funkcija $F(q, t)$, odnosno

$m(q, t) = \sum_{\vec{k} + \vec{p} = \vec{q}} V(\vec{q}; \vec{k}, \vec{p}) F(k, t) F(p, t)$ gde se verteksi mogu prikazati kao funkcije od $S(q)$.

Uz određene aproksimacije dolazi se do seta zatvorenih spregnutih jednačina za $F(q, t)$, tzv. mode-coupling jednačina, čije rešenje daje potpunu vremensku zavisnost korelacione funkcije rasejanja. Upravo ove jednačine su predložili i proučavali BGS. Veruje se da one daju korektan opis dinamike čestice kako za kratka vremena, kada je čestica još uvek u kavezu, tako i za velika vremena kada sistem prelazi u stanje normalne difuzije.

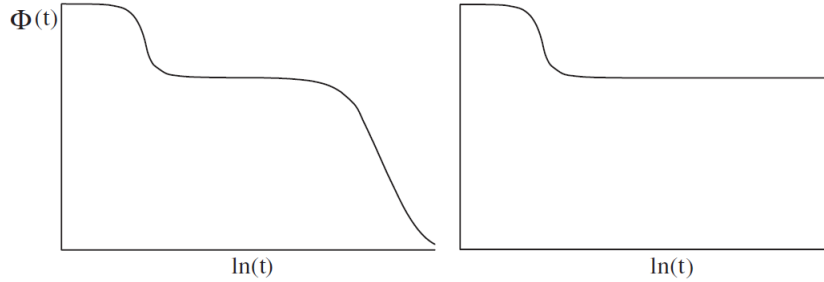
Veličine iz jednačine (2.2.1) Ω^2 , $M^0(q, t)$ i $V(\vec{q}; \vec{k}, \vec{p})$ zavise od temperature T . Pretpostavlja se da je ova zavisnost glatka kroz celu oblast temperatura, a ta pretpostavka ima podršku i u eksperimentima i kompjuterskim simulacijama. Prema tome, svako singularno ponašanje jednačina kretanja je posledica njihove nelinearnosti, a ne singularnosti ulaznih parametara. Kako je jačina nelinearnosti povezana (temperaturno zavisna) sa strukturnim faktorom, može se videti da temperaturna zavisnost rešenja jednačine (2.2.1) potiče od $S(q)$.

Zbog izuzetne složenosti mode-coupling jednačina, urađene su dodatne aproksimacije. BSG, a nezavisno od njih i Leutheusser [34], predložili su da se strukturni faktor predstavi pomoću δ f-je za vektor q_0 - položaj glavnog pika u $S(q)$. Sa ovom aproksimacijom jednačina (2.2.1) se svodi na jednu jednačinu za korelacionu funkciju za q_0 . Ako se stavi da je $\Phi(t) = F(q_0, t)/S(q_0)$ dobija se:

$$\ddot{\Phi}(t) + \Omega^2 \Phi(t) + \nu \dot{\Phi}(t) + \Omega^2 \int_0^t m[\Phi(t-t')] \dot{\Phi}(t') dt' = 0 \quad (2.2.2)$$

gde je $m[\Phi]$ polinom nižeg reda u Φ . Ovakva jednačina za jednu ili najviše nekoliko korelacionih funkcija se zove *schematic model*. Poznato je kako konstruisati schematic

model, odnosno memorijska jezgra $m[\Phi]$ tako da reprodukuju poželjne osobine MCT jednačina. Najznačajnija osobina jednačine (2.2.2) je ta da postoji prelaz ka potpuno neergodičnoj fazi za određeno Ω^2 (odnosno za određeno T ili ρ kada je reč o *realnim* MCT jednačinama) [35]:



Slika 2.2.1: *Levo: $\Phi(k, t)$ opada u ergodičkom (superohlađenom) slučaju. Korelacije nestaju na konačnim vremenskim skalama. Desno: U neergodičkom (staklastom) slučaju, ista funkcija ostaje konačna za beskonačna vremena [35].*

S obzirom da su u ovom pojednostavljenom modelu eliminisani detalji mikroskopskih informacija, ove jednačine se ne mogu koristiti za kvalitativno razumevanje eksperimentalnih podataka. Međutim, analiziranjem rešenja ovih pojednostavljenih jednačina, iz MCTa proizilaze mnoge predikcije koje se mogu proveriti eksperimentalno ili kroz numeričke simulacije.

Proširena verzija MCT ne zanemaruje tzv. "hopping procese" koji predstavljaju jedan od mehanizama da sistem ponovo uđe u režim normalne difuzije. Čestica zarobljena u kavezu posle dovoljno vremena uspeva da prevaziđe zidove kaveza i napusti ga. U idealnoj, prvobitnoj verziji MCTa ovi procesi nisu bili uključeni. Međutim, kasnije je pokazano da u realnim sistemima, čak i na niskim temperaturama, korelacione funkcije uvek opadaju ka nuli za velika vremena i sistem je uvek ergodički.

Pre nego što se predstave predviđanja MCT korisno je uvesti dve veličine: separacioni parametar ϵ i tzv. eksponent λ . Parametar ϵ je bezdimenzionalno rastojanje od kritične tačke i definisano je kao $\epsilon \equiv (T_c - T)/T_c$ (ili $\epsilon \equiv (\rho_c - \rho)/\rho_c$). Eksponent λ zavisi od sistema i zadovoljava sledeću nejednakost $1 < \lambda < 0$. Može se izračunati ako su oblici jednačina kretanja poznati.

Predikcije MCTa su:

- Postoji kritična temperatura T_c (ili gustina ρ_c) za koju se difuzioni koeficijent ili recipročna vrednost α -relaksacionog vremena τ korelacionih funkcija skalira po stepenom zakonu:

$$D \propto \tau^{-1} \propto (T - T_c)^\gamma \propto |\epsilon|^\gamma \quad (2.2.3)$$

gde γ nema vrednost veću od 1.5. Ovo znači da kada $T \rightarrow T_g$, vreme relaksacije τ divergira kao stepena funkcija sa eksponentom $\gamma < 1.5$. Za eksponent γ važi:

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \quad (2.2.4)$$

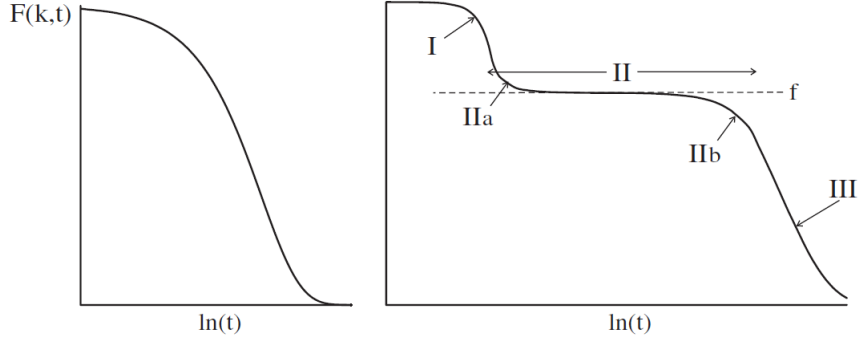
gde su a i b jedinstvena rešenja jednačina:

$$\frac{\Gamma(1-a)^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma(1+b)^2}{\Gamma(1+2b)} = \lambda \quad (2.2.5)$$

Sa $\Gamma(x)$ označena je gama funkcija. Kako a i b zavise od λ , eksponent γ takođe zavisi od λ i prema tome nije univerzalna konstanta. Može se pokazati da $0 < a < 1/2$ i $b > 0$. Prema tome, $\gamma > 1$.

Mogu se razlikovati tri oblasti relaksacije [35]:

- *Brza relaksacija I.* Korelacione funkcije pokazuju kvadratnu zavisnost od vremena, što je posledica balističkog kretanja čestica. U slučaju visokih temperatura (niskih gustina), opadanje je eksponencijalno. Relaksacija je trivijalna.
- *β režim II-srednja vremena.* Kako se temperatura smanjuje, relaksacija se usporava i ako se nacрта Φ u funkciji od $\log t$ može se primetiti postojanje prevojne tačke, odnosno pojava platoa. Postojanje platoa se može objasniti na sledeći način. U ranim vremenima, kretanje čestica je uglavnom balističko. Ubrzo one postaju zarobljene, u kavezima koji su izgrađeni od susednih čestica tako da korelaciona funkcija ne može da opada. Tek za velika vremena, kada čestice konačno uspeju da pobegnu iz kaveza, korelacione funkcije ponovo počinju da opadaju i



Slika 2.2.2: Levo: $F(k, t)$ pokazuje eksponencijalno $e^{-t/\tau}$ opadanje za normalnu tečnost na visokim temperaturama. Desno: Superohlađene tečnosti imaju složeniju relaksaciju [35].

sistem ulazi u tzv. α -režim. Što je temperatura T bliža kritičnoj, plato je veći, a vremenska skala α -režima divergira stepenim zakonom datim jednačinom (2.2.3). MCT predviđa da je za temperature ispod T_c uvećanje platoa proporcionalno $\sqrt{T_c - T}$, što je i potvrđeno eksperimentima rasejanja neutrona.

Korelatori mogu biti zapisani u sledećem obliku:

$$\Phi(q, t) = f_c(q) + h(q) \sqrt{|\epsilon|} g_{\pm}(\hat{t}) \quad (2.2.6)$$

gde je $\hat{t} = t|\epsilon|^{1/2a}/t_0$, $f_c(q)$ je visina platoa i često se naziva i *neergodički parametar*, $h(q)$ je nezavisan od T i t , t_0 je mikroskopsko vreme, a \pm u indeksu odgovara oblastima temperatura ispod i iznad T_c . Najvažnija osobina prethodne jednačine je da T ulazi u izraz (2.2.6) samo kroz koren iz ϵ i kroz reskalirano vreme \hat{t} . Funkcije g_{\pm} su nezavisne od T , a kroz njih ulazi vremenska zavisnost. Ova jednačina zapravo znači da su u β režimu vremenske korelacije nezavisne od prostornih, što je u suprotnosti sa normalnom difuzijom.

Za $\hat{t} \ll 1$ važi:

$$g_{\pm} \propto \hat{t}^{-a}, \quad (2.2.7)$$

dok je za $\hat{t} \gg 1$ ponašanje na tečnoj ($\epsilon < 0$) i na staklastoj ($\epsilon > 0$) strani veoma različito. Za $\epsilon > 0$ imamo:

$$g_+(\hat{t}) \rightarrow 1/\sqrt{1-\lambda}, \quad (2.2.8)$$

i zato korelator ne pada na nulu za velika vremena. Za $\epsilon < 0$ važi:

$$g_-(\hat{t}) = -B\hat{t}^b \quad (2.2.9)$$

gde je $B > 0$. Stepeni zakon dat u poslednjoj jednačini se naziva von Schweidler zakon i važi samo za vremena kod kojih je $h\sqrt{\epsilon}g_-(\hat{t}) \ll 1$.

Posmatrajući sliku, i ako se uzme da je $\hat{t} \rightarrow t$, oblast *IIa* (rana β faza) se može fitovati sa $f_c + At^{-a}$, a *IIb* (kasna β faza) sa $f_c - Bt^b$.

Konstante a i b koje se pojavljuju su iste kao u jednačini gde je dat eksponent γ , jednačina (2.2.4), što pokazuje vezu između β relaksacionog režima i ponašanja korelatora za velika vremena.

- α režim *III*-velika vremena. Za velika vremena korelatori su veoma dobro aproksimirani Kohlrausch-Williams-Watt (KWW) zakonom:

$$\Phi(t) = A \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2.2.10)$$

Kohlrausch eksponent β je nezavisan od temperature. Kako i parametar A pokazuje vrlo slabu zavisnost od T , glavna zavisnost od temperature proilazi iz vremena relaksacije τ koje, kao i koeficijent difuzije D , pokazuje stepenu zavisnost. Eksponent ovog stepenog zakona je opet γ .

S obzirom na karakteristike parametara A i β , postoji još jedna značajna predikcija MCTa, a to je:

- važenje *vremensko - temperaturnog principa superpozicije*. Ako se prikaže korelator u funkciji od $t/\tau(T)$, za velika vremena, sve ove krive kolapsiraju u jednu master krivu.

Najpoznatija mana MCTa je ta što predviđa oštar staklasti prelaz koji zapravo nije zabeležen. Odsustvo mode-coupling singularnosti je neosporno za molekularne tečnosti kako u eksperimentima tako i u simulacijama. Skorašnja istraživanja su pokazala da je vrlo slična situacija i sa sistemima čvrstih sfera [36]. Dakle, MCT predviđa prelaz na temperaturi T_g , ali $T_c > T_g$. To znači da MCT predviđa kinetičku zarobljenost ka neergodičkoj fazi na temperaturama gde je sistem još uvek ergodički i tečan [37].

U temperaturnim oblastima gde je tečnost već superohlađena, ali i dalje iznad kritične temperature T_c (na kojoj dolazi do strukturne zarobljenosti), dinamika se može dobro opisati sa idealnom verzijom MCT. U blizini T_c može se primeniti proširena verzija MCT, međutim, kada je reč o temperaturama ispod T_c ovakav pristup nije više odgovarajući.

Takođe parametri β , a , b su po MCT konstante, bar za temperature za koje važi $(T - T_c)/T_c \ll 1$. Međutim, oni su ipak blago zavisni od T .

2.3 Staklasti prelaz

Staklo predstavlja dobro poznato stanje materije iz svakodnevnog iskustva [38]. Možda najinteresantnije svojstvo stakla je to da se za njega ne može reći ni da je u tečnom, a ni da je u čvrstom stanju. Gledano makroskopski, staklo zaista izgleda kao čvrsto telo, međutim, na mikroskopskim skalama deli osobine sa normalnim tečnostima. Popularno i sasvim pojednostavljeno rečeno, staklo je tečnost koja je izgubila svoje svojstvo da teče. Njegov amorfni karakter i velika prisutnost u svakodnevnom životu čini ga veoma interesantnim. Relativno je nov podatak, da se većina vode u univerzumu, verovatno nalazi u ovom stanju.

Staklima i staklastim prelazom se bavi moderna statistička mehanika, a aktuelnim istraživanjima u toj oblasti prethodila su sledeća otkrića:

- Hamiltonijan kanonskog spinskog stakla (1975 Edwards i Andersen) [39];
- Nekoliko godina kasnije je rešen za slučaj beskonačne dimenzije (Parisi 1980, Mézard 1988) [40, 41];
- Teorija spregnutih modova razvijena 1980;
- Kinetičko staklasti model na rešetkama (1984 Fredrickson i Andersen) [42];

- Starenje i reologija neuređenih sistema spinskih stakala ili meke, “soft” materije tokom 1990ih godina.

Činjenica je da i dalje ne postoji opšte prihvaćena i sveobuhvatna teorija amorfnih materijala. Zapravo, postoji više pristupa koji ih donekle opisuju, pri čemu svaki pristup ima svoje prednosti i mane, sličnosti i razlike.

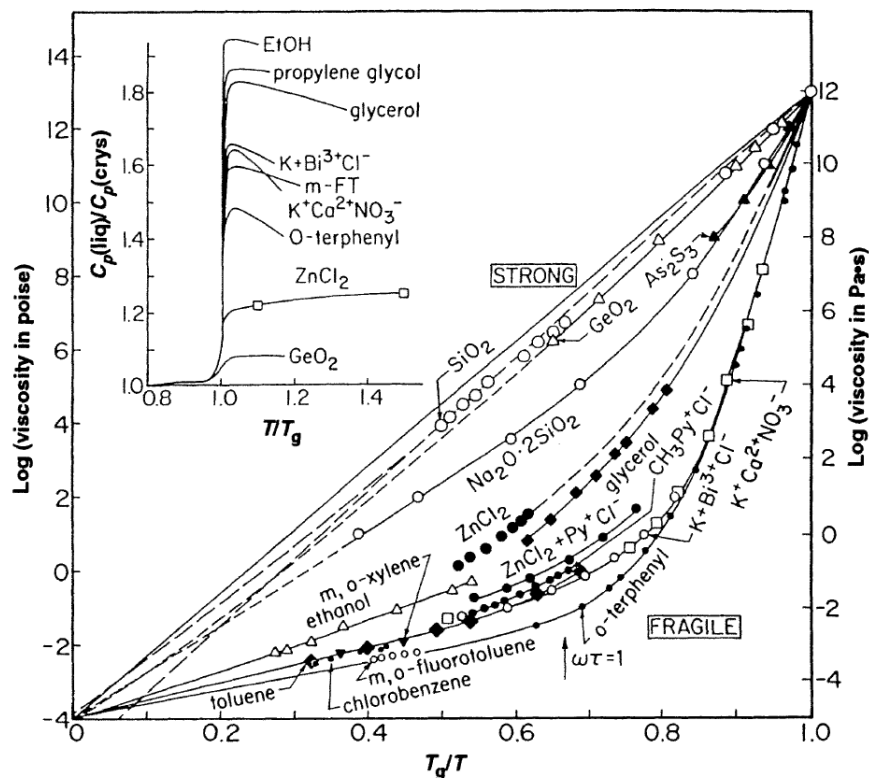
Staklo se može dobiti hlađenjem tečnosti ispod temperature T_g - temperature stakla (mada hlađenje nije i jedini način). Hlađenje mora biti dovoljno brzo da bi se izbegao fazni prelaz prvog reda - kristalizacija. Staklasti prelaz nije termodinamički prelaz, nije fazni prelaz prvog reda jer nema diskontinuiteta ni u jednoj termodinamičkoj veličini, kao što je zapremina, entropija i entalpija. Temperatura T_g se empirijski definiše kao temperatura na kojoj je materijal postao toliko viskozno da na “razumnim” vremenskim skalama, više ne teče. Prema tome T_g nema fundamentalnu ulogu, to je jednostavno temperatura na kojoj se materijal ponaša kao da je u čvrstom stanju. Vrednost T_g ne zavisi od vrste materijala već od brzine hlađenja - preciznije, T_g raste sa brzinom hlađenja.

Kada je reč o “razumnim” vremenskim skalama, za materijal se kaže da je staklast ako je njegovo tipično vreme relaksacije postalo reda veličine ili mnogo veće od tipičnog trajanja eksperimenta.

Staklasti materijali pokazuju u nekom delu svog faznog dijagrama, neku vrstu staklaste dinamike: starenje, histeresis, memorijske efekte, dinamičku heterogenost itd.

Tipične brzine hlađenja koje dovode do formiranja stakala su 0.1 – 100K/min. Metastabilno stanje koje se na ovaj način dostiže naziva se *superohlađena faza*. U ovom režimu tipične skale vremena relaksacije dramatično rastu. Oko temperature topljenja, T_m , tipična vremenska skala τ_α je reda $\sqrt{ma^2k_B T}$, što odgovara vremenu od nekoliko pikosekundi. Na temperaturi T_g tipična vremenska skala postaje reda veličine 100s, što je 14 redova veličine veće vreme. Uvećanje vremena relaksacije prati istovremeno i uvećanje viskoznosti. To je i očekivano s obzirom na vezu viskoznosti i vremena relaksacije $\eta = G_\infty \tau_\alpha$, gde je G_∞ elastični moduo smicanja, koji je skoro konstantan u superohlađenom režimu. Viskoznost na T_g je reda $10^{12} Pa \cdot s$ (radi poređenja, viskoznost vode na sobnim uslovima iznosi $10^{-2} Pa \cdot s$, glicerola $15 Pa \cdot s$, meda $100 Pa \cdot s$). Kako temperatura T_g zavisi od brzine hlađenja, a ne od vrste materijala, njena definicija je uvedena na sledeći način: T_g je temperatura na kojoj viskoznost iznosi $10^{12} Pa \cdot s$.

Porast logaritma viskoznosti u funkciji odnosa T_g/T za razne glass fomere je prikazan na sledećoj slici 2.3.1 [43]:



Slika 2.3.1: Angell plot viskoznosti podataka nekoliko različitih glass formera skalirani na temperaturu T_g . Umetnuti grafik prikazuje skok toplotnog kapaciteta C_p na T_g koji je veliki za fragilne glass formere i mali za jake [43].

Angell plot je izuzetno koristan pri klasifikaciji superohlađenih tečnosti. Tečnost se naziva "jakim" ili "fragilnim" glass formerom u zavisnosti od njegovog položaja na Angell plotu. Ravne linije odgovaraju jakim glass formerima i Arrheniusovom ponašanju vremena relaksacije, odnosno viskoznosti:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.3.1)$$

gde su A i E temperaturno nezavisne veličine. Iz ove zavisnosti može se izvući efektivna aktivaciona energija E koja sugerise vrlo jednostavan mehanizam relaksacije tako što se npr lokalno prekidaju hemijske veze. Tipično vreme relaksacije je tada određeno energijskom barijerom koja je potrebna da bi se ti procesi aktivirali i τ_α se ponaša po Arrhenius zakonu. Primer za ovo je prozorsko staklo.

Epitet jak i fragile glass former nema nikakve veze sa mehaničkim svojstvima stakla već govori koliko je materijal osetljiv na promene temperature ka T_g . Jaki glass formeri (kao što je S_iO_2) slabije reaguju na temperaturne promene, oni se opiru strukturnim promenama, a mogu se konvertovati u fragilne promenom svoje gustine.

Kod fragilnih glass formera, aktivaciona energija E raste kako T opada ka T_g i imamo tzv. *super-Arrhenius* ponašanje. Dobar fit vremena relaksacije ili viskoznosti je dat Vogel-Fulcher-Tammanovim zakonom (VFT):

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \left[\frac{DT_0}{(T - T_0)} \right] \quad (2.3.2)$$

što sugeriše divergenciju vremena relaksacije, a prema tome i neki fazni prelaz na konačnoj temperaturi T_0 . Manje D odgovara fragilnijem staklu, dok $D \rightarrow \infty$ odgovara Arrhenius ponašanju. Pored ovog fita postoje i drugi, kao što su npr Bässlerov zakon (Bässler 1997) [44]:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \left[K \left(\frac{T_*}{T} \right)^2 \right] \quad (2.3.3)$$

kod kojeg se divergencija odigrava na $T = 0$.

Iako se vreme relaksacije uveća za 14 redova veličina, porast njegovog logaritma, što bi ujedno bio i porast aktivacione energije (2.3.1) je prilično skroman.

Viskozne tečnosti blizu T_g se ponašaju neeksponencijalno. Npr, ako se posmatra korelaciona funkcija rasejanja (jednačina (2.1.9), poglavlje 2.2), ispostavlja se da se ona može najčešće opisati KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) zakonom:

$$\Phi(t) = A \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (\beta < 1) \quad (2.3.4)$$

što je u suprotnosti sa ponašanjem tečnosti iznad tačke topljenja gde imamo obično eksponencijalno ponašanje. Današnja saznanja govore da usporavanje dinamike ima veze sa dinamičkom heterogenošću sistema, mada su uzroci povećanja vremena relaksacije i dalje otvoreno pitanje.

Singularnost koju predviđa MCT nije zabeležena. Idealna verzija MCT podrazumeva strukturno zamrzavanje na nekoj temperaturi T_c . Danas se zna da je $T_c > T_g$ i da singularnosti nema, odnosno nema divergencije vremena relaksacije. Ona jesu znatno

veća, ali ipak ostaju konačna. U tom smislu, idealna verzija MCT je proširena tako što uvodi tzv. hopping procese, koji sistemima vraćaju ergodičnost. Ostala predviđanja MCT staklastih sistema su potvrđena za kraće vremenske skale, o čemu je bilo više reči u poglavlju 2.2.

2.4 Koloidi i staklasti prelaz u koloidima

Koloidi se sastoje iz malih čestica ($10nm - 10\mu m$) u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju koje su dispergovane u nekoj kontinualnoj fazi. Glavni kontrolni parametar, za razliku od temperature u staklima, je zapreminski udeo Φ . U odnosu na stanje materije, koloidi mogu biti razvrstani na sledeći način:

- suspenzije - čvrste čestice u tečnosti (mastilo, mleko, krv...)
- emulzije - disperzija jedne tečnosti u drugoj, sa kojom se ne meša (majonez)
- pene - gasoviti mehuri u tečnom ili čvrstom medijumu (sladoled, pena za brijanje...)
- aerosoli - tečne kapljice ili čvrste čestice u gasu (oblaci, sprej za kosu, smog)

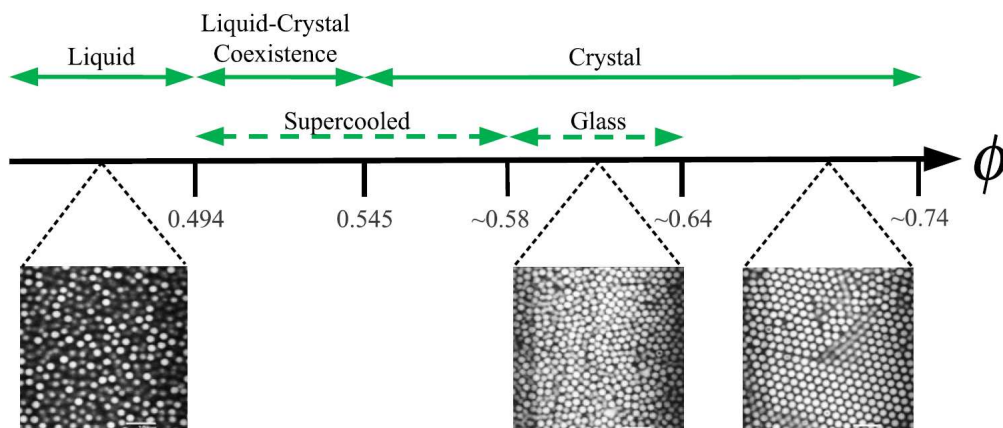
Koloidi su klasični sistemi u odnosu na veličinu čestica koje se razmatraju, pa se kvantni efekti uglavnom mogu zanemariti. Najčešće se mogu aproksimirati sistemom čvrstih sfera gde je potencijal definisan kao:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{ako } r \leq \sigma, \\ 0 & \text{inače} \end{cases}$$

što znači da je jedina interakcija koja postoji takva da više čestica ne mogu zauzeti isti deo prostora. Odsustvo dugodometne interakcije znači da sve konfiguracije sistema imaju nultu potencijalnu energiju. Iz ovoga sledi da slobodna energija iznosi $F = U - TS = (3/2)Nk_B T - TS = (const - S)T$ i prema tome zavisi samo od entropije, što bi za monodisperzne sisteme značilo da je jedini kontrolni parametar zapreminski udeo Φ . Zapreminski udeo $\Phi = NV_p/V$ je bezdimenzionalna veličina, analogna čestičnoj gustini (broj čestica/zapremina sistema), gde je N broj čestica, V_p zapremina jedne čestice, a V ukupna zapremina sistema. Veličina čestice određuje brzinu evolucije sistema tokom

difuzije, ali ne kontroliše fazno ponašanje (na kojoj će vrednosti zapreminskog udela Φ doći do prelaza).

Na slici 2.4.1 prikazan je fazni dijagram koloida [45]:



Slika 2.4.1: Fazni dijagram monodisperznih čvrstih sfera kao funkcija zapreminskog udela Φ [45]. Pune linije označavaju ravnotežna stanja, a isprekidane neravnotežna.

Postojanje staklastog stanja zahteva najmanje 8% polidisperznosti ili nešto naelektrisanja, inače će sigurno u nekom trenutku doći do kristalizacije.

Ispod tačke zamrzavanja $\Phi_{\text{freez}} = 0.494$, suspenzija je u tečnom stanju. Umesto brzog smanjivanja temperature T , zapreminski udeo Φ se uvećava dovoljno brzo da bi se izbegla kristalizacija. Superohlađena faza leži između sledećih zapreminskih udela: $0.494 \leq \Phi < \Phi_g \approx 0.58$, a oblast stakla leži između $\Phi_g \leq \Phi < \Phi_{\text{rcp}} \approx 0.64$. Gornja vrednost zapreminskog udela staklaste oblasti je Φ_{rcp} - random close packing - slučajno gusto pakovanje. Gustina se može dalje podizati do heksagonalnog gustog pakovanja koje iznosi $\Phi_{\text{hcp}} \approx 0.74$ (*hcp* - hexagonal close packing).

Koloidni sistemi su dosta različiti u odnosu na molekularne glass formere u smislu uticaja gravitacije, postojanja polidisperznosti, sferne simetrije čestica itd., ali čini se da nijedna razlika nije toliko značajna tokom proučavanja samog staklastog prelaza. Koloidi zapravo predstavljaju aproksimaciju molekularnih glass formera, a koliko dobru, i dalje je predmet rasprave.

Dva su glavna koncepta pri analizi koloidnih stakala, a to su difuzija i sedimentacija. Difuzija određuje brzinu dinamike, a sedimentacija dužinu eksperimenta.

Kretanje koloida je kvantifikovano kroz srednje kvadratno odstupanje, (mean-square displacement) MSD, koje u 1D iznosi:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D\Delta t \quad (2.4.1)$$

a u 3D:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6D\Delta t = 2dD\Delta t \quad (2.4.2)$$

gde je d dimenzija sistema. Koeficijent difuzije D dat je Stokes-Einstein-Sutherland jednačinom:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.4.3)$$

Parametar a je radijus čestice, a η viskoznost rastvora. Ova jednačina pokazuje da T , η i a nemaju direktnu ulogu u staklastom prelazu koloida, oni jedino utiču na D , koji pak utiče na vremensku skalu kretanja čestica, $\tau_D = \frac{a^2}{6D} = \frac{\pi\eta a^3}{k_B T}$ - srednje vreme potrebno čestici da pređe put dužine radijusa a .

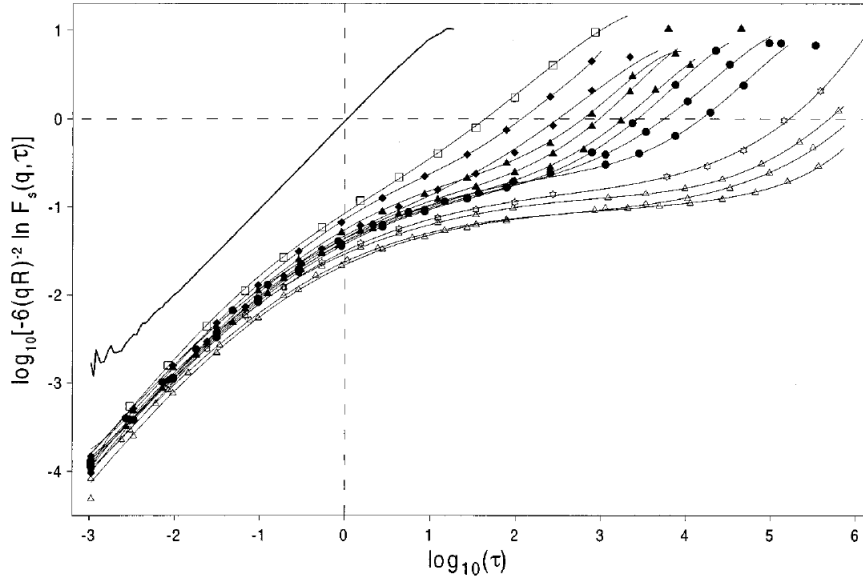
Na slici 2.4.2, prikazana je vremenska evolucija MSDa za razne vrednosti zapreminskog udela. Rezultati su dobijeni iz eksperimenata rasejanja [46].

U slučaju obične difuzije razređene suspenzije, MSD se skalira sa Δt . Sa povećanjem Φ , očigledna je pojava platoa koji se produžava sa porastom zapreminskog udela. Sistem podleže efektu kaveza, dinamika se sve više usporava, da bi posle dovoljno vremena sistem ponovo ušao u stanje normalne difuzije. Difuziona konstanta u 3D je za ovakve sisteme definisana kao:

$$D_L \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (2.4.4)$$

Ako se dimenzija čestica poveća, a Φ se drži na konstantnoj vrednosti, dinamika će se usporiti. Bez obzira na to, suštinski se ništa ne menja, tako da promena dimenzije čestica ima isključivo praktičnu svrhu, da se ceo proces ubrza ili uspori zavisno od zahteva eksperimenta.

Što se tiče viskoznosti, u slučaju tečnosti, ona raste sa hlađenjem. Ako se uđe u superohlađeni režim, viskoznost će nastaviti da raste sve do staklastog prelaza kada iznosi



Slika 2.4.2: ϕ uzima vrednosti od 0 - puna linija, 0.466 - \square , 0.502, 0.519 - \blacklozen , 0.534, 0.538, 0.543, 0.548 - \blacktriangle , 0.553, 0.558 - \bullet , 0.566 - \star , 0.573, 0.578, 0.583 - \triangle , [46].

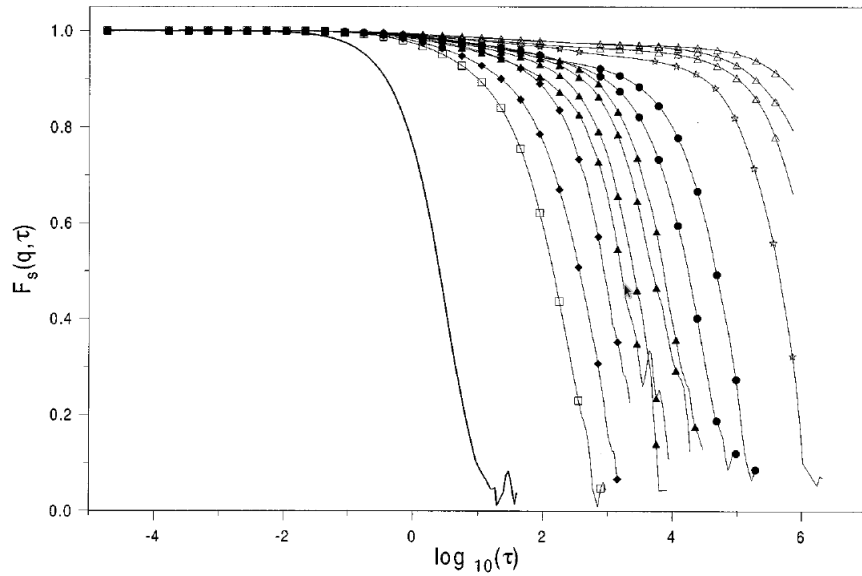
$10^{13} Pa \cdot s$. Analogno, povećanje zapreminskog udela dovodi do povećanja viskoznosti u koloidu. Međutim to uvećanje nije ni izbliza toliko veliko kao kod stakla - upravo to bi možda bila najveća kritika koloidnog staklastog prelaza kao modela molekularnog staklastog prelaza. Marshall i Zukoski [47], eksperimentalno su merili viskoznost koloidne suspenzije. Zabeležen je njen rast sa porastom zapreminskog udela koji je dobro opisan Doolittle zakonom:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = C \exp \left[\frac{D\Phi}{\Phi_m - \Phi} \right] \quad (2.4.5)$$

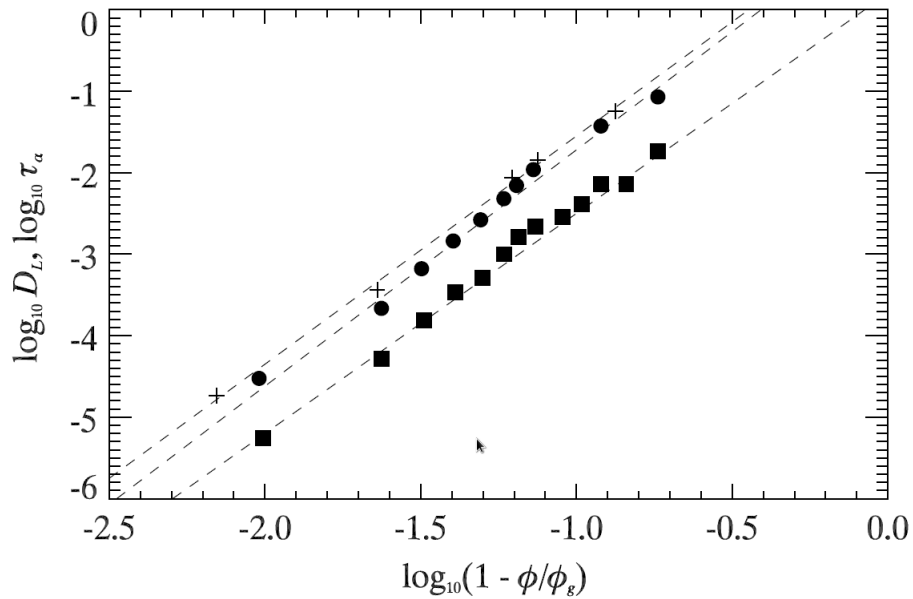
gde je $C = 1.20$, $D = 1.65$ a $\Phi_m = 0.638$ maksimalno pakovanje.

Pored uvećanja viskoznosti, u staklastim materijalima se primećuje i značajan rast vremena relaksacije i opadanje difuzivnosti. Kod koloida, koeficijent D_L , jednačina (2.4.4), teži nuli pri $\Phi \rightarrow \Phi_{\text{glass}}$. Srodna veličina je korelaciona funkcija rasejanja, $F(k_m, \tau)$, gde je k_m talasni vektor pika strukturnog faktora $S(k)$ i njegovo ponašanje (opadanje) prikazano je na slici 2.4.3.

Pronađeno je i da za zapreminske udele koji uzimaju vrednosti do $\Phi_{\text{freeze}} = 0.494$ [48], postoji veza D_L i τ odnosno D_L i $\eta(\Phi)$.



Slika 2.4.3: Simboli su isti kao na slici 2.4.2, porast u Φ je sa leva u desno, [46].



Slika 2.4.4: \bullet - difuzivnost $\Phi_g = 0.571$, \blacksquare - vreme relaksacije $\Phi_g = 0.572$, [46].

Za veće zapreminske udele nema rezultata, jer je eksperimentalno još uvek jako teško raditi sa velikim vrednostima za Φ . Ovo nisu naravno jedini rezultati, niti jedina predviđanja koja govore o tome šta će se dešavati sa odgovarajućim veličinama blizu

staklastog prelaza. Npr radovi od pre par godina [49, 50], prikazali su kontraverzne rezultate: iznad Φ_c , tamo gde MCT predviđa divergenciju vremena relaksacije, dobijene su konačne vrednosti za τ , što sugerise da uzorci jos nisu bili u staklastom stanju i da Φ_c nije isto sto i Φ_g za njihove uzorke.

Što se fragilnosti tiče, model čvrstih sfera kolodinih glass formera, spada u fragilne, prema tome se viskoznost menja po zakonu:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \left[\frac{D\Phi}{(\Phi_0 - \Phi)} \right] \quad (2.4.6)$$

gde je $D \approx 1.15$, a izvršena je odgovarajuća zamena kontrolnih parametara, T_0/T sa Φ/Φ_0 .

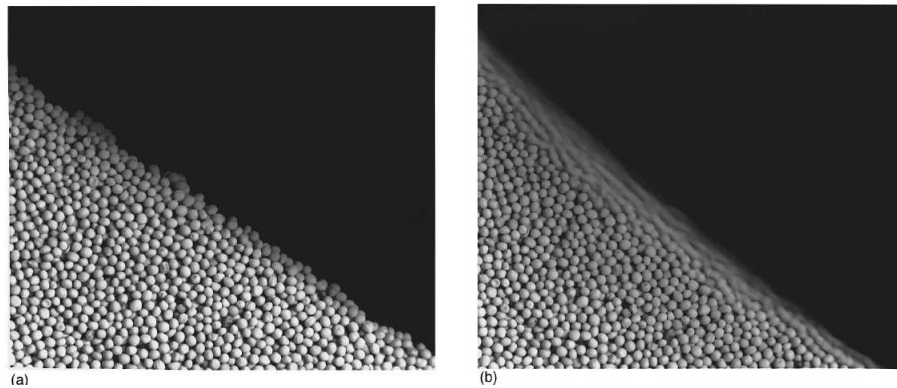
U slučaju npr mekanih čestica, čestica koje se lako deformišu, staklasti prelaz se dešava na većoj vrednosti zapreminskog udela $\Phi \approx 0.58$, pa su autori došli na ideju da se uvede nešto opštija definicija zapreminskog udela $\zeta = nV_0$ gde je n koncentracija čestica, a V_0 zapremina nedeformisane čestice. S obzirom da se čestica može sabiti na vrednost koja je manja od V_0 , ζ znatno može premašiti jedinicu. Mattsson *et al.* [51] su pokazali da se mekane čestice ponašaju kao jaka stakla, a čvrste kao slaba uz ekvivalenciju $1/T = \zeta$, međutim još uvek nije skroz jasno zašto bi mekoća čestica uticala na fragilnost.

2.5 Granularni materijali

Granularni materijali spadaju u još jednu vrstu materijala koji pod određenim uslovima imaju staklasto ponašanje. Oni se mogu, opet zavisno od uslova, ponašati kao da su u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju. Pesak je možda najpoznatiji primer, a izučavanje granularnog materijala je od velike važnosti za industriju hrane, u rudarstvu, agrikulturi, građevinarstvu, farmaciji...

Granularni materijali su zapravo veoma jednostavni - predstavljaju skupine (konglomerate) makroskopskih čestica koje se nalaze u nekom fluidu ili vakuumu. Same granule su obično u čvrstom stanju, različitih oblika, gustine, veličine i površinske hrappavosti. Između granula mogu postojati interakcije. Na kontaktnoj površini deluju Van der Waalsove sile koje se ne mogu zanemariti ako je dijametar manji od $80\mu m$. Dakle, privlačne sile postaju relevantne ispod određenog dijametra granula, kao i u

slučaju vlažnosti vazduha koji predstavlja medijum u kome su granule smeštene. Pored privlačnih postoje i odbojne elektrostatičke sile koje potiču od površinskog naelektrisanja na granulama koje obično nastaje trenjem. Ove sile mogu biti od izuzetne važnosti u slučaju granularnih materijala kao što su zrna od lateksa, ili ako je kontejner od pleksiglasa, a ne od stakla. Međutim, ako je vazduh suv, i ako su granule dovoljno velike, ove sile se, bilo privlačne ili odbojne, uglavnom mogu zanemariti, pa je prema tome, oblik granularnog materijala određen spoljašnjim granicama i gravitacijom.



Slika 2.5.1: Slika (a) granule u mirovanju, slika (b) nagib je samo malo povećan da bi se formirala lavina

Hrpa peska u mirovanju sa nagibom koji je manji od nekog graničnog ugla kao što je slučaj na slici 2.5.1(a), ponaša se kao čvrsto telo. Hrpa ostaje u mirovanju bez obzira na dejstvo gravitacione sile. Ako se nagib hrpe promeni tako da bude veći za samo nekoliko stepeni od graničnog ugla stabilnosti površine, granule počinju da teku. Međutim, ovaj tok nije isti kao kod običnih tečnosti s obzirom da se tok događa samo na površini (tzv. lavinski sistemi srednje gustine). Dakle, granularni sistem može beskonačno dugo da ostane u nekom metastabilnom stanju sve dok se ne nađe pod dejstvom neke spoljašnje sile.

Još jedna neočekivana osobina granularnog materijala u mirovanju, kada se nalazi u cilindričnom kontejneru, je nepostojanje zavisnosti pritiska od visine. Pritisak na osnovu se ne povećava ako visina kontejnera naraste iznad određene vrednosti. I maksimalna vrednost pritiska je nezavisna od visine. Sam kontejner usled kontaktnih sila sa granulama i statičkog trenja, nosi deo težine materijala.

Glavna razlika “čvrstog” granularnog materijala i običnog čvrstog tela je u odsustvu kristalne strukture - strukturno zarobljavanje je najverovatnije čisto dinamički fenomen.

Razlika granularnog fluida u odnosu na običan je neelastičnost sudara u granularnim fluidima. Dakle, da bi granularni materijal tekao, neophodno je stalno dodavanje energije sistemu. Prema tome i u ovom slučaju fluidno ponašanje granularnog materijala je opet posledica dinamičkih fenomena.

Obična temperatura u ovakvim sistemima ne igra nikakvu ulogu, stoga se granularni materijal ne može posmatrati kao običan gusti gas. Relevantna energijska skala je potencijalna energija mgd granule, mase m , na visini d u gravitacionom polju Zemlje. Za tipičan pesak, ova energija je 10^{12} puta veća od termalne $k_B T$ tako da termodinamički argumenti ovde zaista nemaju smisla. Mnogi eksperimenti su pokazali da vibracije i rotacije ovakvih sistema dovode do toga da se čestice iste veličine/vrste izdvoje. S obzirom da nema nikakvih privlačnih sila, ovo bi na prvi pogled moglo da izgleda kao da je narušen II zakon termodinamike koji zapravo podstiče mešanje. Međutim, to samo znači da s obzirom da važi $k_B T \rightarrow 0$, uticaj entropije postaje nebitan u odnosu na dinamičke fenomene.

Najvažniji parametar koji karakteriše mehaničko ponašanje granularnog sistema je njegova gustina. Pod odgovarajućim uslovima i za određene vrednosti gustina, ceo granularni materijal može teći kao fluid (peščani sat) ili se može ponašati kao čvrsto telo sa slike 2.5.1(a) ako mu se jednostavno poveća samo gustina. Granularne materijale, koji su dovoljno fluidizirani tako da u njima postoji makroskopski tok, (slika 2.5.1(b)) je možda najteže razumeti i opisati.

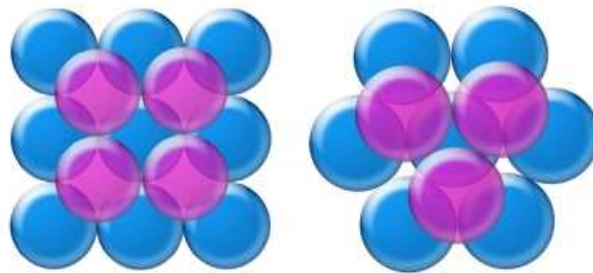
2.5.1 Granica zagušenja - jamming prelaz

Jamming je stanje koje se pojavljuje u sistemima koji se sastoje od mnogo tela. U tom stanju sistem je blokiran u konfiguraciji koja se nalazi daleko od ravnoteže i potrebno mu je mnogo vremena da bi iz tog stanja relaksiralo. Jasno je da se ovde može podvući analogija sa staklastim sistemima kao i sa koloidima, emulzijama i spinskim staklima.

Za sistem npr čvrstih diskova koji se nalaze u ravnoteži i koji difunduju po površini, maksimalna pokrivenost-gustina (odnos pokrivenosti i ukupne površine) dostignuta je kada se čestice organizuju na površini kao kompaktni heksagonalni kristal.

Pokrivenost površine tada iznosi $\pi/2\sqrt{3} \approx 0.91$ i to pakovanje daje maksimalnu moguću pokrivenost u odnosu na sve ostale vrste pakovanja (npr kvadratno pakovanje iznosi $\pi/4 \approx 0.78$).

Ireverzibilnom depozicijom (poglavlje 3.1), ovu gustinu nije moguće dostići, jer



Slika 2.5.2: Kvadratno levo, heksagonalno pakovanje desno

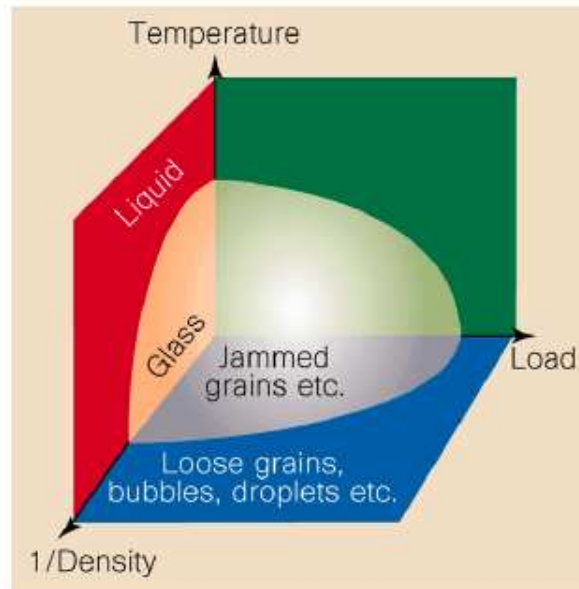
čestica jednom smeštena više se sa svog položaja ne pomera. Za beskonačno veliku površinu, ova prekrivenost je granična pokrivenost zagušenja (jamming gustina) i obično se obeležava sa $\theta(\infty)$. Za sisteme sa konačnom površinom dolazi se do drugačije vrednosti za granicu zagušenja. Granicu zagušenja treba shvatiti kao srednju vrednost najvećih dostignutih vrednosti gustina na istoj površini (zapremini), sa istim česticama, pod istim uslovima. Dakle, granica zagušenja je stohastička veličina, različita je od sistema do sistema i njenu vrednost određuje oblik čestice.

Sistem je dakle strukturno zarobljen, ako se svaka čestica dodiruje sa svojim susedima, što implicira da se takvo stanje dostiže na dovoljno velikim gustinama. Međutim, postoji suptilna, ali ključna razlika između mehaničkog ekvilibrijuma i već pomenutog metastabilnog stanja koje deluje kao da je čvrsto, pa je prema tome kandidat za jamming konfiguraciju. Do njega se svakako dolazi povećanjem gustine, ali to često nije dovoljno da se dostigne jamming konfiguracija, jer će sistem vrlo lako reagovati na bilo kakvu spoljašnju silu, čijim će se dejstvom čestice ireverzibilno rasporediti približavajući se pravom jamming stanju. Dakle treba omogućiti sistemu, da kroz dejstvo spoljašnjih sila, istraži sve svoje moguće konfiguracije. Statistička analiza se može onda primeniti na rezultujuću jamming konfiguraciju koja nema memoriju o tome kako je nastalo - pravo jamming stanje.

Razni su načini kako se ovo eksperimentalno može postići [10, 52]. Npr sistem se može mehanički truckati ili oscilovati, vibrirati, lagano smicati ili se staviti pod dejstvo jakog pritiska tokom dužeg vremena.

Strukturno zarobljavanje koje se odvija na sličan način, primećeno je kako u termalnim sistemima kao što su staklasti glass formeri, koloidi tako i u suštinski drugačijim, atermalnim granularnim sistemima. U tom smislu, predložen je mogući fazni dijagram [53], koji uzima u obzir da se do jamminga stiže ili povećavajući zapreminski udeo,

spuštajući temperaturu, ili smanjivanjem primenjenog pritiska.



Slika 2.5.3: Mogući fazni dijagram za jamming. Jammed oblast je obuhvaćena površinom [53]

Na osnovu slike, može se zaključiti da će do zagušenja doći samo pri povećanju gustine. Sistem se može unjamovati povećavanjem temperature ili spoljašnjih sila.

3 Model

3.1 Slučajna sekvencijalna adsorpcija

Procesi adsorpcije igraju značajnu ulogu u mnogim oblastima fizike, hemije i biologije. Pod adsorpcijom se podrazumeva proces vezivanja čestica za površinski sloj čvrste materije i u zavisnosti od toplote adsorpcije ona može biti reverzibilna ili ireverzibilna [54]. Za proučavanje adsorpcije korisno je razlikovati fizičku adsorpciju, kod koje su interakcije između molekula relativno slabe, i hemisorpciju kod koje dolazi do stvaranja hemijskih veza između adsorbovanog molekula i supstrata. Fizička adsorpcija može biti jednoslojna ili višeslojna, često je reverzibilna i brza, značajna je samo na relativno niskim temperaturama i karakteriše je niska toplota adsorpcije. Kod ovog tipa adsorpcije nema disocijacije adsorbovanih čestica ni transfera elektrona, iako može doći do polarizacije adsorbovanih molekula. Do fizičke adsorpcije dovode Van der Waalove sile, kojima odgovaraju Lennard-Jonesovi potencijali: $\varphi = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ elektrostatičke interakcije. Van der Waalove sile su uvek prisutne, dok je doprinos elektrostatičkih sila značajan samo u slučaju adsorbenata koji imaju jonsku strukturu.

Ako je adsorpcija ireverzibilna, čestica jednom smeštena na neku površinu, ostaje trajno pričvršćena za nju. Ovako nešto se može primetiti kod proteina ili kod bilo kojih drugih makromolekula koji tokom vremena uspostavljaju veliki broj linkova sa površinom. Za ovakve procese, interakciona energija vrlo brzo postaje mnogo veća od termalne kT . U modelima u kojima se proučavaju ireverzibilni procesi, čestice se često zamenjuju objektima. Dakle, RSA (Random Sequential Adsorption) ili ireverzibilna depozicija je proces u kome se objekti određenog oblika, slučajno i sekvencijalno, smeštaju na supstrat. Karakteristika ovih procesa je potpuno slučajan izbor položaja i orijentacije objekta u svakom pokušaju depozicije. Jednom deponovani objekat ostaje na svom mestu do kraja procesa i utiče na dalju geometriju depozicije.

RSA se može koristiti kao model za procese kod kojih je vreme relaksacije sistema mnogo veće od realnog vremena u kome se neki proces ostvaruje, tako da se može smatrati da premeštanja objekata nema. Supstrat u modelu sekvencijalne depozicije, može biti kontinualan ili diskretan. Fizički uslovi modelovanog procesa određuju koji tip supstrata će biti korišćen.

Zavisno od vrste procesa i prirode interakcija među česticama koje deponujemo, adsorpcija može biti jednoslojna ili višeslojna, odnosno u 2D i 3D. U ovoj tezi je raz-

matrana samo jednoslojna adsorpcija kod koje ne dolazi do preklapanja deponovanih objekata. Na primer, čestice koje se adsorbuju mogu biti naelektrisane ili namagnetisane, što dovodi do njihovog međusobnog odbijanja. Ako se prilikom depozicije odabere mesto koje je već prekriveno objektom, pokušaj se odbacuje.

Većina 1D RSA modela su rešeni analitički, ali će ovde biti posvećena pažnja procesima na površini, jer se ti rezultati lakše mogu povezati sa onima koji se dobijaju eksperimentima.

Za procese ireverzibilne depozicije, vrlo je važno istaći činjenicu da svaka deponovana čestica utiče na dalju depoziciju bilo koje čestice, iako se svaka depozicija dešava na slučajan način. To znači da ovakvi sistemi imaju beskonačno pamćenje. Stoga RSA procesi nisu Markovljevi i na njih se ne može primeniti ravnotežna statistička mehanika. Međutim, neki njeni koncepti se ipak mogu iskoristiti.

3.1.1 Prekrivenost površine

Prekrivenost površine, $\theta(t)$, predstavlja odnos između prekrivene i ukupne površine, a njena zavisnost od vremena, čije je utvrđivanje cilj velikog broja istraživanja u ovoj oblasti, daje kinetiku procesa. Kako je zabranjeno preklapanje deponovanih objekata, kao i njihova difuzija, dolazi do pojave blokiranih slobodnih oblasti, dimenzija manjih od dimenzija objekata koji se deponuju, pa je granica zagušenja, θ_{jam} , odnosno prekrivenost površine pri kojoj nije moguće deponovati nove objekte, u ovakvim procesima manja nego kod gustog pakovanja.

Funkcionalna zavisnost prekrivenosti površine od vremena, $\theta(t)$, zavisi od modela. Proučavanja modela kontinualne depozicije, pokazuju da se u kasnim etapama depozicije, prekrivenost menja s vremenom prema stepenom zakonu:

$$\theta(t) = \theta_{jam} - At^{-\alpha} \quad (3.1.1)$$

gde je A konstanta, a eksponent α zavisi od dimenzionalnosti i oblika objekta koji se deponuje. Međutim, tačan oblik zakona konvergencije zavisi od oblika i orijentacione slobode objekata koji se deponuju [55], zakrivljenosti supstrata [56] i eksplicitnog izraza za interakciju između adsorbovanih i čestica u zapremini [57], kao i od interakcije između čestica u zapremini ili površini.

Kod modela depozicije na rešetki, prilaz granici zagušenja je asimptotski eksponencijalan:

$$\theta(t) \sim \theta_{jam} - At^{-t/\sigma} \quad (3.1.2)$$

gde su A i σ parametri koji zavise od dimenzionalnosti supstrata, od oblika objekata koji se deponuju i njihove orijentacione slobode. Ovakva zavisnost prekrivenosti od vremena potvrđena je za depoziciju linijskih segmenata (k -mera) na jednodimenzionalnoj rešetki [58], kao i za depoziciju objekata različitog oblika na kvadratnoj [59, 60, 61] i na trougaonoj rešetki [25].

3.1.2 Funkcija dostupne površine

Funkciju dostupne površine koja zavisi od prekrivenosti θ , prvi je definisao Widom. Neka imamo ansambl sfera koje mogu intereagovati putem interakcionog potencijala $u(r_{ij})$ za koji se pretpostavlja da je aditivian, a r_{ij} je dužina vektora koji spaja centre dvaju čestica obeležene sa i i j . Jedna “lutajuća” čestica istražuje sve pozicije, a $U(r)$ je ukupna interakciona potencijalna energija “lutajuće” čestice na poziciji r sa svim ostalim česticama. Funkcija dostupne površine je definisana kao srednja vrednost Bolcmanovog faktora:

$$\Phi(\theta) = \langle \exp[-U(r)/kT] \rangle \quad (3.1.3)$$

Za RSA funkcija dostupne površine je odnos nepokrivene i pokrivenne površine.

Postoji uopšteniji način za definisanje funkcije dostupne površine prilagođen za adsorpcione procese. Ako je debljina depozicionog sloja dobro definisana i ako nema desorpcije, funkcija dostupne površine je jednaka odnosu adsorpcionog fluksa na površinu, na datoj pokrivenosti θ , i adsorpcionog fluksa na praznu površinu ($\theta = 0$). Veličina $1 - \Phi(\theta)$ prema tome predstavlja verovatnoću da se čestica, koja se nalazi u blizini adsorbujuće površine, neće deponovati zato što tu već postoji druga čestica. Iz toga sledi da ako je verovatnoća prilepljivanja čestice u blizini prazne površine jednaka jedinici, $\Phi(\theta)$ odgovara verovatnoći adhezije čestice u prisustvu već deponovane čestice na površinu

čija je pokrivenost θ . Ako ne dođe do desorpcije, svaki pokušaj adsorpcije ireverzibilno povećava prekrivenu površinu za πR^2 što odgovara povećanju pokrivenosti za iznos $\pi R^2/A$ gde je A površina adsorbujuće površine, a R radijus deponovane sfere ili diska. Ako je $\Phi(0) = 1$, kinetička jednačina za ovakav proces izgleda kao:

$$d\theta = \frac{\pi R^2}{A} \Phi(\theta) dt' \quad (3.1.4)$$

što izražava povećanje pokrivenosti θ tokom vremena dt' . Pretpostavljeno je da je moguć samo jedan pokušaj adsorpcije tokom vremena dt' . Redefinisanje vremena u jednačini (3.1.4) kao $t = (\pi R^2/A)t'$, dovodi do sledeće diferencijalne jednačine:

$$\frac{d\theta}{dt} = \Phi(\theta) \quad (3.1.5)$$

Reskalirano vreme potrebno da se dostigne pokrivenost θ je:

$$t = \int_0^\theta \frac{d\theta'}{\Phi(\theta')} \quad (3.1.6)$$

U RSA modelima, difuzija, kao ni desorpcija, nisu dozvoljene. Međutim, u realnim fizičkim sistemima, često je neophodno razmatrati mogućnost i ovakvih procesa, prema tome, može se napraviti gruba podela modela na dva tipa:

- model u kome su inicijalni položaji i finalni, takav je RSA i BD model (balistička depozicija)
- proširen RSA, difuzioni model kod kojih se finalni položaj može utvrditi samo statistički

Takođe, neophodno je napraviti razliku između RSA depozicije na kontinualnoj površini ili na rešetki. U slučaju kontinualne površine, RSA je prvobitno definisan za čvrste sfere i to na sledeći način:

- Čestice se deponuju sekvencijalno.

- Prvi korak adsorpcionog pokušaja se sastoji u slučajnom biranju položaja nove čestice. Ako bi deponovanje dovelo do preklapanja sa nekom drugom česticom, do adsorpcije ne dolazi i vrši se novi pokušaj na ponovo slučajno izabranom položaju, dakle sledeći pokušaj je nezavisan od prethodnog.
- Ako nema preklapanja, čestica se ireverzibilno smešta i fiksira tako da ne može ni difundovati niti se desorbovati sa površine. Nešto prošireniji model može biti [62, 63] model sa uvođenjem odbojnog interakcionog potencijala $u(r)$.

Upravo je Widom, razvijajući funkciju dostupne površine u red, pokazao da RSA depozicioni procesi ne vode ka onim konfiguracijama koje predviđaju zakoni ravnotežne statističke mehanike, tj. vode, ali samo na malim prekrivenostima, do 0.25.

Pored RSA čvrstih sfera imamo i RSA nesfernih čvrstih objekata, npr sfernocilindričnih (adsorpcija fibrinogena) ili elipsoidnih (adsorpcija albumina). Objekti ovakvog tipa se opisuju parametrom koji predstavlja odnos najkraće i najduže dimenzije objekta (za sferu taj parametar naravno iznosi 1). U tom slučaju, pokazano je da za velika vremena prekrivenost prati stepeni zakon oblika [64]:

$$\theta(\infty) - \theta(t) \propto t^{-1/d} \quad (3.1.7)$$

gde je d broj stepeni slobode tokom depozicije. Iznosi dva u slučaju sfernih čestica, a tri u slučaju izduženih čestica.

Kako se čestice u realnim fizičkim sistemima gotovo nikad ne ponašaju kao idealne čvrste sfere, u nekom trenutku bilo je neohodno uvesti i model mekanih sfera sa interakcionim potencijalom koji je uvek eksponencijalno opadajući Yukawa potencijal:

$$\Phi(r) = \frac{2\Phi_0}{x} \exp(-\kappa R(x - 2)) \quad (3.1.8)$$

gde je $x = r/R$, R odgovara radijusu čestice, a r rastojanje između centara dve sfere. Dodatno je pretpostavljeno da su potencijali aditivni. Parametar κ odgovara recipročnoj vrednosti Debayeve dužine fluida, a Φ_0 predstavlja interakcionu potencijalnu energiju između dve čestice u kontaktu. Da bi se izbegle poteškoće prilikom povezivanja rezultata eksperimenta i modela, uveden je koncept ekvivalente čvrste sfere radijusa $r^* = R(1 + H^*)$.

Interesantno proširenje klasičnog RSA modela se može dobiti dozvoljavajući česticama da se desorbuju. Kao posledica, procesi postaju reverzibilni. Kinetička jednačina (3.1.5) se sada mora napisati tako da sadrži i desorpcioni član:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \Phi(\theta) - P_d(\theta) \quad (3.1.9)$$

gde je P_d proporcionalan verovatnoći desorpcije po jedinici vremena za bilo koju česticu.

U svim navedenim primerima, jednom kada je čestica adsorbovana, ona se ne može kretati duž površine, eventualno se može desorbovati sa nje. Ova aproksimacija je validna jedino ako je karakteristično vreme adsorpcije τ_a mnogo manje od karakterističnog vremena difuzije τ_d . Karakteristično vreme adsorpcije je dato kao:

$$\tau_a = [k_a \Phi(\theta, t)]^{-1} \quad (3.1.10)$$

gde je k_a stopa adsorpcije, a $\Phi(\theta, t)$ odgovara funkciji dostupne površine na prekrivenosti θ i t . U procesu depozicije gde je dozvoljena difuzija, ali ne i desorpcija [65], funkcija dostupne površine je funkcija prekrivenosti i vremena, a u čistom ireverzibilnom procesu, RSA je funkcija samo prekrivenosti. Karakteristično vreme difuzije je dato kao:

$$\tau_d = (D\rho)^{-1} \quad (3.1.11)$$

gde D predstavlja koeficijent samodifuzije, a ρ gustinu adsorbovanih čestica. Uvodi se bezdimenzionalan parametar $\zeta = \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_d}$ koji karakteriše proces. Ovaj parametar je uvek između 0 i 1. Male vrednosti odgovaraju RSA-sličnim procesima. Međutim, kako prekrivenost raste tokom vremena, slobodna površina se smanjuje tako da na kraju adsorpcionog procesa, čak i kad je difuzija po površini mala, karakteristično vreme difuzije postaje za red veličine manji ili reda veličine kao i karakteristično vreme adsorpcije τ_a . Sistem tada relaksira ekvilibrijumu. U referenci [65] se pokazuje da je funkcija dostupne površine zapravo funkcija θ i ζ . Privman i saradnici [66, 67, 68] su takođe ispitivali efekte difuzije na površini na procesima depozicije za modele na rešetkama.

Depozicija na kontinualnoj površini se može smatrati graničnim slučajem RSA na rešetki [28]. Razmatramo npr depoziciju hiperkocki na hiperkubnoj rešetki sa ćelijom veličine L^D . Ako pretpostavimo da je $A^{1/D}/L = k$, deponovani objekti su $k \times k \times \dots = k^D$. Ako je $k \rightarrow \infty$, $L \rightarrow 0$, gde je proizvod kL fiksiran, prelazi se na depoziciju kubičnih objekata na kontinualnu površinu.

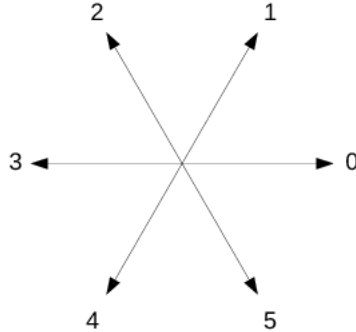
3.2 Opis numeričke simulacije

Numerički model koji je tema ove teze je MC tipa i to onaj tip kod koga se vrši simulacija fizičkog procesa do unapred zadatog vremena. Sastavni deo svake MC simulacije je generator slučajnih brojeva. Ispostavlja se da uopšte nije lako doći do pouzdanog, kvalitetnog i istovremeno jednostavnog generatora, lakog za implementaciju i korišćenje, zato je prilog 7 posvećen slučajnim brojevima i njihovim generatorima. Predstavljen je generator koji je korišćen u simulaciji.

Svi rezultati numeričke simulacije, dobijeni su na rešetki dimenzije $L \times L = 60 \times 60$, a maksimalna dužina objekta nije prelazila dužinu koja je za red veličine manja od L da bi se izbegli efekti konačnih razmera sistema. Provere dobijenih rezultata su vršene i na nešto manjim (40×40), a i na znatno većim rešetkama (120×120). Pri tome nije došlo do kvalitativnih promena dobijenih rezultata. Izbor rešetke 60×60 je rezultat kompromisa između vremena trajanja simulacije i dovoljno dobro statistike. Dakle, difuzija i adsorpcija objekata vrši se u dve dimenzije po trougaonoj rešetki koja je u kodu definisana kao matrica. Različiti pravci i smerovi rešetke definisani su celim brojevima od 0 do 5:

Sami objekti su definisani kao struktura koja za svoje članove ima niz koji opisuje oblik objekta i drugi član strukture je dužina objekta. Oblik objekta se opisuje pomoću unapred definisanih pravaca i smerova u prostoru, dakle preko celih brojeva iz intervala $[0, 5]$. Na primer, k -mer koji se nalazi na horizontalnom pravcu i smeru u desno, biće opisan nizom od $k - 1$ nula (u slučaju smeru u levo, objekat bi bio opisan nizom od $k - 1$ trojki) i zauzima k čvorova.

Inicijalno stanje sistema formira se kroz RSA (poglavlje 3.1), slučajnom sekvencijalnom adsorpcijom [26]. U početnom trenutku $t = 0$ rešetka je prazna. Pomoću generatora slučajnih brojeva bira se čvor trougaone rešetke. U slučaju da je čvor zauzet, pokušaj se odbija - čvor može biti zauzet samo od strane jednog objekta. Jedina sila koja se uvodi u sistem je tzv. hard-core interakcija - jedan čvor može biti zauzet



Slika 3.2.1: Numeracija pravaca trougaone rešetke

od strane samo jednog objekta.

Ako je čvor prazan, pokušava se smeštanje objekta. Na slučajan način bira se jedna od mogućih šest orijentacija i proverava se da li su ostali odgovarajući čvorovi koji leže na slučajno odabranom pravcu i smeru slobodni. Ako jesu, objekat se smešta, ako nisu, pokušaj se odbija.

Opisani algoritam se vrši sve dok se ne postigne željena, unapred zadata gustina sistema. Gustina sistema se jednostavno računa kao odnos zauzetih i nezauzetih čvorova. Kada se adsorpcija odigrava dovoljno dugo, sistem u nekom trenutku dolazi do jamming gustine - ρ_{jam} , gustine zagušenja - maksimalno moguće gustine. Ako u sistemu nema difuzije, što je slučaj u *RSA* procesima, ako posmatramo npr dimere, posle dovoljno vremena, pojaviće se manji broj (znatno manji u odnosu na ukupan broj deponovanih objekata) nezauzetih čvorova koji se putem *RSA* ne mogu popuniti. Ove oblasti (oblasti - grupe susednih slobodnih čvorova u slučaju dužih objekata, usamljeni čvorovi kod dimera) postaju nedostupne za zauzimanje u onom trenutku kada oko tog slobodnog čvora, u njegovom najbližem susedstvu (koje se sastoji iz njegovih šest suseda), ne postoji nijedan slobodan čvor. Prema tome, $\rho_{jam} < 1$. Vrednosti gustina zagušenja za različite objekte date su u tabeli 3.2.1 [60, 69]¹.

Potpuno očekivano, manji i jednostavniji objekti se mogu lakše "spakovati" u veće gustine, prema tome vrednosti jamminga zavise od geometrije smeštenih objekata.

Kada se postigne željena gustina $\rho_0 < \rho_{jam}$, adsorpcija se isključuje i uključuje se

¹Primititi da su vrednosti za jamming gustinu različite u navedena dva rada. U radu [60] se koristi tzv. konvencionalni model, dok u radu [69] tzv. end-on model.

difuzija. Difuzija se u simulaciju uvodi na dva načina:

- kroz translaciono kretanje - zadržava se pravac koji je slučajno izabran pri adsorpciji. Smer se ne zadržava, već se bira slučajno i to tako da su jednakoverovatni.
- translaciono kretanje koje prati pokušaj rotacije.

Obe vrste kretanja mogu biti zadate sa nekom verovatnoćom.

U slučaju samo translacionog kretanja ono se vrši na sledeći način: prvi korak je slučajno biranje čvora rešetke. Ako je čvor prazan, pokušaj se odbija. Ako nije, proverava se da li je izabran čvor, prvi čvor objekta, tzv. glava. Ako nije, pokušaj se odbija. Nema nekog naročitog opravdanja za uvođenje uslova glave objekta, osim što je tako bilo lakše isprogramirati, a nije imalo uticaja na rezultate. Ako su svi uslovi zadovoljeni koji se tiču slučajno izabranog čvora, pokušava se translacija za jedan korak u jednom od dva jednakoverovatna smera fiksiranog pravca. Ako za to ima mesta, ako su odgovarajući čvorovi slobodni, objekat se premešta, ako nisu, pokušaj se odbija.

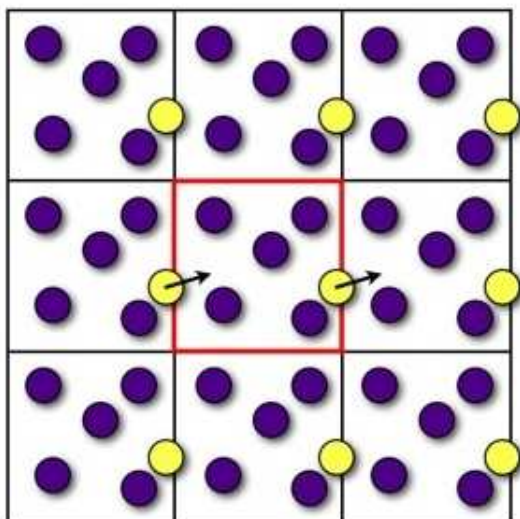
Ako verovatnoća za rotaciju nije nula, pri biranju novog čvora (kada se utvrdi da je zauzet i da je glava) pored translacionog kretanja vrši se i pokušaj rotacije u opet slučajno izabranom pravcu i smeru. Do rotacije dolazi ako i samo ako su odgovarajući čvorovi slobodni.

Simulacije traju do nekog unapred zadatog vremena koje je izabrano tako da istovremeno bude dovoljno veliko da se mogu ispratiti svi važniji fenomeni, a sa druge strane da to dovoljno veliko vreme ipak bude u razumnim okvirima. Veličine koje se beleže kao rezultat simulacije su koordinate svakog objekta ponaosob u svakom trenutku, kao i njihova orijentacija u prostoru, opet u svakom trenutku. Upravo tu leži najveća prednost kompjuterskih simulacija - mogućnost da se o svakom objektu u svakom trenutku lako dobiju sve informacije, koje je ili previše komplikovano izvući iz eksperimenta ili je čak i nemoguće.

Jedan Monte Karlo korak, predstavlja jedan pokušaj adsorpcije ili difuzije. Vreme u sistemu je određeno brojem pokušaja adsorpcije i difuzije, pri čemu se taj broj MC koraka skalira sa L^2 . Rezultati su usrednjavani za najmanje 20 nezavisnih prolaza kroz sistem. Maksimalno t koje se u ovim simulacijama dostiže je $t = 10^7$.

Da bi se izbegli efekti krajeva - uticaj zidova sistema, implementirani su periodični granični uslovi. Periodični granični uslovi zapravo nisu ništa drugo do trik kojim se postiže efekat beskonačne rešetke. Jedna rešetka, "centralna" se replicira beskonačno mnogo puta. Konkretno u ovoj simulaciji, kada se uzme u obzir činjenica da je korak

pri difuziji uvek jednak jedinici (konstanti rešetke), dovoljno je replicirati centralnu matricu samo jednom sa svih strana, tj. tako da bude okružena sa osam identičnih matrica, što se jasno može videti na slici 3.2.2.



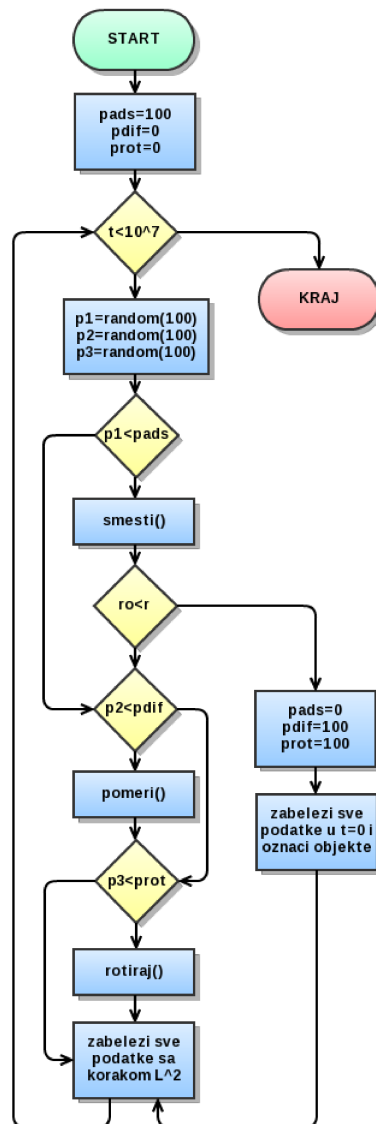
Slika 3.2.2: Periodični granični uslovi

Kada objekat prođe kroz zid, objekat identičan njemu ulazi u sistem sa suprotne strane i time se održava broj objekata.

Iz ovih simulacija dobijen je veliki broj rezultata u kome su varirane sledeće veličine: gustina pri kojoj se zaustavlja adsorpcija, verovatnoće adsorpcije, translacije i rotacije i vrste objekata. Ovde će biti predstavljeni samo neki od rezultata, oni koji najjasnije pokazuju fenomene karakteristične za gas na rešetki, ali i za čitav spektar suštinski drugačijih sistema.

Na slikama 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 prikazani su algoritmi glavnog programa, kao i najvažnijih funkcija.

Na slici 3.2.3 prikazana je algoritamska šema glavnog programa u kome vertikalne linije označavaju ispunjenje uslova (DA), a horizontalne neispunjenje (NE). Jedini uslov izlaza iz simulacije je vreme, tj. simulacija se prekida kada promenljiva t dostigne vrednost $t = 10^7$. Promenljive:



Slika 3.2.3: Glavni program

```
int pads, pdif, prot;
```

označavaju verovatnoće adsorpcije, difuzije - translacije i rotacije u procentima. Jedno dostizanje maksimalnog vremena predstavlja jedan prolaz.

Na slici 3.2.4 prikazane su funkcije koje vrše translaciju objekta za jedan korak i rotaciju u slučajno izabranom pravcu. Vreme teče bez obzira da li je izvršena translacija



Slika 3.2.4: Funkcija koja rotira (levo) i translira objekte (desno)

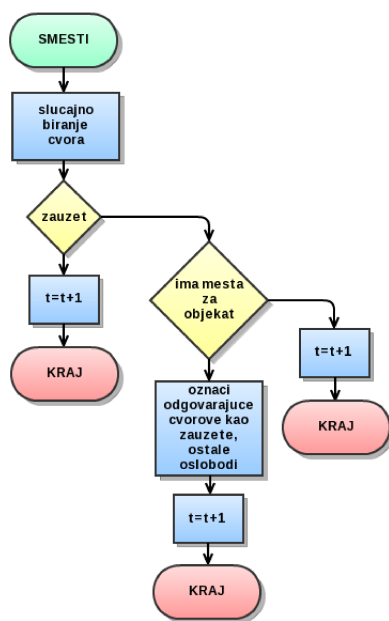
+ rotacije ili ne.

Na slici 3.2.5 prikazana je šema funkcije koja smešta - vrši adsorpciju objekata. Objekti koji su deponovani na rešetku su zapravo usmerene šetnje bez samopresecanja (directed self-avoiding walk) - putanja može proći samo jednom kroz bilo koju tačku na rešetki. Dakle, usmerena slučajna šetnja bez samopresecanja, dobija se tako što se u svakoj tački bira jedan od dozvoljenih pravaca, ali tako da nema vraćanja u prethodnu tačku.

U tabeli 3.2.1, prikazani su objekti koji su bili predmet ovog istraživanja kao i njihov odgovarajući red simetrije $n_s^{(x)}$, dužina $l^{(x)}$, jamming gustina $\rho_{jam}^{(x)}$ i prag perkolacije $\rho_p^{(x)}$.

Već je istaknuto da su objekti opisani sa dva parametra, jedan koji određuje dužinu objekta i njegova vrednost se nalazi u trećoj koloni $l^{(x)}$ i nizom koji određuje oblik objekta.

Kao što se iz tabele 3.2.2 može videti, na rešetku su deponovani objekti čija simetrija



Slika 3.2.5: Funkcija koja smešta objekte

može biti prvog, drugog, trećeg i šestog reda. To znači da kad se određeni objekat reda simetrije n_s zarotira za ugao $2\pi/n_s$, objekat se ne promeni.

Tabela 3.2.1: U tabeli su dati različiti objekti (x) koji su analizirani u simulaciji, zajedno sa redom simetrije $n_s^{(x)}$, dužinom $\ell^{(x)}$, vrednostima za jamming prekrivenost $\rho_{jam}^{(x)}$ i prag perkolacije $\rho_p^{(x)}$. Dva prva čvora koja su obeležena nešto debljom tačkom, ukazuju na pravac kretanja objekta. Iste boje objekata ukazuju na isti red simetrije.












(x)	shape	$n_s^{(x)}$	$\ell^{(x)}$	$\rho_{jam}^{(x)}$	$\rho_p^{(x)}$
(A)		2	1	0.9139 (5)	0.4841 (13)
(B)		2		0.8362 (7)	0.4611 (9)
(C)		1	2	0.8345 (8)	0.4585 (11)
(D)		3		0.7970 (4)	0.5214 (9)
(E)		2		0.7886 (8)	0.4399 (12)
(F)		1		0.7653 (10)	0.4304 (12)
(G)		1		0.7739 (7)	0.4815 (11)
(H)		2	3	0.7404 (9)	0.4369 (11)
(I)		1		0.7226 (6)	0.4461 (5)
(J)		2		0.7593 (4)	0.5387 (6)
(K)		6	6	0.6695 (7)	0.5836 (11)

Tabela 3.2.2: Prva kolona označava tip objekta, druga kolona označava nizove brojeva kojima su objekti opisani u samom kodu, dok je u trećoj koloni sadržana njihova dužina

(x)	niz	$\ell^{(x)}$
(A)	0	1
(B)	00	2
(C)	01	2
(D)	02	2
(E)	000	3
(F)	001	3
(G)	002	3
(H)	010	3
(I)	012	3
(J)	013	3
(K)	010010	6

4 Difuzija k-mera

4.1 Analiza srednje kvadratnog odstupanja

Srednje kvadratno odstupanje (mean square displacement - MSD) je definisano kao:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\vec{r}'_i(t) - \vec{r}'_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (4.1.1)$$

gde je $\vec{r}'_i(t)$ vektor položaja čestice i , a N je broj deponovanih k -mera dužine l . Dakle, $N = \rho_0 L^2 / (l + 1)$, gde je ρ_0 pokrivenost rešetke, a L je veličina rešetke. Simbol $\langle \cdot \rangle$ označava usrednjavanje po simulacionom ansamblu, pri čemu je ρ_0 gustina koja je konstantna. MSD opisuje prostorno širenje roja objekata u toku vremena i opisuje se stepenom zavisnošću od vremena:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = K_\alpha t^\alpha \quad (4.1.2)$$

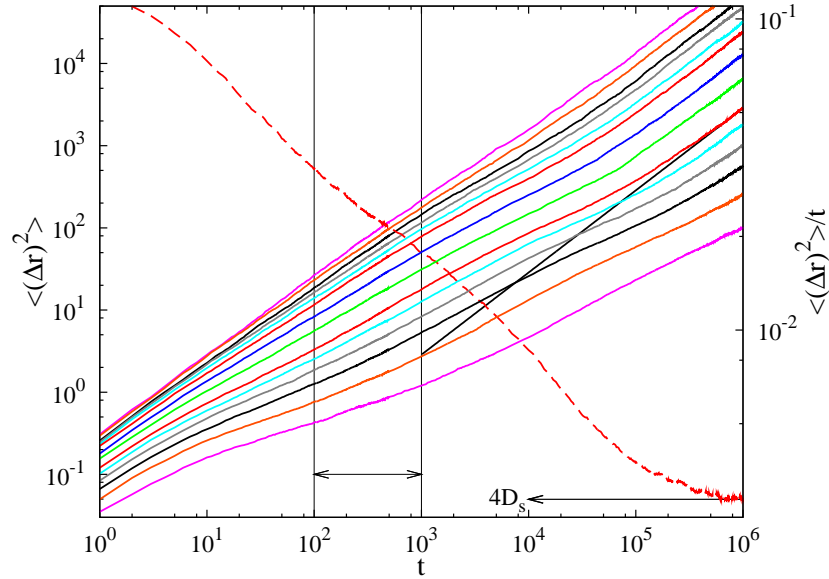
gde je K_α konstanta koja zavisi od α . U slučaju normalne difuzije, Braunovog kretanja, α uzima vrednost jedan, pa prema tome važi $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$. Tada je koeficjent difuzije dat kao nagib MSDa za velika vremena:

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{4t} \quad (4.1.3)$$

Ako indeks α uzima vrednosti u intervalu $1 < \alpha \leq 2$ sistem se nalazi u stanju superdifuzije [1, 2]. Glavni predmet izučavanja ove teze su ona stanja sistema kada važi da je $\alpha < 1$, odnosno kada se sistem nalazi u stanju anomalne difuzije, odnosno subdifuzije.

Prvo ćemo razmatrati ponašanje dimera ($k = 2$), objekata koji zauzimaju dva susedna čvora rešetke i to u onom slučaju kada je dozvoljeno samo translatorno kretanje, odnosno kada je verovatnoća rotacije jednaka nuli. Na slici 4.1.1, prikazan je MSD kao funkcija vremena za različite gustine.

Gustine za koje smo ispitivali ponašanje dimera pri translatornoj difuziji uz nemogućnost rotacije objekata su: $\rho_0 = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90$, posmatrajući sliku odozgo na dole.



Slika 4.1.1: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucije MSDa dimera za različite gustine ρ_0 . Pune linije predstavljaju MSD vs t za gustine $\rho_0 = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90$ odozgo na dole (levi koordinatni sistem). Isprekidana linija odgovara desnom koordinatnom sistemu i prikazuje vremensku evoluciju MSDa podeljenu sa t , za gustinu $\rho_0 = 0.65$. Horizontalna strelica na $4D_s = 2.9 \times 10^{-3}$ predstavlja srednju vrednost $\langle\Delta r^2(t)\rangle/t$, za veliko t . Dodatno, ravna puna linija nagiba 1 prikazana je za gustinu $\rho_0 = 0.65$, što je indikacija difuzivnog ponašanja za kasna vremena. U oblasti vremena koja je izdvojena tankim vertikalnim linijama, MSD je moguće fitovati stepenim zakonom, jednačina (4.1.2).

U slučaju najmanjih gustina, može se primetiti da je ponašanje MSDa gotovo linearno - vrednost eksponenta α za najmanje gustine je malo manja od jedinice, u granicama statističke greške. Ovakav rezultat i jeste bio očekivan. Pri malim gustinama, broj objekata je mali. Primera radi, za gustinu $\rho_0 = 0.10$, broj objekata N iznosi $N = \rho_0 L^2/l + 1 = 180$, a broj dimera koji može da stane na rešetku je 1800, ako je veličina rešetke $L = 60$.

Dakle, pri malim gustinama, tokom difuzije, objekti jedni drugima vrlo malo smetaju, što im omogućava da budu skoro u stanju normalne difuzije. Kako gustina raste, eksponent α se smanjuje što nam govori da se dinamika sistema usporava. U sledećoj tabeli 4.1.1, prikazane su vrednosti eksponenta α u jednačini (4.1.2), za sve gustine

Tabela 4.1.1: Vrednosti parametra α , jednačina (4.1.2), za dimere, dobijene iz fita stepenim zakonom (4.1.2) MSDa, za vremenski opseg $t \in [10^2, 10^3]$ za različite gustine

ρ_0 .

ρ_0	α
0.100	0.956
0.150	0.921
0.200	0.867
0.250	0.861
0.300	0.833
0.350	0.817
0.450	0.795
0.550	0.775
0.650	0.722
0.700	0.699
0.750	0.639
0.800	0.627
0.850	0.525
0.900	0.444
0.905	0.410
0.910	0.425

koje smo ispitivali.

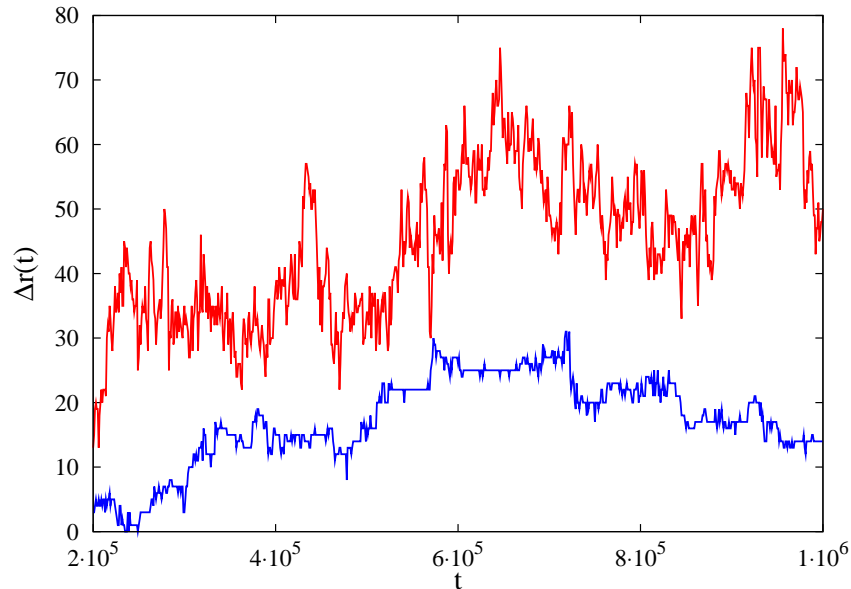
Vrednosti za eksponent α dobijene su za interval vremena $t \in [10^2, 10^3]$ sa greškom od $\delta\alpha \leq 0.005$.

Kada je reč o višim gustinama, može se zaključiti da postoje tri režima. Ako posmatramo, na primer, gustinu 0.65 (to je gustina za koju je MSD fitovan na slici za velika vremena - $\alpha \approx 1$) uočavamo da se u prvim trenucima objekti kreću slobodno, jer jos uvek ne osećaju prisustvo drugih - sistem se ponaša kao da je u normalnoj difuziji. Posle samo nekoliko vremenskih koraka, sistem ulazi u sledeći režim, odnosno u subdifuziju. Oblast anomalne difuzije traje više dekada vremena. Koliko će ta oblast trajati zavisi i od gustine - što je veća i vreme trajanja sudifuzivnog režima je duže. Međutim, posle dovoljno dugog vremena, sistem ponovo ulazi u režim normalne difuzije. Kada je reč o gustinama većim od 0.75, treći režim, režim normalne difuzije, nismo uspeli da zabeležimo jer ako se događa, događa se za mnogo kasnija vremena

koja nismo bili u mogućnosti da posmatramo, zbog velikog vremena potrebnog za izvršavanje simulacije.

Na slici 4.1.1 se takođe može primetiti isprekidana linija koja ponovo odgovara gustini 0.65, ali označava veličinu $\langle \Delta r^2(t) \rangle / t$ u funkciji od vremena. Ako se zna da se MSD ponaša po stepenom zakonu (4.1.2), onda važi $\langle \Delta r^2(t) \rangle / t = K_\alpha t^{\alpha-1}$. U režimu normalne difuzije, ova veličina postaje konstanta, odnosno kriva je nagiba 0, što se sa slike, za velika vremena lako može uočiti iz jednačine (4.1.3). U subdifuzivnom režimu, nagib krive je negativan, a to jeste u saglasnosti sa jednačinom (4.1.2).

Šta se dešava sa kretanjem dimera u subdifuzivnom režimu može se nešto bolje shvatiti posmatrajući trajektorije jedne čestice prikazane na slici 4.1.2. na različitim gustinama.

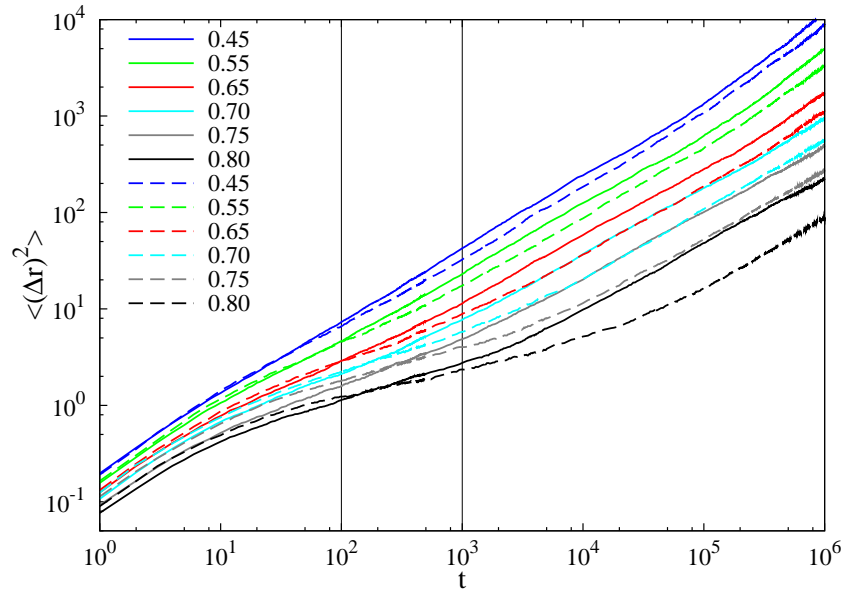


Slika 4.1.2: Trajektorije jedne čestice za dve gustine, gornja za 0.65, donja za 0.90.

Dakle, na slici 4.1.2 prikazan je pomeraj $\Delta r(t)$ izabranog, jednog dimera na dvema gustinama. Potpuno očekivano, gornja trajektorija odgovara manjoj gustini. U sistemu sa manje čestica, objekat će lakše obići veći deo prostora i preći veća rastojanja u odnosu na sistem sa više čestica. U oba slučaja može se primetiti da čestica provodi dobar deo vremena u nekom delu prostora, u kavezu, oscilujući sa amplitudom koja je reda veličine nekoliko koraka rešetke. Retko i tokom kratkog perioda vremena (koliko retko i kratko naravno zavisi od gustine sistema), dimer nalazi put van kaveza. Efekat je primećen i u suštinski drugačijim sistemima kao što su koloidi [4, 70], superohlađene

tečnosti [1, 71, 72], i granularni fluidi [73, 74, 75]. Kavez čine susedi, posmatrana čestica ne može da ga napusti sve dok se sam kavez ne “raspadne“, dakle, napuštanje kaveza je posledica kooperativnog ponašanja objekata. Zarobljenost čestica je ta koja dovodi do usporavanja dinamike celog sistema i do baš ovakvog oblika MSDa koji je drugačiji u odnosu na normalnu difuziju. Tokom vremena čestice difunduju od kaveza do kaveza i na njihovo ponašanje sve manje i manje utiče efekat zarobljavanja, tako da eksponent α počinje da raste sve dok ne dostigne jedinicu - sistem ponovo ulazi u normalnu difuziju.

Šta se dešava ako se na rešetku deponuju duži objekti, k -meri? Na slici 4.1.3 prikazani su rezultati za $k = 3$ i $k = 4$, odnosno vremenska evolucija MSDa za objekte koji zauzimaju 3 i 4 čvora rešetke.



Slika 4.1.3: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucije MSDa za $k = 3$ i $k = 4$ za različite gustine $\rho_0 = 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80$ odozgo na dole. Pune linije odgovaraju $k = 3$, a isprekidane $k = 4$. Vrednosti eksponenta α (jednačina (4.1.2)) su prikazane u tabeli 4.1.2 za oblast vremena izdvojene vertikalnim linijama.

Simulacije su urađene za sledeće vrednosti gustina: $\rho_0 = 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75$ i 0.80 . Na slici 4.1.3 nalaze se rezultati za obe dužine k -mera. Kao što je i očekivano, koeficijent samodifuzije je viši za kraće objekte na istoj gustini. MSD 3-mera prevazilazi vrednost MSDa većih objekata ako se posmatraju srednja i velika vremena. To je sve posledica toga što je manjim/kraćim objektima lakše da pronađu slobodno mesto za

Tabela 4.1.2: Vrednosti parametra α , jednačina (4.1.2), za $k = 3, 4$, dobijen iz fita stepenim zakonom (4.1.2) MSDa, za vremenski opseg $t \in [10^2, 10^3]$.

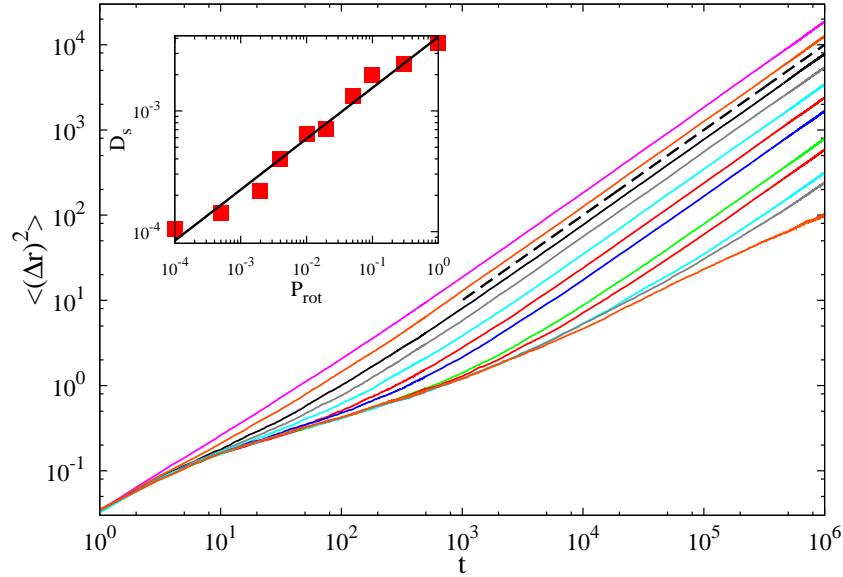
ρ_0	$\alpha(k = 3)$	$\alpha(k = 4)$
0.450	0.756	0.675
0.550	0.685	0.564
0.650	0.591	0.480
0.700	0.565	0.394
0.750	0.489	0.351
0.800	0.391	0.275

sebe na nekom drugom položaju. Sa slike 4.1.3 se takođe može videti, da se oblast anomalne difuzije produžava sa dužinom k -mera. Vrednosti eksponenta α ponovo su procenjene za isti interval vremena kao u tabeli 4.1.1, dakle za $t \in [10^2, 10^3]$ i prikazane su u tabeli 4.1.2.

Ako se rezultati iz tabele 4.1.2 uporede sa rezultatima iz tabele 4.1.1, odmah se može uočiti da vrednost eksponenta α opada sa porastom dužine objekta za sve posmatrane gustine. S obzirom da je dinamika objekata koji difunduju po rešetki određena efektima prostornog zauzeća, subdifuzija za srednja vremena postaje izraženija sa "narastanjem" objekata, a za iste gustine sistema.

Još jedna grupa simulacija izvršena je sa ciljem da utvrdi uticaj uključivanja rotacije na difuzione osobine sistema. Dakle, u ovom slučaju, pored translacionog kretanja, moguća je još jedna vrsta kretanja objekata, a to je rotacija za neki zadati ili slučajan ugao. Ovakva situacija je prvo testirana za dimere, na fiksiranoj gustini $\rho_0 = 0.90$ i za različite verovatnoće rotacije, što je prikazano na slici 4.1.4.

Verovatnoće rotacije za koje su prikazani rezultati imale su sledeće vrednosti: $P_{\text{rot}} = 1.0, 0.3, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}, 0$. Ugao rotacije je izabran slučajno. Za velike vrednosti P_{rot} , sistem veoma brzo prelazi u režim normalne difuzije kada važi da je $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4D_s t$. Sa smanjenjem P_{rot} dolazi do razvoja prelaznog subdifuzivnog režima na srednjim vremenima, (slika 4.1.4). Za niže vrednosti verovatnoće rotacije, ova dva režima ipak su razdvojena trećim, gde dolazi do usporavanja difuzije, što za posledicu ima da je eksponent α u jednačini (4.1.2) manji od jedan. Dakle, sistem postaje subdifuzivan i oblast anomalne difuzije raste kako se verovatnoća rotacije smanjuje. Što se tiče koeficijenta difuzije D_s , na



Slika 4.1.4: Vremenska evolucija MSDa, na fiksiranoj gustini $\rho_0 = 0.90$, 12 različitih verovatnoća rotacije. Pune linije predstavljaju MSD vs t za verovatnoće $P_{rot} = 1.0, 0.3, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}, 0$ odozgo na dole.

Isprekidana linija se odnosi na difuzivno ponašanje za kasna vremena $\langle\Delta r^2(t)\rangle = 4D_s t$. Unutrašnji grafik prikazuje koeficijent difuzije D_s , za dimere u funkciji od verovatnoće rotacije P_{rot} . Puna linija označava fit stepenim zakonom

$$D_s \propto P_{rot}^{0.42}.$$

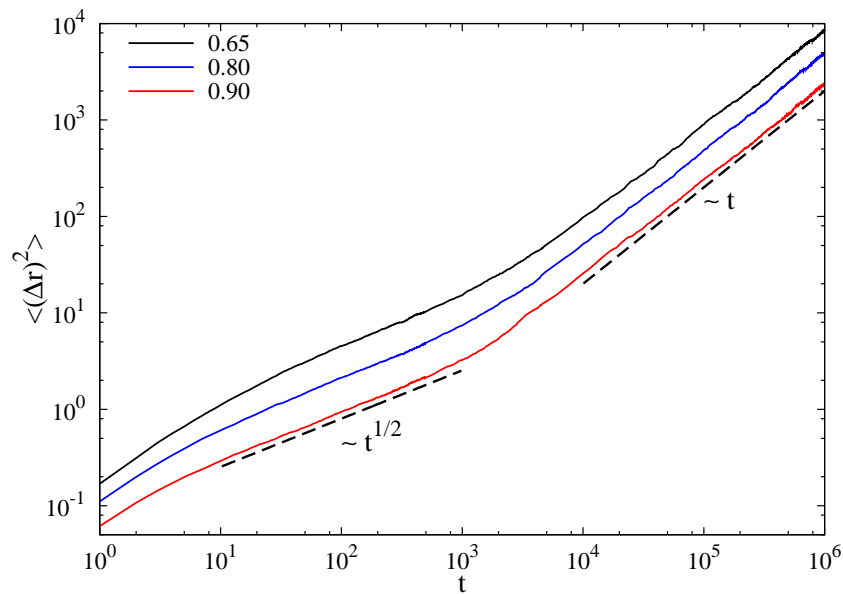
unutrašnjem grafiku se može videti njegova zavisnost od verovatnoće rotacije i jasno je da raste zajedno sa njom. Za fiksiranju vrednost P_{rot} , koeficijent difuzije algebarski opada sa gustinom dimera ρ_0 .

Uticao rotacionih stepeni slobode je na sličnim modelima ranije detaljno izučavano [76, 77, 78]. Zato u ovoj tezi, ovaj problem neće biti dalje detaljno tretiran.

4.2 Difuzija duž jednog pravca

Da bismo testirali samu simulaciju i izvršili poređenja sa prethodno dobijenim rezultatima, sistem smo pripremili na nešto drugačiji način. Umesto da je sistem inicijalizovan putem RSA (poglavlje 3.1), kada se objekti smeštaju slučajno, i u slučajno izabranom pravcu do neke gustine, objekti su smeštani slučajno (koordinate čvora su

birane slučajno), ali u samo jednom pravcu, opet do neke unapred zadate gustine ρ_0 . Takav slučaj zapravo nije ništa drugo nego svodenje našeg sistema na single-file sistem, SFD. SFD predstavlja situaciju na koju možemo naići u poroznim materijalima, kao što je zeolit [18], pri transportu jona kroz biološke membrane [19], gde se difuzija čestica odvija u veoma uskim kanalima, ali bez ukrštanja pravaca. Kretanje objekata se zapravo vrši u jednoj dimenziji, jer su sami kanali toliko uski da čestice ne mogu jedne druge preskakati, odnosno mimoilaziti. Rezultati koji su dobijeni, prikazani su na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1: Vremenska evolucija MSDa u slučaju single-file difuzije za dimere na gustinama $\rho_0 = 0.65, 0.80$ i 0.90 odozgo na dole. Isprekidana linija nagiba 1 označava normalnu difuziju, dok isprekidana linija nagiba $1/2$ označava SFD.

Može se primetiti da za sve tri prikazane gustine dobijamo brzu dinamiku tokom malih vremena, a zatim, ubrzo dolazi do usporavanja i to takvog da eksponent α iz jednačine (4.1.2) iznosi tačno $1/2$ (jednačina (4.2.1)) za sve gustine, da bi se potom, za dovoljno velika vremena, ponovo dostigao režim normalne difuzije.

U radu Kärgera iz 1992. godine [20], može se naći izvođenje oblika srednje kvadratnog odstupanja difuzije objekata u jednoj dimenziji. Ono što se dobilo kao rezultat je sledeći izraz za MSD:

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = \left[\frac{2}{\pi} \right]^{1/2} l^2 \frac{1-\theta}{\theta} \left[\frac{t}{\tau} \right]^{1/2}, \quad (4.2.1)$$

gde je θ verovatnoća zauzetosti položaja, l razmak između susednih čvorova, a τ srednje vreme između uzastopnih skokova/pomeraja. MSD se za srednja vremena ponaša kao $\langle \Delta x^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ gde za slučaj jedne dimenzije postoji analitičko rešenje za vrednost eksponenta α koji, kao što se može videti u jednačini (4.2.1), iznosi $\alpha = 1/2$.

Interesantno je poređenje slike 4.2.1 sa slikom 4.1.1. na kojoj su prikazani rezultati za slučaj mreže kanala u kojima se odigrava difuzija objekata koji se ne mogu mimoilaziti. U tom slučaju možemo govoriti o međusobno presecajućim “single-file” sistemima. Tada, neki čvorovi duž jednog kanala mogu da budu zauzeti objektima koji difunduju duž nekog drugog kanala. To znači da je kretanje duž različitih pravaca korelisano. Posledica toga je znatna promena ograničenja u kretanju objekata duž samo jednog pravca. Zato karakter difuzije unutar mreže kanala znatno odstupa od režima “single-file” difuzije.

4.3 Perkolacije u procesu sekvencijalne depozicije

Ovo poglavlje biće posvećeno analizi perkolacionih osobina sekvencijalne slučajne depozicije (RSA, poglavlje 3.1), jer se ispostavlja da one direktno utiču na karakter difuzije našeg sistema.

U klasičnom “site” perkolacionom modelu, čvorovi d -dimenzionalne rešetke, slučajno se zauzimaju sa nekom verovatnoćom p , ili ostaju prazni sa verovatnoćom $1 - p$ [79]. Zauzeti susedni čvorovi formiraju klasterne. Kada je verovatnoća p mala, zauzeti čvorovi su ili izolovani ili se formiraju mali klasteri. Inače, ako je p dovoljno veliko, postaje moguće formiranje toliko velikog klastera koji će povezati dve naspramne strane rešetke. Tada se kaže da je sistem perkolirao. Najmanja verovatnoća na kojoj se odigra ovakav događaj na beskonačnoj rešetki, naziva se prag perkolacije.

Veza između RSA i perkolacija je važna za opis različitih depozicionih procesa i razmatrana je u nekoliko radova [80, 81, 82, 83, 84]. U Ref. [80] dati su rezultati za perkolacione pragove, jamming prekrivenosti, i odnose ove dve veličine u slučaju depozicije linijskih segmenata različitih dužina na kvadratnoj rešetki. Autori su došli do zaključka da je perkolacioni prag nemonotona funkcija linije dužine l , koja ima minimum za $l = 13$. Jamming prekrivenost opada ka nenultoj konstanti sa l po stepenom zakonu, dok je odnos ova dva praga nemonoton.

Nedavno je analizirana i ireverzibilna depozicija velikih objekata, kao što su polimeri

i nanočestice. U Ref. [85] numerički je analizirano temperaturno ponašanje perkolacionog praga sistema fleksibilnih adsorbovanih čestica na trougaonoj rešetki. Fleksibilnost lanaca je kontrolisana temperaturom kroz Bolcmanov faktor. Utvrđeno je da se u hladnom režimu karakteristike sistema poklapaju sa onima za ravne linije. Za oblast srednjih temperatura, perkolacioni prag značajno opada, i dostiže minimum koji je zajednički za sve dužine lanaca, a monotono raste ka beskonačno-temperaturnom limitu (self-avoiding random case walk). Uticaj strukture fleksibilnih lanaca na perkolacione osobine je diskutovan u Ref. [86] za slučaj kvadratne i trougaone rešetke.

Za mnoge realne perkolirajuće sisteme, neke od važnijih fizičkih karakteristika upravo zavise od geometrije supstrata kao i od oblika i veličine adsorbovane čestice [87], što će biti tema ovog poglavlja.





4.3.1 Definicija modela i simulacionog metoda




Model koji je korišćen opisuje ireverzibilnu depoziciju velikih kompleksnih objekata na supstratu koji je diskretna površina, odnosno 2D trougaona rešetka. Istraživana je perkolacija nepreklapajućih složenih objekata putem RSA (jednoslojni RSA). Ponovo su deponovani različiti objekti, reda simetrije prvog, drugog i trećeg reda i različitih dužina l , koji su prikazani u tabeli 3.2.1.

Pored objekata (A)-(K) koji su dati u tabeli 3.2.1, analizirani su posebno i objekti (A),(C),(D) i (K) (nazvaćemo ih osnovnim oblicima), za različite veličine, dati u tabeli 4.3.1.

Veličina s predstavlja najveću dimenziju objekta tj. najveću projekciju objekta na jedan od šest pravaca. Prema tome, s za tačku iznosi 0, za dimer $s = 1$, a za uglasti objekat $s = 1.5$. Monte Karlo simulacije su urađene za različite dimenzije trougaone rešetke, od $L = 30$ do $L = 1000$. Neperiodični granični uslovi korišćeni su u horizontalnom pravcu, na kome se i detektuje perkolirajući klaster. Periodični granični uslovi implementirani su u ostalim pravcima. Simulacije su usrednjavane za 100 nezavisnih prolaza. Deponovanje objekata se vrši kao i do sada, sekvencijalno i slučajno uz zabranu zauzimanja jednog čvora od strane više od jednog objekta. Osim toga, drugih interakcija nema. Prekrivenost se povećava do perkolacionog praga kada se pojavljuje klaster koji se prostire na celom horizontalnom pravcu, dakle spaja levu i desnu ivicu rešetke. U kod je implementirana funkcija, tree-based union-find algoritam, čija je uloga

Tabela 4.3.1: Ilustracija konstrukcije objekata koji su veći od osnovnog oblika. Veći objekti se formiraju ponavljajući korake osnovnog oblika odgovarajući broj puta. Simulacije su izvršene za deset segmenata (k -mera), dužine $l = 1, 2, \dots, 10$; deset uglastih objekata veličine $s = 1.5, 3, \dots, 15$; pet trouglastih veličine $s = 1, 2, \dots, 5$ i pet heksagonalnih objekata veličine $s = 2, 4, \dots, 10$.

k -meri	osnovni oblik (C)
 $\ell = 1$	 $s = 1.5$
 $\ell = 2$	 $s = 3$
\dots	\dots
\dots $\ell = 10$	\dots $s = 15$

osnovni oblik (D)	osnovni oblik (K)
 $s = 1$	 $s = 2$
 $s = 2$	\dots $s = 4$
\dots	\dots
\dots $s = 5$	\dots $s = 10$

određivanje praga perkolacije. Svaki klaster koji se sastoji iz međusobno povezanih čvorova (povezanost u našem modelu znači da su čvorovi susedni) je uskladišten u odvojenom drvetu - dinamičko rekurzivnom tipu podataka. Svi čvorovi klastera imaju pokazivač koji pokazuje na čvor roditelja čime se lako dolazi do root čvora, pa je prema tome prilično jednostavno utvrditi da li su dva čvora članovi istog klastera (find procedura). Kada deponovan objekat povezuje dva različita klastera, oni se objedinjuju tako što se dodaje pokazivač od roota manjeg, ka rootu većeg klastera, tako da root novog klastera postaje onaj od većeg klastera (union procedura). Ova procedura se ponavlja sve dok se ne dostigne perkolacioni prag.

4.3.2 Rezultati

Poznato je da [79] finite-size scaling teorija korektno opisuje zavisnost efektivnog perkolacionog praga θ_p (srednja vrednost koja je izmerena za konačnu rešetku) i standardne

devijacije od veličine L rešetke. Dakle, efektivni perkolacioni prag θ_p se asimptotski približava vrednosti θ_p^* ($L \rightarrow \infty$) stepenim zakonom:

$$\theta_p - \theta_p^* \propto L^{-1/\nu} \quad (4.3.1)$$

Za dvo-dimenzionalni sistem, teorijska vrednost za eksponent korelacione dužine iznosi $\nu = 4/3$. Ova veza nam omogućava da ekstrapoliramo prag za beskonačni sistem, $L \rightarrow \infty$.

Simulacije su izvršene za rešetke različitih veličina od $L = 30$ do $L = 500$, ali za manje objekte ($s \leq 3$) i za $L = 100$ i $L = 1000$ za veće objekte ($s > 3$).

Prema scaling teoriji, standardna devijacija perkolacionog praga merena za konačnu rešetku L , takođe zadovoljava stepeni zakon:

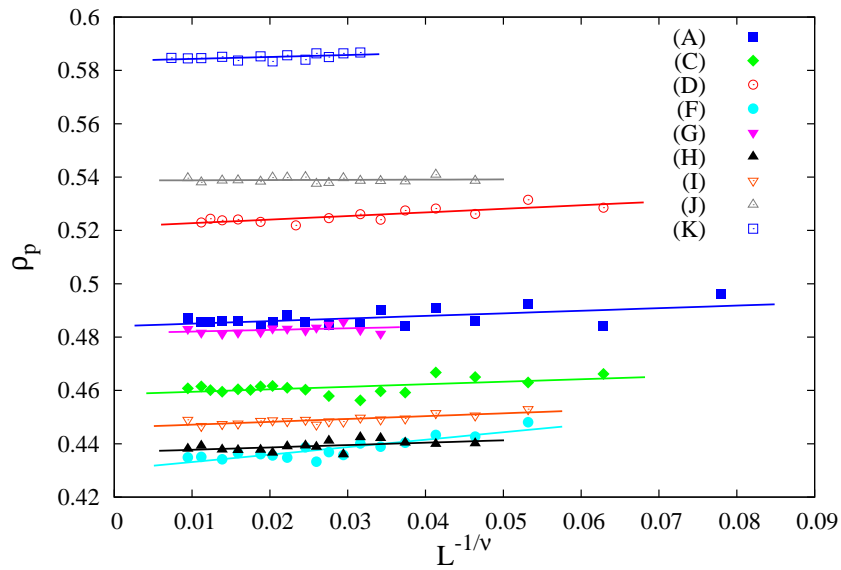
$$\sigma \propto L^{-1/\nu} \quad (4.3.2)$$

Na slici 4.3.1 prikazane su pomenute stepene zavisnosti, prekrivenosti θ_p , odnosno u našem slučaju ulogu θ_p ima ρ_p , i standardne devijacije σ od L i kritičnog eksponenta ν .

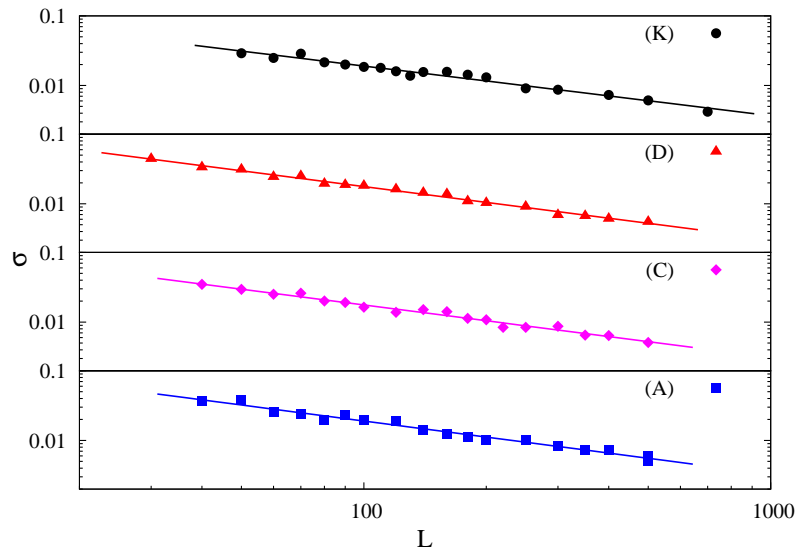
Vrednosti ρ_p praga perkolacije za različite objekte su dati u tabeli 3.2.1 zajedno sa vrednosti za ρ_{jam} .

Ravne linije odgovaraju najboljem fitu koji odgovara stepenom zakonu iz jednačine (4.3.2) sa eksponentima 0.765 ± 0.015 , 0.754 ± 0.017 , 0.755 ± 0.017 i 0.714 ± 0.018 za objekte (A),(C),(D) i (K) respektivno. Osim za objekat (K) gde se uočava malo odstupanje, rezultati su u saglasnosti sa $1/\nu = 3/4$.

Ako se posmatraju perkolacioni pragovi za objekte (E)-(J), u tabeli 3.2.1 vidi se da su to sve objekti dužine 3. Najveći prag perkolacije imaju objekti (J) i (G), dok objekti (I),(E),(H) i (F) imaju značajno manje perkolacione pragove, a koji su međusobno vrlo bliski. Očigledno je da red simetrije ne igra nikakvu ulogu. Međutim, može se primetiti da objekat (J), sa najvećim pragom, ima najmanji broj suseda $m = 10$. Za drugi objekat (G) imamo da je $m = 11$, a za sve ostale objekte važi da je $m = 12$. Kako je objekat (J) takvog oblika, da ga okružuje najmanji broj susednih čvorova, može se reći da je kompaktniji od ostalih objekata iste dužine. Ako se posmatraju objekti dužine 2, među njima je najkompaktniji objekat (D), za njega je $m = 9$ i prema tome ima i najveći



Slika 4.3.1: Finite-size scaling perkolacionog praga ρ_p u zavisnosti $L^{-1/\nu}$, $\nu = 4/3$ za objekte (A), (C), (D), (F), (G), (H), (I), (J) i (K) iz tabele 3.2.1.



Slika 4.3.2: Standardna devijacija σ perkolacionog praga na duploj logaritamskoj skali za dimere (A), uglaste objekte (C) i (D) i heksagon (K)

prag perkolacije. Dakle, objekti sa manjim brojem suseda mogu se i na manji broj načina povezati sa nekim klasterom, dakle manja je verovatnoća formiranja klastera, prema tome potreban je veći broj objekata, odnosno veća gustina, tj. prekrivenost.

4.4 Van Hoveova korelaciona funkcija

Ovo poglavlje je posvećeno nešto detaljnijoj analizi kretanja k -mera u slučaju SFD kada se kanali međusobno ukrštaju. U tom smislu izračunata je (self-part) van Hoveova korelaciona funkcija iz trajektorija svih objekata. Van Hoveova korelaciona funkcija je definisana na sledeći način:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|) \right\rangle \quad (4.4.1)$$

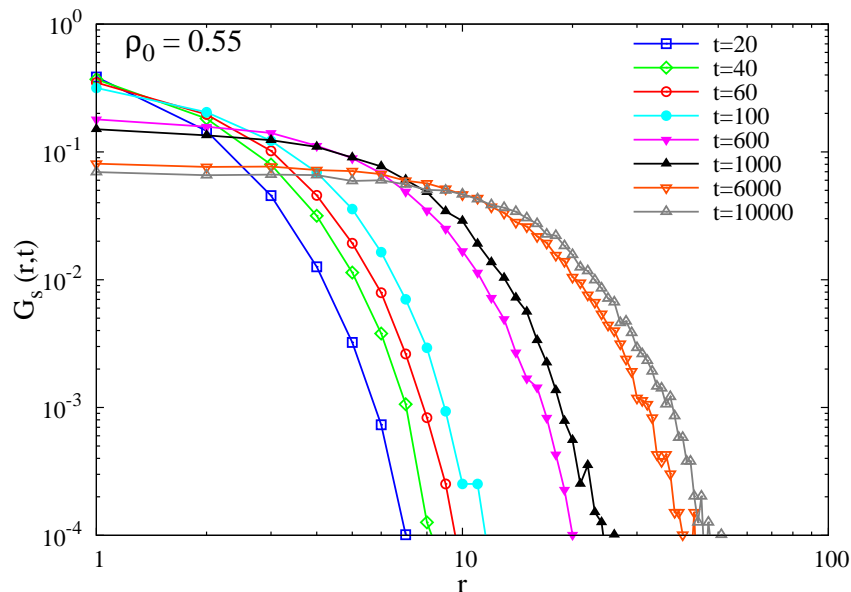
gde je $\delta(\cdot)$ δ funkcija, N je broj čestica, a \vec{r}_i je vektor položaja i -te čestice. Funkcija $G_s(r, t)$ predstavlja verovatnoću da data čestica, načini pomeraj r , u vremenskom intervalu dužine t . Ako je kretanje čestica difuziono, onda se van Hoveova korelaciona funkcija može aproksimirati Gausovom funkcijom, $G_s(r, t) \propto \exp(-r^2/(4D_s t))$, gde je D_s koeficijent samodifuzije [88]. Rezultati koji će nadalje biti predstavljeni, urađeni su za slučaj k -mera, kada je verovatnoća rotacije objekata jednaka nuli, odnosno kada objekti vrše samo translatorno kretanje, duž pravca koji je određen osom objekta.

4.4.1 Dimeri

Na slikama 4.4.1, 4.4.2, i 4.4.3, prikazana je van Hoveova korelaciona funkcija dimera na tri različite vrednosti gustina, a za određene trenutke vremena.

Na slici 4.4.1. vidimo ponašanje dimera na srednjoj gustini $\rho_0 = 0.55$ u različitim trenucima, iz intervala $20 \leq t \leq 10^4$. Za najkraće vreme $t = 20$, možemo primetiti da su objekti napravili najmanje pomeraje, nešto manje od 10 konstanti rešetke. Za svako naredno vreme, objekti prelaze sve veća i veća rastojanja.

Na slici 4.4.2 prikazan je slučaj veće gustine, $\rho_0 = 0.80$, a za iste trenutke vremena. Kao i na prethodnoj slici 4.4.1, možemo uočiti da su za mala vremena napravljeni najkraći pomeraji i obrnuto. Ali, ako poredimo načinjena rastojanja za iste trenutke, odmah možemo uočiti da objekti na većim gustinama, čine kraće pomeraje. Ovaj rezultat je naravno očekivan i intuitivno potpuno jasan, jer na višim gustinama, objekti jedni drugima više smetaju, prema tome manja je verovatnoća da će promeniti položaj. Na slici 4.4.3 ovaj efekat je još izraženiji, jer se radi o još većoj vrednosti gustine, $\rho_0 = 0.90$.

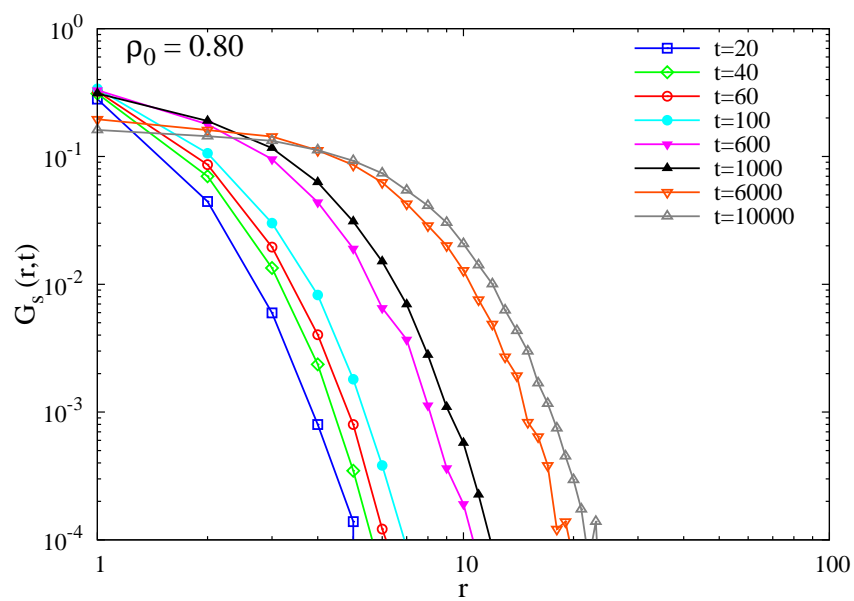


Slika 4.4.1: Van Hoveova korelaciona funkcija na gustini $\rho_0 = 0.55$, za slučaj dimera i različite trenutke vremena, $t = 20, 40, 60, 100, 600, 1000, 6000, 10000$. Različiti simboli predstavljaju podatke koji su dobijeni iz simulacije, a na slici nisu fitovani, već pune linije imaju funkciju preglednosti.

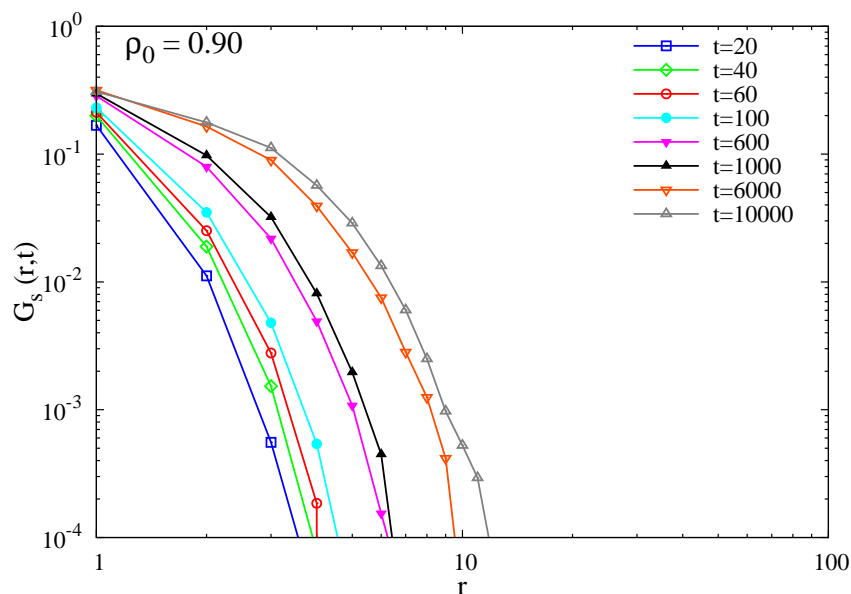
Što je veća gustina, krive sve više počinju da se grupišu u oblasti $1 \leq r \leq 10$ što je siguran znak da se dinamika sistema usporava sa porastom gustine. Da bi ovi efekti bili još jasniji, na slici 4.4.4 prikazano je ponašanje van Hoveove korelacione funkcije za četiri različite gustine, a u istom trenutku vremena, $t = 6000$.

Isprekidane linije predstavljaju odgovarajuće Gausijane

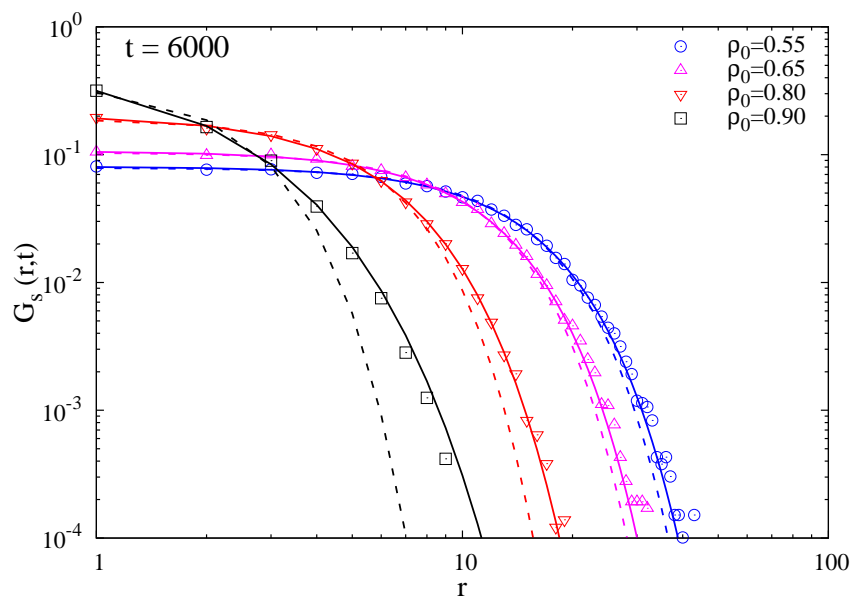
$G_s(r, t) = (\alpha(t)/\pi) \exp(-\alpha(t)r^2)$, a pune linije fit KWW funkcijom. Ako se osvrnemo na sliku 4.1.1 iz poglavlja o srednje kvadratnom odstupanju u slučaju k -mera (poglavljje 4.1), možemo primetiti da je kretanje objekata subdifuzivno za sve pomenute gustine, od 0.55 do 0.90. Takođe se može lako primetiti da je odstupanje od Gausijana veće za veće gustine i ono se smanjuje sa smanjenjem gustine. Ponašanje na malim rastojanjima ipak nije daleko od Gausove aproksimacije. Na malim rastojanjima van Hoveova funkcija ima veliku vrednost zato što većina čestica ostaje u blizini svojih početnih položaja. Međutim, rep van Hoveove funkcije nastaje sa porastom vremena, zato što manji broj čestica uspeva da načini veće pomeraje.



Slika 4.4.2: Van Hoveova korelaciona funkcija na gustini $\rho_0 = 0.80$, za slučaj dimera i različite trenutke vremena, $t = 20, 40, 60, 100, 600, 1000, 6000, 10000$. Različiti simboli predstavljaju podatke koji su dobijeni iz simulacije, a na slici nisu fitovani, već pune linije imaju funkciju preglednosti.



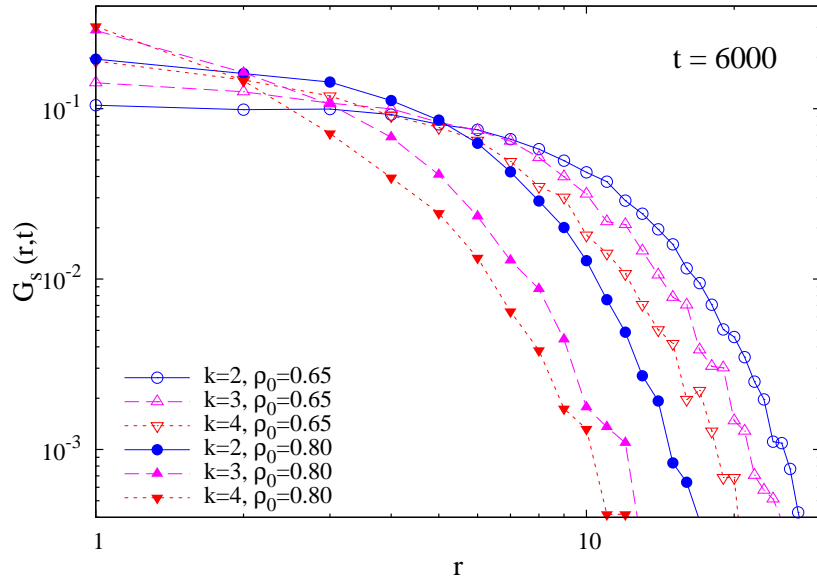
Slika 4.4.3: Van Hoveova korelaciona funkcija na gustini $\rho_0 = 0.90$, za slučaj dimera i različite trenutke vremena, $t = 20, 40, 60, 100, 600, 1000, 6000, 10000$. Različiti simboli predstavljaju podatke koji su dobijeni iz simulacije, a na slici nisu fitovani, već pune linije imaju funkciju preglednosti.



Slika 4.4.4: Van Hoveova korelaciona funkcija za gustine $\rho = 0.55, 0.65, 0.80, 0.90$, a za trenutak $t = 6000$, isprekidane linije predstavljaju Gausijane, a pune KWW fitove

4.4.2 k-meri

U daljem tekstu, biće obrađivan slučaj k -mera, odnosno ponašanje van Hoveove korelacione funkcije k -mera, koje je prikazano na slici 4.4.5.



Slika 4.4.5: Van Hoveova korelaciona funkcija k -mera, $k = 2$ (kružići), $k = 3$ trouglići sa jednim temenom na gore i $k = 4$ trouglići sa jednim temenom na dole, dakle objekti (A), (B) i (E). Različiti simboli predstavljaju podatke koji su dobijeni iz simulacije, a na slici nisu fitovani, već pune linije imaju funkciju preglednosti. Rezultati su prikazani za trenutak $t = 6000$, na gustinama $\rho_0 = 0.65$ (prazni simboli), i 0.80 (puni simboli).

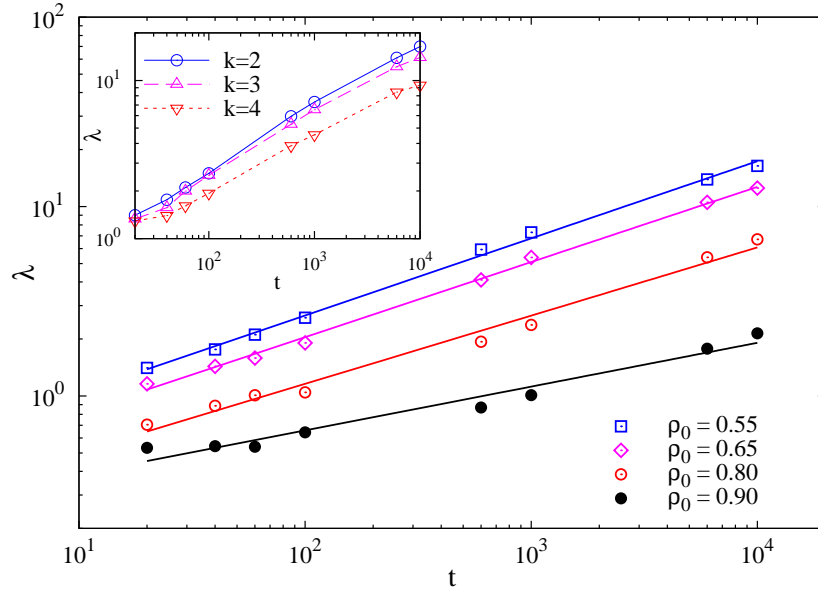
Dakle, izračunata je van Hoveova korelaciona funkcija za tri k -mera, dužine jedan, dva i tri u trenutku $t = 6000$ i za dve gustine $\rho_0 = 0.65, 0.80$. Kako se povećava dužina k -mera, širina $G_s(r, t)$ se smanjuje. Sve simulacije koje su urađene za razna vremena, potvrdile su da promene u obliku $G_s(r, t)$ zbog promene u dužini k , postaje sve izraženije kako vreme raste i to za sve gustine. Dimeri su manji od svih ostalih k -mera, pokretniji su, što se takođe može zaključiti iz činjenice da je koeficijent difuzije za dimere veći nego za ostale k -mere. Posledica toga je da su dimeri u stanju da pređu rastojanja koja duži objekti nisu.

Abete *et al.* [89] su pri karakterizaciji dinamičke heterogenosti permanentnih gelova, pokušali da fituju $G_s(r, t)$ sa sumom od dve ili više Gausovih funkcija. Gao i Kilfoil [90]

su takođe prepoznali da blizu koloid-gel prelaza, $G_s(r, t)$ ima bimodalni Gausov oblik. Eksperimentalno mereći $G_s(r, t)$, Weeks *et al.* [91] su dobili da se možda najbolje fituje KWW funkcijom. Takođe, skoro je pokazano [32] da se $G_s(r, t)$ za široku klasu materijala, blizu staklastog i jamming prelaza, najbolje prezentuje superpozicijom centralnog Gausijana sa eksponencijalnim repovima. Ipak, najbolje slaganje sa našim rezultatima dobili smo fitujući $G_s(r, t)$ KWW funkcijom:

$$G_s(r, t) = B(t) \exp \left[- \left(\frac{r}{\lambda(t)} \right)^{\beta(t)} \right] \quad (4.4.2)$$

Pune linije na slici 4.4.6 predstavljaju fitove jednačinom (4.4.2). Za slučaj dimera, fitujući parametri $\lambda(t)$ i $\beta(t)$ su dati na slici 4.4.6 i to za četiri različite gustine, $\rho_0=0.55, 0.65, 0.80, 0.90$.

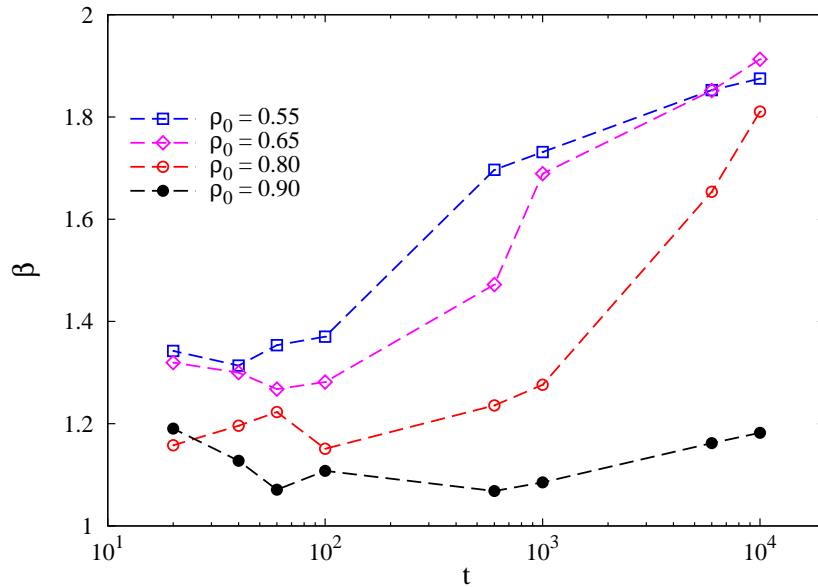


Slika 4.4.6: Parametar λ u funkciji od vremena t , dobijen iz KWW fita, jednačina (4.4.2), za slučaj dimera, dok je u umetnutom grafiku prikazan slučaj k -mera na gustini $\rho_0 = 0.55$. Različiti simboli odgovaraju različitim gustinama ($\rho_0 = 0.55, 0.65, 0.80, 0.90$) i dužinama objekata ($k = 2, 3, 4$). Pune linije na osnovnom grafiku predstavljaju fit stepenim zakonom, jednačina (4.4.3).

Za sve gustine ρ_0 može se primetiti da se parametar $\lambda(t)$ ponaša po jednostavnom stepenom zakonu:

$$\lambda(t) = Kt^\gamma \quad (4.4.3)$$

Vrednosti eksponenta γ za gustine koje su ispod 0.85 nalaze se u opsegu $[0.36, 0.40]$, a za $\rho_0 = 0.90$ dobili smo vrednost $\gamma = 0.23$. Parametar λ takođe reaguje na promenu veličine objekta. U umetnutom grafiku slike 4.4.6, prikazana je njegova vremenska evolucija za tri k -mera ($k = 2, 3, 4$) i za gustinu 0.55. Zavisnost λ od veličine se dešava gotovo odmah, i za rana vremena. Parametar λ koji predstavlja karakterističnu širinu van Hoveove korelacione funkcije $G_s(r, t)$, jednačina (4.4.2), opada sa porastom dužine objekta, odnosno k .



Slika 4.4.7: Parametar β u funkciji od vremena t , dobijen iz KWW fita, jednačina (4.4.2), za slučaj dimera. Različiti simboli odgovaraju različitim gustinama ($\rho_0 = 0.55, 0.65, 0.80, 0.90$).

Na slici 4.4.7 prikazane su vrednosti fitujućeg parametra β u funkciji od vremena, za iste one gustine kao na i slici 4.4.6. Njegove vrednosti se kreću između 1 i 2 za sve pomenute gustine. Takođe možemo primetiti da se za velika vremena i dovoljno niske gustine, parametar β približava vrednosti 2. Prostorna zavisnost $G_s(r, t)$ za uslove niskih gustina i velikih vremena je takva da za mala vremena ima eksponencijalno ponašanje dok za velika ima Gausovsko. Tako da se izraz (4.4.3) može koristiti za opis

van Hoveove korelacione funkcije za različita vremena, a da se ne menja fitujući izraz.

4.5 Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, bez rotacionih stepeni slobode

Funkcija koja se direktno može meriti iz eksperimenata i iz simulacija znajući položaj svake čestice u svakom trenutku, je korelaciona funkcija samorasejanja, SISF (self-intermediate scattering function). Ona je po definiciji Furijeov transform van Hoveove korelacione funkcije (poglavlje 2.2, jednačina (2.1.9)) i još detaljnije govori o relaksacionoj dinamici sistema na različitim dužinskim skalama:

$$F_s(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]\} \right\rangle. \quad (4.5.1)$$

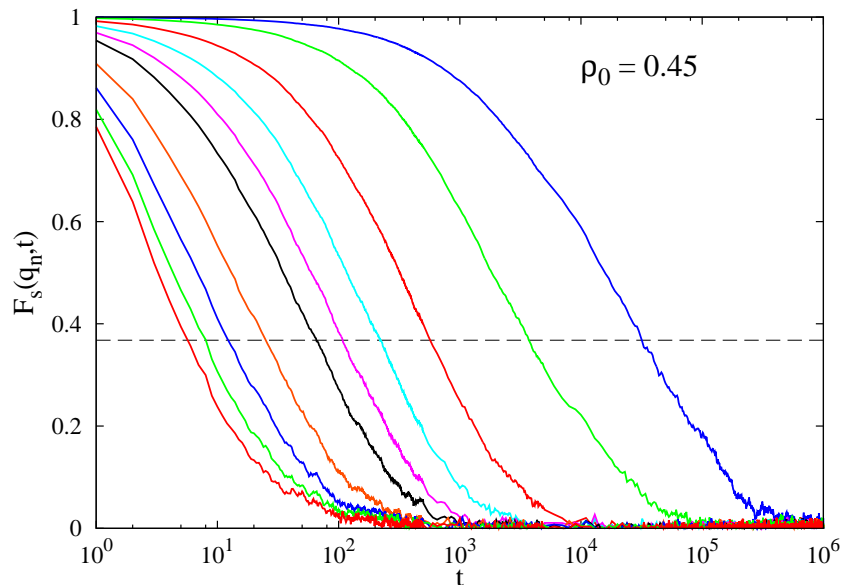
U prethodnoj jednačini $\vec{r}_i(t)$ je vektor položaja i -te čestice u jedinicama konstante rešetke, a N je broj čestica. Talasni vektor \vec{q} može uzimati diskretne vrednosti $\vec{q} = (2\pi/L)\vec{n}$, gde $\vec{n} = (n_x, n_y)$ ima celobrojne komponente n_x i n_y u opsegu od 0 do $L/2 = 30$ (posledica periodičnih graničnih uslova).

4.5.1 Analiza relaksacije dimera

Prvo ćemo razmatrati ponašanje korelacione funkcije samorasejanja $F_s(\vec{q}, t)$, za slučaj dimera kada rotacija nije dozvoljena, odnosno kada je verovatnoća rotacije $P_{\text{rot}} = 0$, a kada je dozvoljeno samo translatorno kretanje sa verovatnoćom $P_{\text{gl}} = 1$ ($P_{\text{gl}} = 100\%$). Na slici 4.5.1 prikazani su numerički rezultati korelacione funkcije rasejanja $F_s(\vec{q}, t)$ na gustini $\rho_0 = 0.45$, za različite talasne vektore \vec{q} . Izabrali smo $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$, a $n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30$.

Za niske gustine, one za koje važi $\rho_0 < 0.60$, sve krive padaju na nulu u toku vremena do kojeg je bilo moguće uraditi simulaciju ($t = 10^6$), što je slučaj i sa gustinom prikazanoj na slici 4.5.1.

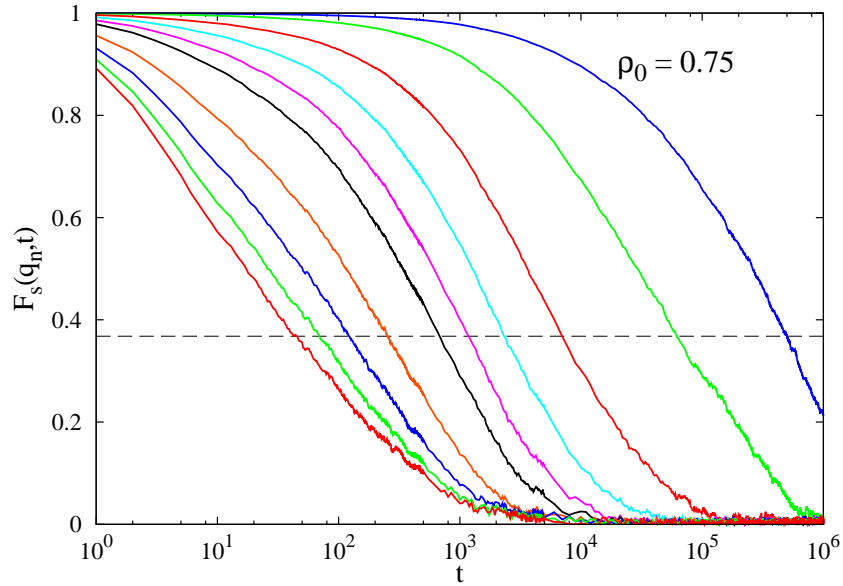
U slučaju nešto većih gustina, slika 4.5.2, jasno se vidi da sve krive ne padaju na nulu do $t = 10^6$, zapravo kriva za najmanji talasni vektor ($n = 1$), se ne može do kraja ispratiti.



Slika 4.5.1: Vremenska evolucija SISFa, $F_s(\vec{q}, t)$, za dimere na gustini $\rho_0 = 0.45$. Krive na grafiku odgovaraju talasnim vektorima $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ (s leva na desno). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

Za najveću analiziranu gustinu $\rho_0 = 0.90$ (slika 4.5.3), zbog izuzetno spore relaksacije, i za male vrednosti talasnog vektora q_n ($n \leq 6$), može se posmatrati samo deo $F_s(\vec{q}, t)$.

Ako se prisetimo predviđanja teorije spregnutih modova (poglavlje 2.2), ono što bi trebalo da uočimo za srednja vremena je tzv. β relaksacija u kojoj $F_s(\vec{q}, t)$ ima približno konstantnu vrednost, odnosno trebalo bi da uočimo plato na srednjim vremenima koga u našem slučaju očigledno nema. β relaksacija odgovara difuziji unutar kaveza, posle koje nastupa tzv. α relaksacija koja odgovara trenutku kada čestica uspeva da napusti kavez. Kada je čestica zarobljena u kavezu od strane svojih suseda, ona nasumično osciluje u njemu, i SISF opada za relativno kratko vreme ka vrednosti platoa. Tek za velika vremena, posle dovoljno pokušaja i posle neophodne reorganizacije objekata koji ga okružuju, čestica uspeva da napusti kavez što se ogleda opadanjem SISFa ka nuli. U našem modelu skoro sve zarobljene čestice su usko lokalizovane dok se kavezi ne raspadnu, što znači da kod nas skoro da i nema nasumičnog osilovanja objekata. To za posledicu ima da vrednost platoa iznosi ili jedan ili je blizu jedinice, tako da je β režim nemoguće posmatrati. Slično ponašanje korelacione funkcije rasejanja primećeno je i u Kob-Andersen kinetičkom gasnom modelu, spinskom modelu



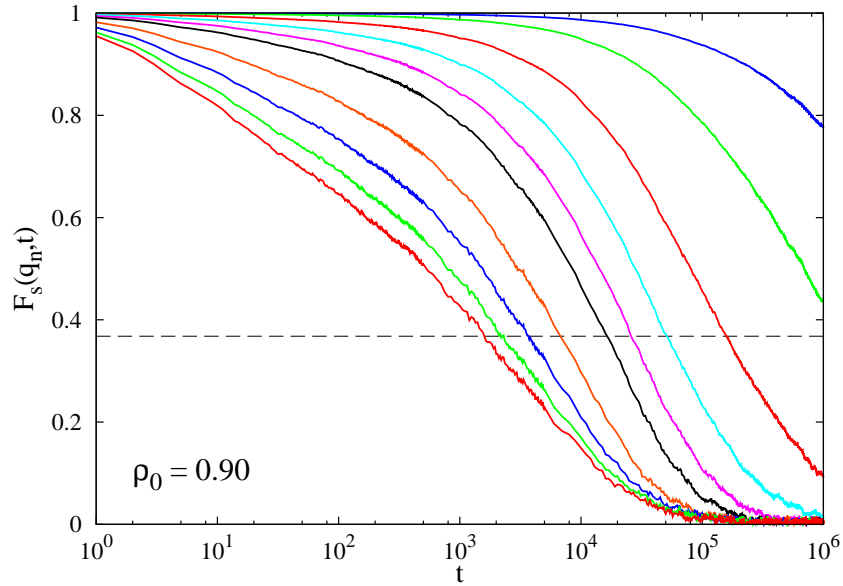
Slika 4.5.2: Vremenska evolucija SISFa, $F_s(\vec{q}, t)$, za dimere na gustini $\rho_0 = 0.75$. Krive na grafiku odgovaraju talasnim vektorima $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ (s leva na desno). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

sa kinetičkim ograničenjem i u smicajućim granularnim materijalima blizu gustine zagušenja (jamming) [76, 92, 93].

Na slici 4.5.4 prikazana je korelaciona funkcija samorasejanja $F_s(\vec{q}, t)$ za različite gustine, ali za jedan talasni vektor $q_n = \pi/5$ ($n = 6$). Analizirajući krive može se primetiti da je opadanje $F_s(\vec{q}, t)$ sporije nego eksponencijalno. One su uspešno fitovane Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) zakonom:

$$F_s(q_n, t) = A \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(q_n)} \right)^{\alpha(q_n)} \right], \quad (4.5.2)$$

gde je $\alpha(q_n)$ parametar koji meri odstupanje od obične eksponencijalne funkcije ($0 < \alpha \leq 1$) i $\tau(q_n)$ je vreme relaksacije. Fitovanje podataka simulacije KWW funkcijom je prikazano isprekidanim linijama na slici 4.5.4. Kako je parametar fita A aproksimativno jednak jedinici za sve talasne vektore i za sve gustine, vreme relaksacije koje zavisi od talasnog broja se može definisati kao vreme koje je potrebno da simulacione krive $F_s(q_n, t)$ padnu na vrednost $1/e$, tj. $F_s(q_n, t) = 1/e$. Konstanta $F_s(q_n, t) = 1/e$ je



Slika 4.5.3: Vremenska evolucija SISFa, $F_s(\vec{q}, t)$, za dimere na gustini $\rho_0 = 0.90$. Krive na grafiku odgovaraju talasnim vektorima $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ (s leva na desno). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

prikazana na sve četiri slike 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3, 4.5.4 kao horizontalna isprekidana linija.

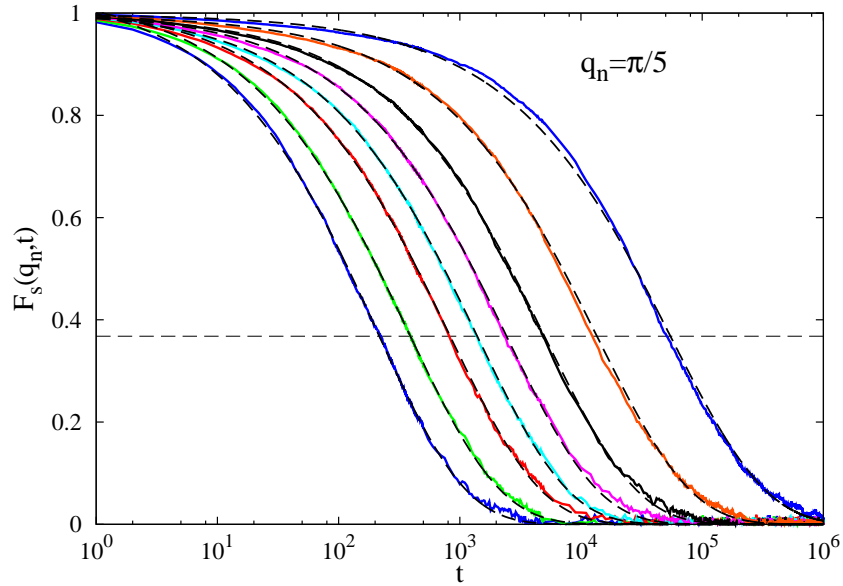
Sledeće što ćemo prikazati na slici 4.5.5 je zavisnost vremena relaksacije τ i parametra fita α , od talasnog vektora q_n za različite vrednosti gustine ρ_0 .

Parametri fita su izračunati za sledeće vrednosti gustina, $\rho_0 = 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90$. Za svaku gustinu važi da se parametar $\tau(q_n)$ ponaša po stepenom zakonu talasnog vektora q_n :

$$\tau(q_n; \rho_0) = R(\rho_0) q_n^{-\delta} \quad (4.5.3)$$

sa istim eksponentom $\delta = 2.70 \pm 0.07$ za svako ρ_0 . Sa druge strane, eksponent KWW funkcije $\alpha(q_n)$ ima vrednosti koje su značajno ispod jedinice (slika 4.5.5(b)) i progresivno opada ispod 0.5 za veće gustine. Dobijene vrednosti $\alpha(q_n)$ koje su različite od jedinice, potvrđuju neeksponencijalnu relaksaciju $F_s(q_n, t)$, koja se može objasniti postojanjem dinamičke heterogenosti sistema nastale zbog efekta "kaveza" [31].

Za male vrednosti q_n , eksponent $\alpha(q_n)$ je slabo zavisian od gustine ρ_0 . Ovo obezbeđuje



Slika 4.5.4: Pune linije odgovaraju SISFu, $F_s(\vec{q}, t)$, dimera za gustine $\rho_0 = 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80$ (s leva na desno), i za talasni vektor $q_n = \pi/5$, ($n = 6$).

Isprekidane linije predstavljaju KWW fitove, jednačina (4.5.2). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

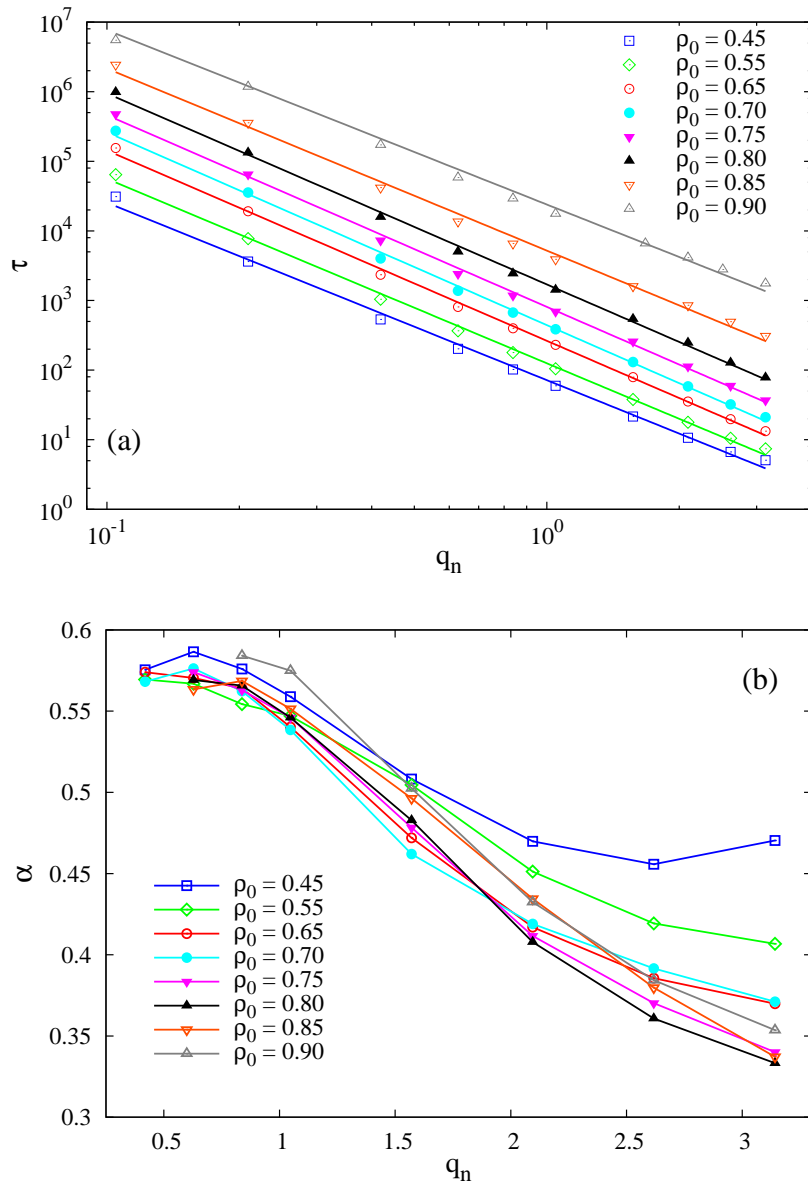
kolaps korelatora na jednu krivu kada je vreme skalirano sa $t/\tau(q_n)$.

Na slici 4.5.6 prikazana je korelaciona funkcija rasejanja za $q_n = \pi/6$ u funkciji reskaliranog vremena za sledeće vrednosti gustina, $\rho_0 = 0.45, 0.55, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90$. Očigledno je da važi vremensko-temperaturni princip superpozicije. Za veće talasne vektore q_n , (male dužinske skale) eksponent $\alpha(q_n)$ zavisi od gustine (videti sliku 4.5.5(b)). Tada princip superpozicije ne važi, verovatno zato što brzi dinamički procesi mogu izazvati značajan uticaj na relaksaciju na malim skalama dužina.

Konačno, razmatrali smo ponašanje vremena relaksacije τ u funkciji gustine ρ_0 . Našli smo da je usporavanje dinamike sa porastom gustine ρ_0 u skladu sa skalirajućim zakonom:

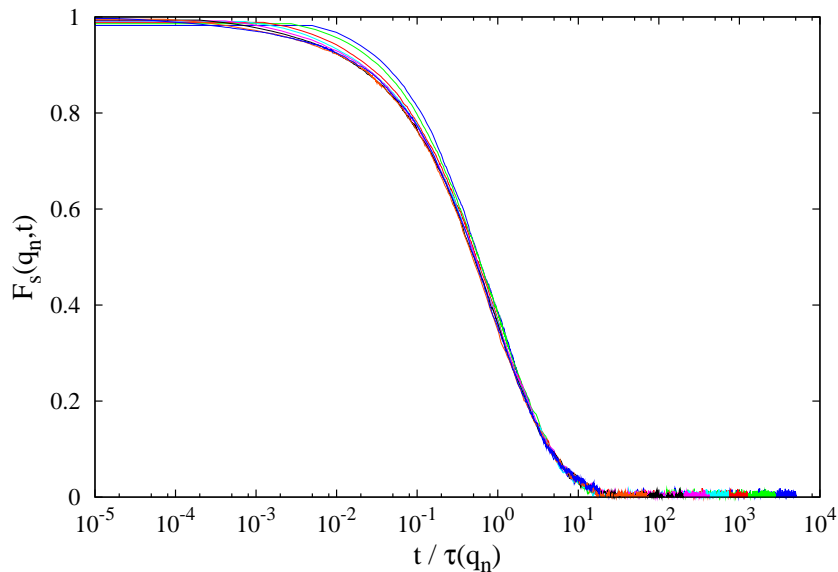
$$\frac{1}{\tau(q_n; \rho_0)} = S(q_n) (\rho_c - \rho_0)^\varkappa. \quad (4.5.4)$$

Da bismo dobili parametre \varkappa , ρ_c i $S(q_n)$, izvršeno je fitovanje zavisnosti vremena relaksacije τ od gustine ρ_0 sa tri parametra. Na slici 4.5.7 recipročna vrednost vremena



Slika 4.5.5: Parametri $\tau(q_n)$ (a) i $\alpha(q_n)$ (b) koji su dobijeni iz KWW fita, jednačina (4.5.2), za slučaj dimera, u funkciji talasnog vektora q_n . Simboli odgovaraju različitim gustinama, što se može videti u legendi. Pune linije na slici 4.5.5(a) predstavljaju fit stepenim zakonom, jednačina (4.5.3).

relaksacije je prikazana za slučaj dimera u funkciji $\rho_c - \rho_0$ za različite talasne vektore. Konačna vrednost $\rho_c = 0.9958 \pm 0.016$ koja je korišćena na slici 4.5.7 je izračunata kao srednja vrednost za sve talasne vektore koje smo izučavali. Linearan trend na

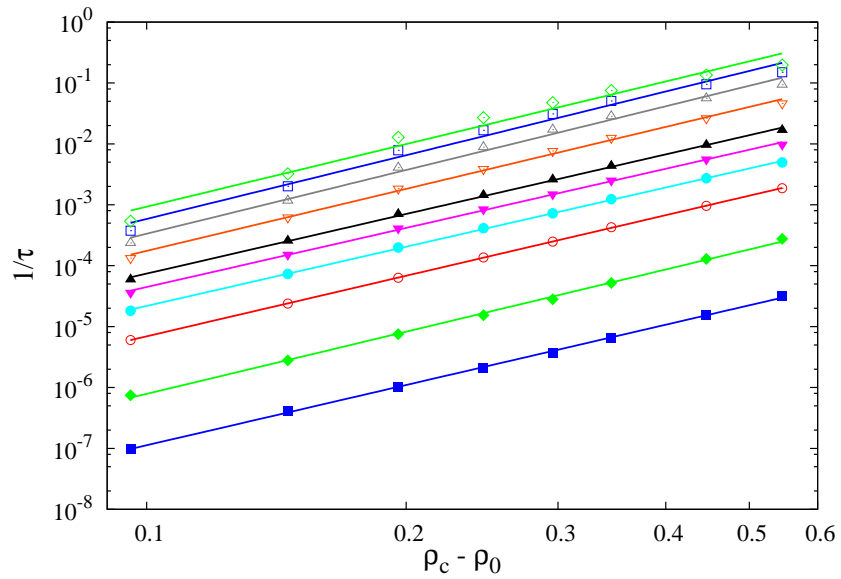


Slika 4.5.6: SISF, $F_s(q_n, t)$, $n = 6$, $q_n = \pi/6$, reskalirano na $t/\tau(q_n)$, dimeri za različite vrednosti gustina. Za sve krive se potvrđuje vremensko-temperaturni princip superpozicije.

slici 4.5.7 pokazuje stepenu zavisnost koja je data jednačinom (4.5.4) u celom opsegu gustina koje su razmatrane, sa istim eksponentom $\varkappa = 3.34 \pm 0.12$ za sve talasne vektore. Ovakva ista funkcionalna zavisnost je pronađena i u nekim drugim numeričkim, gasnim modelima na rešetki [23, 76, 94]. Treba istaći da je vrednost ρ_c zapravo ekvivalentna vrednosti najgušćeg pakovanja dimera na 2D trougaonoj rešetki. Zaista, kada deponovani objekti mogu i da difunduju po rešetki, prekrivenost se približava najgušćem pakovanju $\theta_{\text{CPL}} \lesssim 1$ [71, 72, 70], zato što difuzija omogućava formiranje dovoljno velikih slobodnih oblasti na rešetki u koje je moguće deponovati nove objekte. Ovo sugeriše da ne postoji kritična gustina ispod najgušćeg pakovanja na kojoj se može dogoditi strukturno zarobljavanje u sistemu.

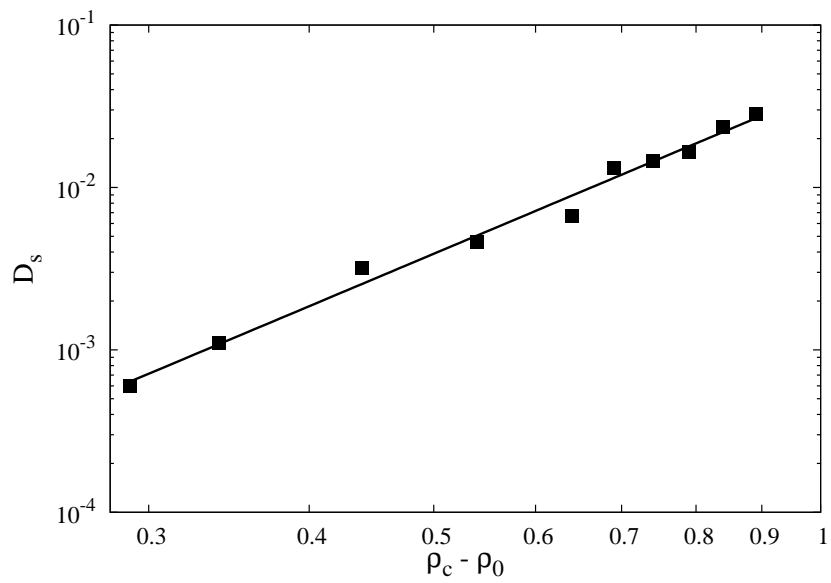
Jedno od važnijih predviđanja teorije spregnutih modova (poglavlje 2.2) jeste postojanje stepene zavisnosti vremena relaksacije τ i recipročne vrednosti difuzionog koeficijenta D_s sa istim eksponentom u oba slučaja. Izračunali smo koeficijent difuzije D_s iz MSDa za veoma velika vremena. Rezultati dobijeni za dimere se dobro fituju stepenim zakonom:

$$D_s \propto (\rho_c - \rho_0)^{\varkappa_1} \quad (4.5.5)$$



Slika 4.5.7: Inverzno vreme relaksacije $1/\tau$ dobijeno iz SISF-a, kao funkcija od $\rho - \rho_c$, gde je $\rho_c = 0.9958 \pm 0.016$. Različiti simboli odgovaraju različitim talasnim vektorima $\vec{q} = (q_n, 0)$ gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ (od vrha ka dnu). Pune linije su fitovi stepenom funkcijom (jednačina (4.5.4)).

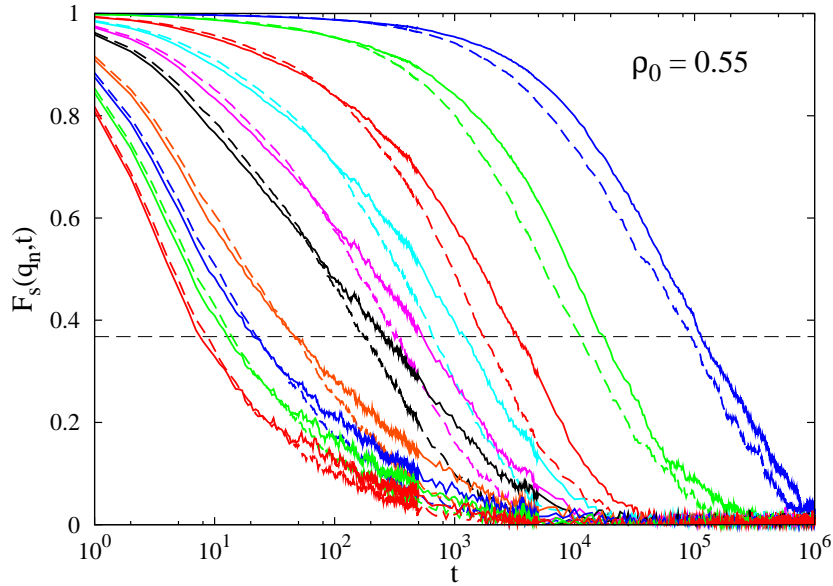
gde je $\varkappa_1 = 3.33$ za $\rho_c = 0.996$. Na slici 4.5.8 potvrđen je stepeni zakon za koeficijent samodifuzije.



Slika 4.5.8: Koefficjent samodifuzije D_s dimera u funkciji od $\rho_c - \rho_0$, sa $\rho_c = 0.966$. Ravna linija predstavlja fit stepenom funkcijom.

4.5.2 Analiza relaksacije k -mera

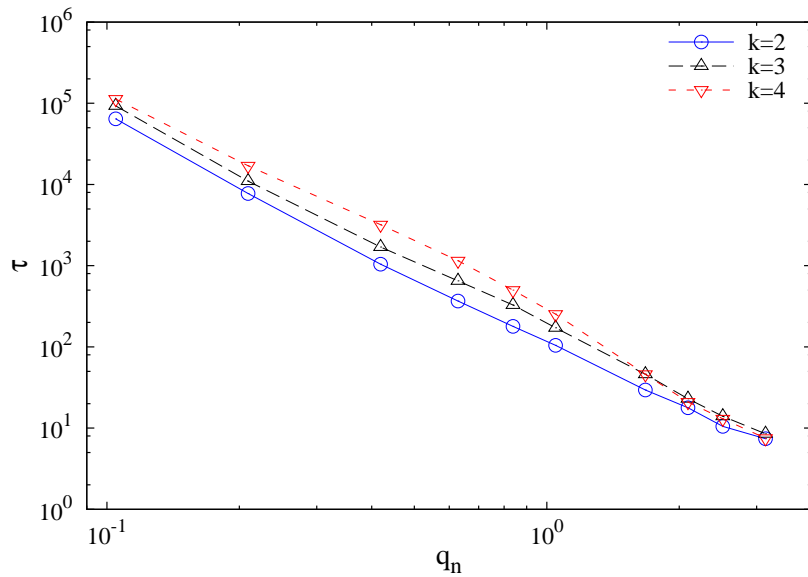
Na kraju, analizirana je zavisnost SISFa od dužine k , k -mera. Na slici 4.5.9 poredimo opadanje korelacione funkcije rasejanja $F_s(q_n, t)$ na gustini 0.55 za dva k -mera, $k = 3$ i $k = 4$, a za različite dužine.



Slika 4.5.9: Vremenska evolucija SISFa, na gustini $\rho_0 = 0.55$ za $k = 3$ (isprekidana linija) i $k = 4$ (puna linija). Puna (isprekidana) linija odgovara talasnim vektorima $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ (s leva na desno). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

Vidimo da za male vrednosti q_n (velike talasne dužine), korelator $F_s(q_n, t)$ opada sporije nego za duži k -mer. Ipak, relaksaciono ponašanje $F_s(q_n, t)$ koje karakteriše sistem na dužinskoj skali tipičnih rastojanja između čestica, za velike vrednosti q_n je nezavisno od dužine k -mera za sva vremena. Za ostale gustine dobijamo kvalitativno iste rezultate. Posledica ovoga je da se relaksaciono vreme $\tau(q_n)$ za male talasne vektore povećava sa dužinom k -mera što se može videti na slici 4.5.10.

Ono što smo takođe našli je da se relaksaciono vreme može dobro fitovati stepenim zakonom (jednačina (4.5.3)) za svako k koje smo analizirali. Kada se povećava k , odnosno kada se povećava dužina objekta, stepeno ponašanje je ograničeno na manje i manje q_n . Relaksaciono vreme $\tau(q_n)$ za najveće talasne vektore q_n ima veoma slične



Slika 4.5.10: Zavisnost relaksacionog vremena $\tau(q_n)$ od talasnog vektora q_n za gustini $\rho_0 = 0.55$ za tri različita k -mera, $k = 2, 3, 4$.

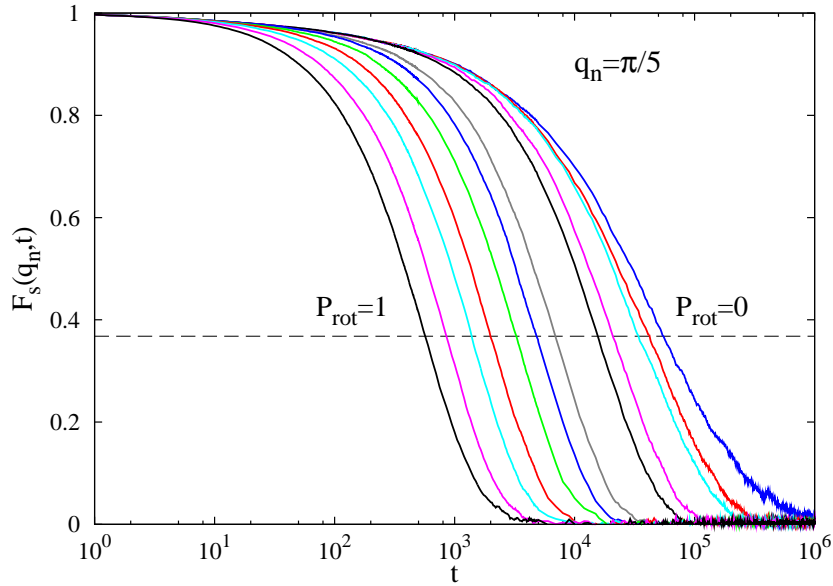
vrednosti kao za sve k -mere (slika 4.5.10) što je u saglasnosti sa prethodno navedenom činjenicom da korelator $F_s(q_n, t)$ postaje nezavisan od k sa porastom q_n .

4.6 Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, sa rotacionim stepenima slobode

U poglavlju 4.5 izučavane su karakteristike korelacione funkcije samorasejanja $F_s(\vec{q}, t)$ u slučaju k -mera, kada osim translatornog kretanja nije dozvoljena nijedna druga vrsta kretanja. Analizu ćemo proširiti na slučaj u kome se uvodi i rotacija objekata sa raznim vrednostima za verovatnoću rotacije.

Ako je reč o velikim verovatnoćama, $P_{\text{rot}} \lesssim 1$, $F_s(\vec{q}, t)$ ima očekivano eksponencijalno ponašanje za sve talasne vektore. Kako se P_{rot} smanjuje, $F_s(\vec{q}, t)$ se sve više ponaša kao KWW funkcija. Ova činjenica je pokazana na slici 4.6.1, gde je prikazano ponašanje SISFa za jednu srednju vrednost talasnog vektora $q_n = \pi/5$ ($n = 6$), i za veliku vrednost gustine $\rho_0 = 0.90$.

Za sve verovatnoće rotacije $F_s(\vec{q}, t)$ se u celom vremenskom opsegu može fitovati KWW funkcijom:

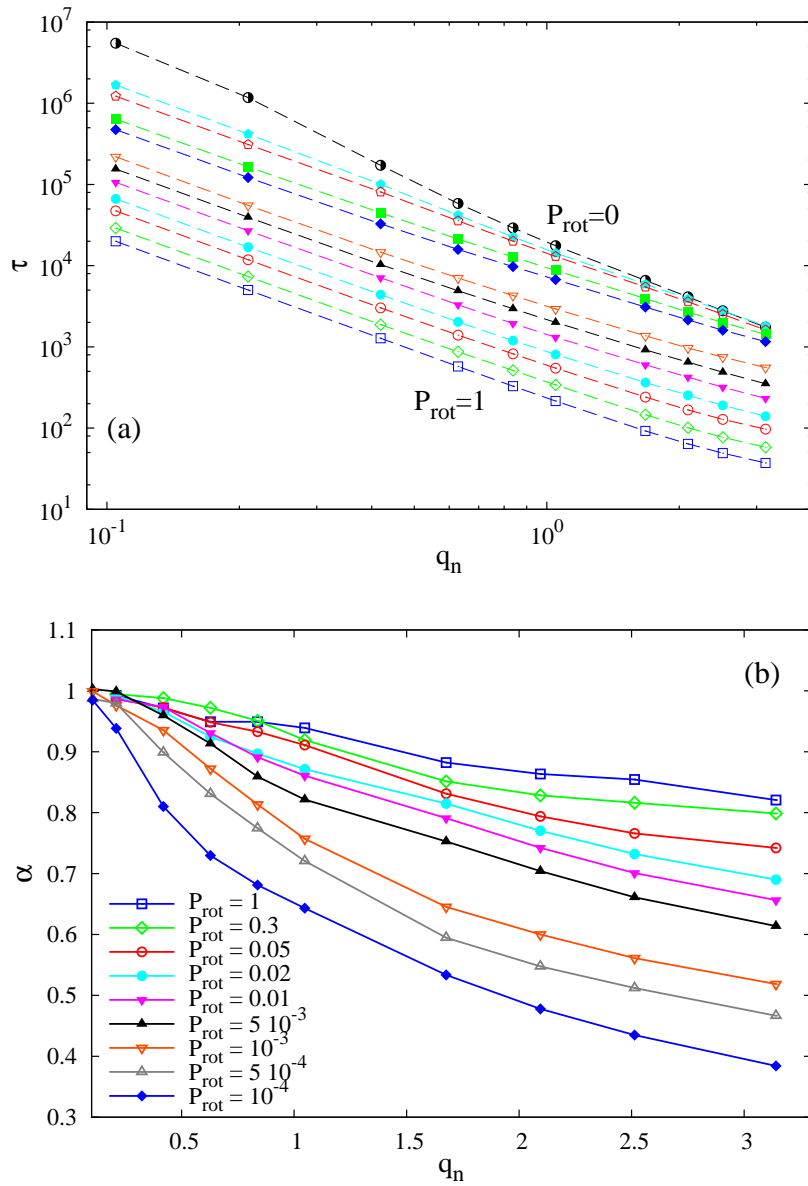


Slika 4.6.1: Vremenska zavisnost SISFa, $F_s(\vec{q}, t)$ za gustinu $\rho_0 = 0.90$ i talasni vektor $q_n = \pi/5$, ($n = 6$). Krive odgovaraju različitim vrednostima verovatnoće rotacije $P_{rot} = 1.0, 0.3, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}, 0$ sa leva na desno. Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

$$F_s(q_n, t) = A \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(q_n)} \right)^{\alpha(q_n)} \right], \quad (4.6.1)$$

gde eksponent $\alpha(q_n)$ zavisi od verovatnoće rotacije P_{rot} . Vreme relaksacije dobijamo iz SISFa na uobičajen način; ono je jednako vremenu τ kada $F_s(\vec{q}, t)$ uzima vrednost $1/e$, $F_s(q_n, \tau) = 1/e$.

Na slici 4.6.2(a) vidimo da vreme relaksacije $\tau(q_n)$ brzo opada sa porastom verovatnoće rotacije P_{rot} . Na slici 4.6.2(b) prikazan je eksponent $\alpha(q_n)$ u funkciji od talasnog vektora q_n za razne vrednosti verovatnoće rotacije P_{rot} . Za dovoljno veliku verovatnoću P_{rot} i mali talasni vektor q_n (što odgovara velikim dužinskim skalama) dobijamo da se relaksaciono vreme $\tau(q_n)$ skalira sa q_n^{-2} , a eksponent $\alpha(q_n) \rightarrow 1$. Dakle, za visoke vrednosti P_{rot} , dimeri vrše normalnu difuziju na velikim dužinskim i vremenskim skalama, pa prema tome za korelacionu funkciju samorasejanja važi $F_s(q_n, t) \propto \exp(-D_s q_n^2 t)$.



Slika 4.6.2: Parametari $\tau(q_n)$ 4.6.2(a), $\alpha(q_n)$ 4.6.2(b), dobijeni iz KWW fita jednačinom (4.6.1), u slučaju kada je dimerima dozvoljeno translaciono i rotaciono kretanje. Na slici 4.6.2(a) je predstavljena zavisnost $\tau(q_n)$ od talasnog vektora q_n za različite verovatnoće rotacije $P_{rot} = 1.0, 0.3, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}, 0$. Na slici 4.6.2(b) imamo zavisnost $\alpha(q_n)$ od talasnog vektora, ali za $P_{rot} \geq 10^{-4}$. Svi prikazani rezultati odgovaraju gustini $\rho_0 = 0.90$.

5 Složeni objekti

5.1 Analiza srednje kvadratnog odstupanja

U poglavlju 4.1, izvršena je analiza k -mera, tačnije srednje kvadratnog odstupanja, u slučaju čisto translatornog kretanja, kao i u slučaju postojanja neke verovatnoće rotacije. Detaljna analiza izvršena je za dimere, objekte koji zauzimaju dva čvora rešetke, kao i za nešto duže objekte, 3-mere i 4-mere, odnosno one objekte koji zauzimaju tri i četiri čvora respektivno. Jedina interakcija koja postoji je geometrijska, odnosno sve vreme zadovoljava se uslov da jedan čvor ne može biti zauzet od strane dva ili više objekata. Kada je verovatnoća rotacije jednaka nuli, odnosno u odsustvu rotacije, k -mer se može kretati samo po pravcu jedne od tri ose trougaone rešetke. U ovakvoj situaciji model može poslužiti kao primer mreže kanala koji se međusobno presecaju i duž kojih se objekti ne mogu mimoilaziti prilikom kretanja (“single-file” difuzija) [18]. Istaknuti primeri ovakvih sistema su MFI strukture tipa ZSM-5 [21, 22].

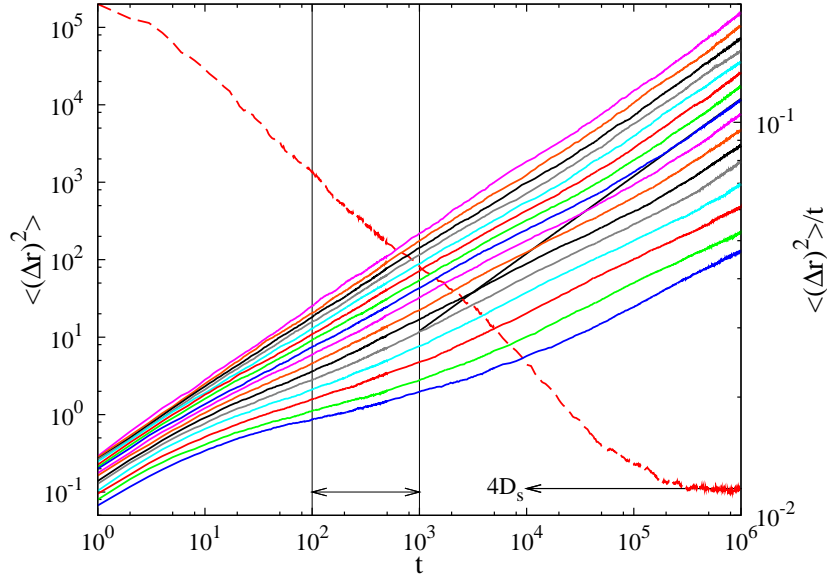
Rezultati su pokazali da za dovoljno visoke gustine, bez obzira na dužinu objekta, možemo razlikovati tri režima, od kojih nam je najinteresantniji drugi, subdifuzivni, između dva difuzivna. Vrednost eksponenta α za srednja vremena je manji od jedinice i opada sa porastom gustine i sa porastom dužine objekata, dok se istovremeno vreme trajanja drugog režima povećava. Za niske gustine, α ima vrednost blizu jedinice i primećuje se odsustvo subdifuzivnog režima.

Ako se objektima omogući da rotiraju sa nekom verovatnoćom, visoke verovatnoće vode u difuzivno ponašanje, dok se subdifuzivni režim uočava za niže verovatnoće rotacije. Ovi rezultati važe i za jako velike gustine $\rho_0 = 0.90$.

Interesantno je bilo dalje analizirati, šta će se desiti, ako se na rešetku deponuju nešto komplikovaniji objekti, odnosno oni koji su dati u tabeli 3.2.1. Rezultati za objekat (A) su već prikazani, dok su za objekat (B) prikazani samo neki. Radi poređenja, u narednim dvema slikama 5.1.1 i 5.1.2, dati su detaljni rezultati za objekte (B) i (C), od kojih oba zauzimaju tri čvora rešetke, ali za razliku od objekta (B) koji je trimer, objekat (C) je “uglast”, odnosno pokriva tri nekolinearna čvora rešetke. Razmatrane gustine za oba objekta su iz intervala $\rho_0 \in [0.100, 0.830]$.

Gustine za koje je prikazan MSD objekta (B) na slici 5.1.1 su $\rho_0 = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80$ i 0.83 .

Na prvi pogled, može se videti da je ponašanje trimera gotov istovetno kao i

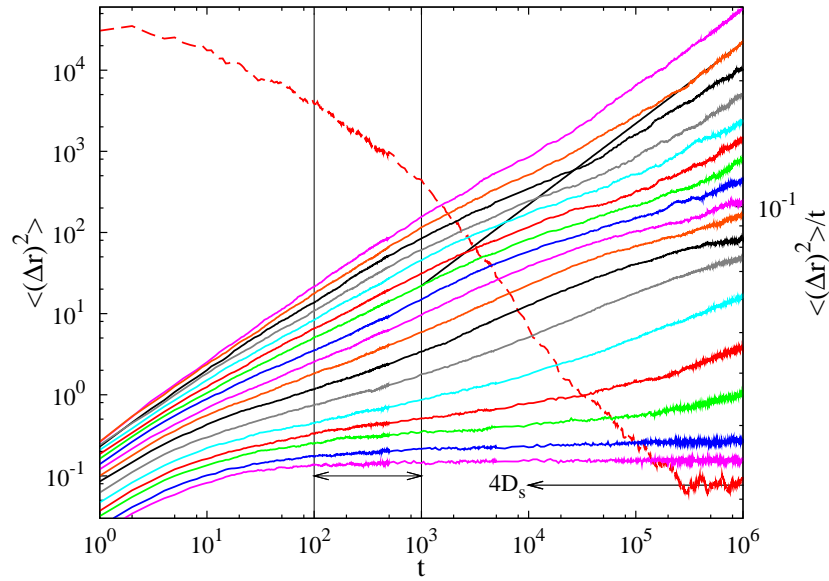


Slika 5.1.1: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucija MSDa, objekta (B) na različitim gustinama ρ_0 . Pune linije označavaju MSD u zavisnosti od vremena t , za gustine $\rho_0 = 0.10 + 0.05n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 14$), 0.83, odozgo na dole, levi koordinatni sistem. Isprekidana linija pripada desnom koordinatnom sistemu i prikazuje vremensku zavisnost MSDa podeljenu sa t za gustinu $\rho_0 = 0.45$. Horizontalna strelica na $4D_s = 0.0117$ predstavlja srednju vrednost $\langle\Delta r^2(t)\rangle/t$, za veliko t . Dodatno, ravna puna linija nagiba 1 prikazana je za gustinu $\rho_0 = 0.45$, što je indikacija difuzivnog ponašanja. U oblasti vremena koja je izdvojena tankim vertikalnim linijama, MSD je moguće fitovati stepenim zakonom, $\langle\Delta r^2(t)\rangle = K_\alpha t^\alpha$.

ponašanje dimera. Dakle, za niske gustine, sistem ostaje sve vreme u stanju obične difuzije. Objekata je malo, pa onda malo i jedni drugima smetaju. Za više gustine ponovo dolazi do pojave srednjeg režima koji je subdifuzivan, da bi posle dovoljno vremena sistem ponovo ušao u stanje obične difuzije. Promena u dužini objekta dovede do toga da eksponenti α budu nešto niži za iste gustine (poredeći objekat (A) i (B)), da sistem sa objektima (B) nešto brže uđe u režim anomalne difuzije i u njemu nešto duže ostane. Na slici 5.1.1 ponovni ulazak u difuzivni režim u istom vremenskom periodu uočen je za nižu gustinu, $\rho_0 = 0.45$, poredeći se sa rezultatima za objekat (A). Istoj gustini odgovara isprekidana linija - $\langle\Delta r^2(t)\rangle/t$ čije je ponašanje isto kao na slici 4.1.1 u poglavlju 4.1 o srednje kvadratnom odstupanju za slučaj k -mera, dakle sa negativnim nagibom za srednja vremena. Negativan nagib implicira subdifuzivni režim,

a konstantno ponašanje koje se uočava za velika vremena, implicira stanje normalne difuzije.

Na slici 5.1.2, prikazan je MSD uglastog objekta (C) za sledeće gustine: $\rho_0 = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.73, 0.75, 0.78$ i 0.80 . Nije imalo smisla ići na veće vrednosti gustina jer jamming za objekat (B) iznosi $\rho_{jam} = 0.8362$, a za (C), $\rho_{jam} = 0.8345$.



Slika 5.1.2: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucija MSDa, objekta (C) na različitim gustinama ρ_0 . Pune linije označavaju MSD u zavisnosti od vremena t , za gustine $\rho_0 = 0.10 + 0.05n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 12$), $0.73, 0.75, 0.78, 0.80$ odozgo na dole, levi koordinantni sistem. Isprekidana linija pripada desnom koordinantnom sistemu i prikazuje vremensku zavisnost MSDa podeljenu sa t za gustinu $\rho_0 = 0.15$.

Horizontalna strelica na $4D_s = 0.0216$ predstavlja srednju vrednost $\langle\Delta r^2(t)\rangle/t$, za veliko t . Dodatno, ravna puna linija nagiba 1 prikazana je za gustinu $\rho_0 = 0.15$, što je indikacija difuzivnog ponašanja. U oblasti vremena koja je izdvojena tankim vertikalnim linijama, MSD je moguće fitovati stepenim zakonom, $\langle\Delta r^2(t)\rangle = K_\alpha t^\alpha$.

Prvi pogled je dovoljan da se uoči da se uglasti objekti ponašaju nešto drugačije nego k -meri. U ovom slučaju, morali smo da odemo na još niže gustine od 0.10 da bismo postigli stanje koje je blisko običnoj difuziji. Na gustini 0.15 možemo da ispratimo ono što smo kod objekta (B) ispratili na $\rho_0 = 0.45$, a za (A) na 0.65, a to su najviše gustine na kojim sistem u našoj simulaciji prolazi kroz sva tri režima. Ekspo-

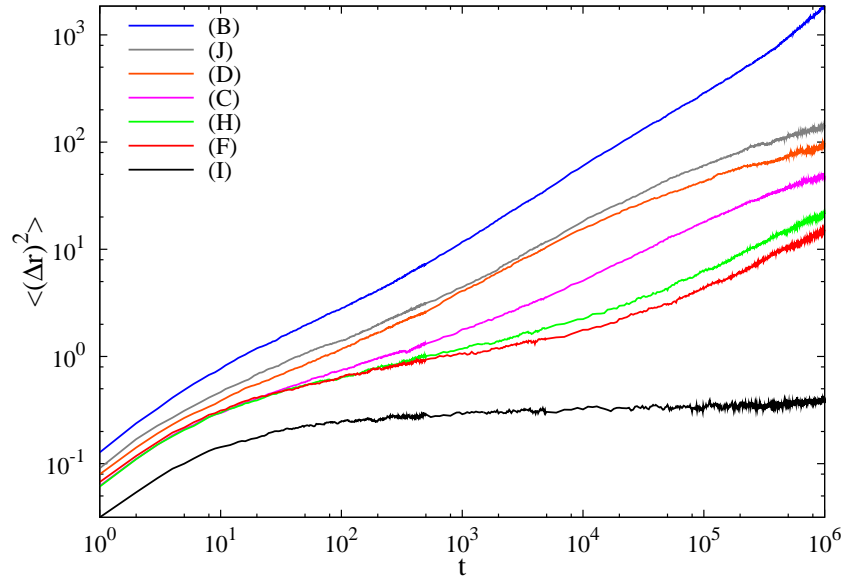
ment α je ponovo određen za isti interval vremena kao i do sad, dakle za $t \in [10^2, 10^3]$. Manji je od jedinice za sve gustine i ne prelazi vrednost 0.90 za objekat (B), a 0.86 za objekat (C), što u oba slučaja odgovara gustini 0.10. Međutim, postoji ključna razlika između ova dva objekta. Za objekat (B), kritična gustina ρ_c na kojoj se odigravaju značajne strukturne promene je aproksimativno jednaka najgušćem pakovanju $\rho_{CPL} \lesssim 1$ na dvodimenzionalnoj trougaonoj rešetki [71, 72, 70]. To bi zapravo značilo da ne postoji kritična gustina manja od najgušćeg pakovanja na kojem bi došlo do “zamrzavanja” sistema. Za objekat (C), ovo ipak ne važi. Do zamrzavanja sistema (strukturne zarobljenosti) dolazi na gustini 0.80 što je značajno manja vrednost od vrednosti jamming gustine, što bi sugerisalo postojanje dinamičkog prelaza.

Analizom trajektorija čestica, ovi rezultati se mogu interpretirati na sledeći način. Na malim vremenskim skalama, porast $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ potiče od njihove difuzije pre nego što počnu da osećaju prisustvo jedni drugih. Na višim skalama čestice su privremeno zarobljene u kavezima koje formiraju njeni susedi i kao posledica svega toga, sudari u okviru kaveza dovode do usporavanja dinamike. Vrednost eksponenta α tada pada ispod jedinice. Za još kasnija vremena, kretanje čestica nije ograničeno na oblast najbližih suseda. Na njihovo kretanje, sa porastom vremenske skale sve manje i manje utiče efekat zarobljavanja, pa α počinje da raste tj. $\alpha \rightarrow 1$.

Na slici 5.1.3 prikazana je vremenska evolucija MSDa na gustini $\rho_0 = 0.65$, ali za različite objekte iz tablice 3.2.1.

Može se odmah primetiti da MSD objekta (B) značajno prevazilazi vrednosti MSDa za ostale objekte za srednja i kasna vremena. Ovo je posledica činjenice da je dinamika objekata koji se pomeraju određena efektima prostornog zauzeća. Ovo se može objasniti na primeru translatorsnog pomeranja objekata (B) i (F).

Prvo primetimo da oba objekta zauzimaju tri čvora rešetke u pravcu koji je određen njihovom sopstvenom osom. Ovi objekti difunduju duž odgovarajućih pravaca (kanala) koje određuje osa objekta. Pri tome ne dolazi do razmene objekata između kanala i ne dolazi do mimoilaženja objekata unutar jednog kanala (drugim rečima zadovoljen je uslov za “single-file” difuziju). Međutim, kretanje objekata duž različitih kanala je korelisano usled njihovog presecanja. Tako, na primer, pojedini čvorovi rešetke duž jednog pravca mogu biti zauzeti objektima koji se kreću duž nekog drugog kanala, tako da striktnu “single-file” difuziju ne treba očekivati. Oblik objekta (F) unosi u njihovo kretanje još jedno bitno ograničenje. Kako jedna njegova tačka nije kolinearna sa pravcem objekta, i kreće se duž susednog (paralelnog) kanala, ona svojim prisustvom bitno suspenduje mogućnost za translatorsni pomeraj objekta (F) u pravcu sopstvene

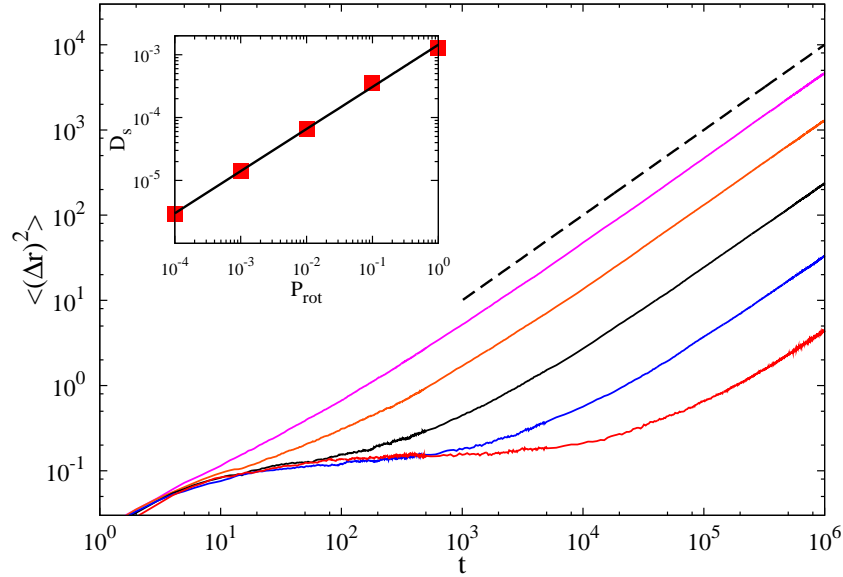


Slika 5.1.3: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucije MSDa, za različite objekte iz tabele 3.2.1, za gustinu $\rho_0 = 0.65$

ose. Znači, možemo očekivati da difuzivnost objekata koji pokrivaju čvorove rešetke van sopstvenog pravca bude znatno redukovana. Zaista, to potvrđuju rezultati prikazani na slici 5.1.3 za MSD raznih objekata iz tabele 3.2.1. Kritična gustina za objekte opisane složenosti je uglavnom znatno ispod njihove gustine zagušenja (jamming). Na primer, vrednosti za kritičnu gustinu objekata (C), (D), (F), and (I) su $\rho_c = 0.80, 0.86, 0.75,$ i $0.66,$ respektivno. Važno je napomenuti da subdifuzija na srednjim vremenima postaje izraženija sa porastom veličine objekta, pri konstantnoj gustini.

Takođe, analizirana je i vremenska evolucija MSDa raznih objekata iz tabele 3.2.1 kada je pored translatorskog kretanja moguća i rotacija sa nekom verovatnoćom, slika 5.1.4.

Verovatnoće rotacije za koje su urađene simulacije su $P_{\text{rot}} = 1.0, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001,$ odozgo na dole. U odsustvu rotacije, što je prikazano na slici 5.1.2, za tako visoke gustine kao što je $0.80,$ za vreme našeg izvođenja simulacije, ne možemo uhvatiti sve režime, tj. tokom $t = 10^6$ sistem ne izlazi iz subdifuzije. Ako se vratimo na sliku 5.1.4 možemo primetiti da za visoke verovatnoće rotacije, recimo kad je $P_{\text{rot}} = 1,$ sistem se sve vreme nalazi u stanju normalne difuzije. Kako se ta verovatnoća smanjuje, dolazi do pojavljivanja platoa, koji postaje sve duži duži. U umetnutoj slici prikazana je zavisnost koeficijenta samodifuzije D_s od verovatnoće rotacije P_{rot} koji očigledno



Slika 5.1.4: Dvostruki logaritamski grafik vremenske evolucije MSDa, objekat (C), za gustinu $\rho_0 = 0.80$ i razne verovatnoće rotacije P_{rot} . Pune linije predstavljaju MSD tokom vremena t za verovatnoće $P_{rot} = 1.0, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001$, odozgo na dole. Isprekidana linija označava kasno difuzivno ponašanje, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4D_s t$. U umetnutom grafiku prikazan je koeficijent samodifuzije D_s dimera u funkciji verovatnoće rotacije P_{rot} . Puna linija predstavlja fit stepenim zakonom, $D_s \propto P_{rot}^{0.67}$.

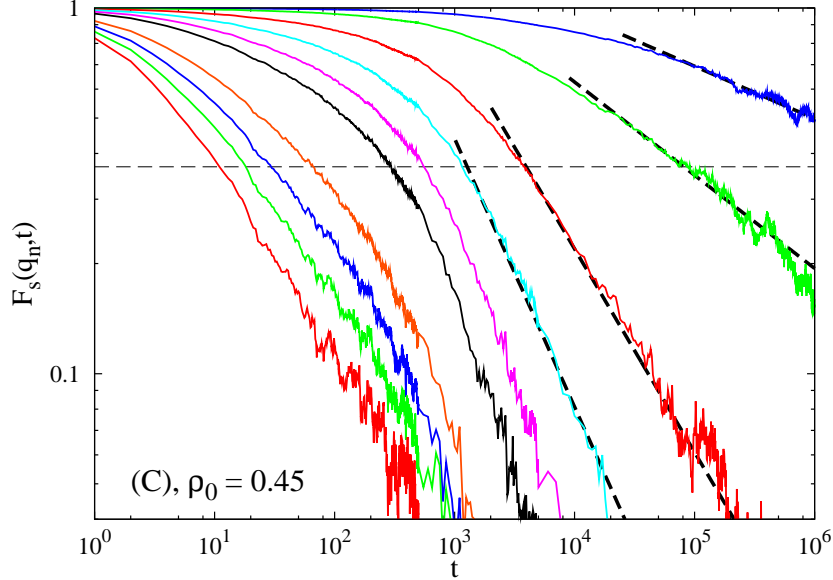
raste sa P_{rot} . Za fiksirane vrednosti P_{rot} , koeficijent samodifuzije algebarski opada sa gustinom ρ_0 sistema, što je u skladu sa rezultatima koji su dobijeni u sličnim modelima [76, 77, 78].

5.2 Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, bez rotacionih stepeni slobode

U poglavljima 4.5 i 4.6, opisana je relaksaciona dinamika k -mera u slučaju čisto translatornog kretanja kao i u slučaju translatornog kretanja sa mogućnošću rotacije. Ovo poglavlje biće posvećeno izračunavanju korelacione funkcije rasejanja za nešto komplikovanije objekte i to onda kada je verovatnoća rotacije $P_{rot} = 0$.

Za početak, na slikama 5.2.1 i 5.2.2, prikazan je SISF, $F_s(\vec{q}, t)$ za objekte (C) i (I) na gustini $\rho_0 = 0.45$, a za različite talasne vektore. Kao i do sada biramo da je talasni

vektor $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 20, 24, 30$.

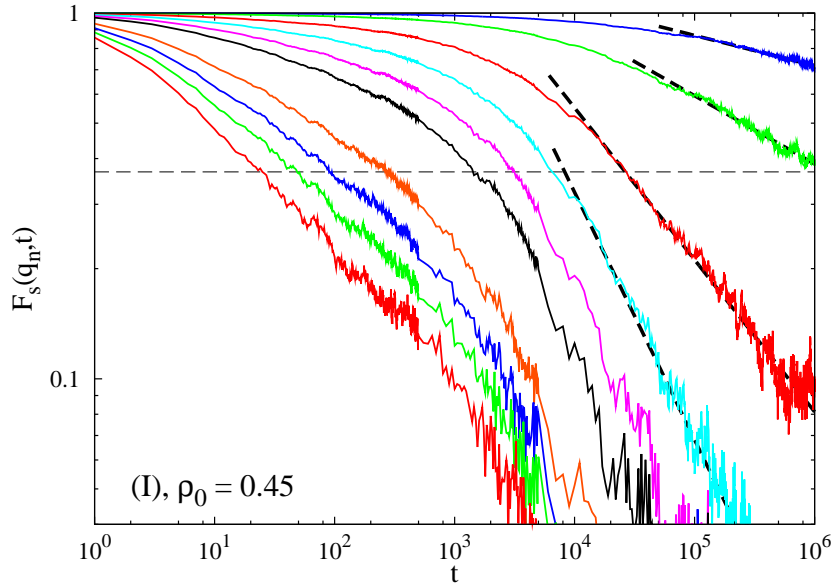


Slika 5.2.1: Vremenska zavisnost $F_s(\vec{q}, t)$ za objekat (C), na $\rho_0 = 0.45$. Krive odgovaraju $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 20, 24, 30$ sa desna na levo. Za $n = 1, 2, 4, 6$ podaci su fitovani stepenim zakonom $\propto t^{-c}$ (isprekidane linije). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

Može se odmah primetiti, da kao i u prethodnim analizama SISFa, korelaciona funkcija samorasejanja $F_s(\vec{q}, t)$ opada sporije što je manji talasni vektor q_n . Ni u ovom slučaju se ne registruje plato koji predviđa teorija spregnutih modova (poglavlje 2.2) i koji bi odvajao α i β režim. Odsustvo platoa se dešava iz potpuno identičnih razloga kao i kod k -mera.

Gustina $\rho_0 = 0.45$ je za objekte (C) i (I), za slučaj trougaone rešetke, blizu perkolacionog praga ρ_p (tabela 3.2.1). Oko te vrednosti gustina, za dovoljno male talasne vektore, ponašanje korelacione funkcije samorasejanja za velika vremena je takvo da se može opisati stepenim zakonom $F_s(\vec{q}, t) \propto t^{-c}$ što je i prikazano na slikama 5.2.1 i 5.2.2. Ovo pravilo sugerše da je relaksacija na skalama dužine koje su reda veličine samog sistema, kontrolisana nastankom (začetkom) perkolacionog klastera [92].

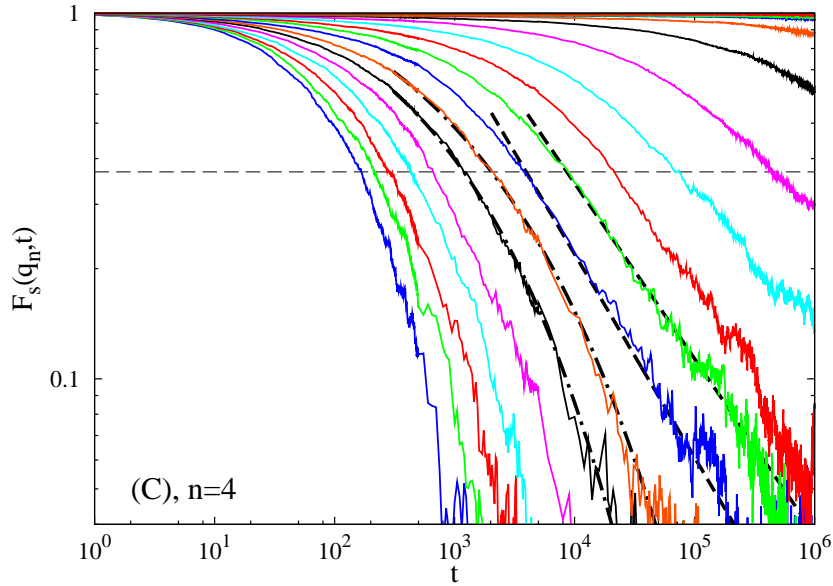
Na slikama 5.2.3 i 5.2.4 biće ponovo prikazan SISF za objekte (C) i (I), ali na različitim gustinama ρ_0 , a za samo jedan talasni vektor, $q_n = 2\pi/15$ ($n = 4$). U slučaju visokih gustina, s obzirom na veoma sporu relaksaciju, i na činjenicu da je vreme naše simulacije ograničeno, može se posmatrati samo jedan deo korelacione



Slika 5.2.2: Vremenska zavisnost $F_s(\vec{q}, t)$ za objekat (I), na $\rho_0 = 0.45$. Krive odgovaraju $\vec{q} = (q_n, 0)$, gde je $q_n = (2\pi/L)n$ i $n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16, 20, 24, 30$ sa desna na levo. Za $n = 1, 2, 4, 6$ podaci su fitovani stepenim zakonom $\propto t^{-c}$ (isprekidane linije). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

funkcije samorasejanja $F_s(\vec{q}, t)$ za male talasne vektore q_n . Analizirajući krive sa slika 5.2.3 i 5.2.4 vidimo da je opadanje SISFa sporije nego eksponencijalno. Kako se gustina ρ_0 približava perkolacionom pragu, $F_s(\vec{q}, t)$ za velika vremena se može fitovati KWW funkcijom. Fitovi ovom funkcijom su na slikama 5.2.3 i 5.2.4 prikazani isprekidanom linijom sa tačkama. Ovakvo ponašanje za velika vremena može da bude u vezi sa raspodelom veličine klastera blizu perkolacionog praga, što dovodi do toga da se relaksacioni procesi odvijaju na različitim dužinskim skalama. Blizu perkolacionog praga, početak opadanja SISFa po stepenom zakonom se primećuje za male talasne vektore, što govori da je relaksacija na dovoljno velikim dužinskim skalama određena formiranjem perkolirajućeg klastera. Ono što bi bilo važno pomenuti je da je ovakvo ponašanje primećeno i u numeričkim simulacijama gelacije na rešetki [95, 96, 97, 89].

Sledeće što će biti analizirano, su parametri KWW fita, odnosno vreme relaksacije τ i njegova zavisnost od talasnog vektora q_n . Vreme relaksacije se očitava kao vreme t za koje $F_s(\vec{q}, t)$ ima vrednost $1/e$. U slučaju najvećih gustina i malih vrednosti talasnog vektora, SISF ne opada do $1/e$ u zadatom vremenu simulacije. Tada se vreme relaksacije $\tau(q_n)$ procenjuje optimizacijom kolapsa krivih na jednu zajedničku krivu.

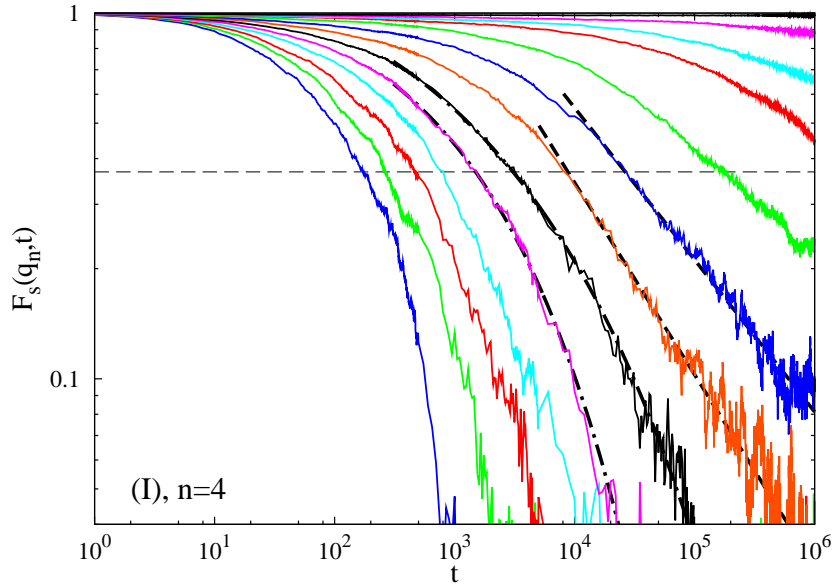


Slika 5.2.3: Vremenska zavisnost $F_s(\vec{q}, t)$ za objekat (C), različite vrednosti gustine ρ_0 i $q_n = 2\pi/15$ ($n = 4$). Gustine (sa leva na desno) su: (a) $\rho_0 = 0.10 + 0.05n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 12$), 0.73, 0.75, 0.76, 0.78. Isprekidane linije sa tačkama predstavljaju KWW fit. Na gustinama koje su blizu perkolacionog praga, podaci su fitovani stepenim zakonom $\propto t^{-c}$ (isprekidane linije). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

Na slici 5.2.5 prikazan je fitujući parametar $\tau(q_n)$ za objekte (B),(C),(D) i (I) u funkciji talasnog vektora u slučaju dve vrednosti gustina $\rho_0 = 0.10$ i $\rho_0 = 0.50$.

Kao što je i očekivano, za dovoljno niske vrednosti gustina ($\rho_0 \lesssim 0.10$) dobijamo da se vreme relaksacije skalira sa q_n^{-2} . Dakle, na niskim gustinama objekti se nalaze u stanju normalne difuzije na velikim dužinskim i vremenskim skalama i prema tome, $F_s(\vec{q}, t) \propto \exp(-D_s q_n^2 t)$. Međutim, veza $q_n^2 \tau(q_n) D_s = 1$ prestaje da važi za više gustine, $\rho_0 \gtrsim 0.10$. Možemo primetiti da različiti objekti daju kvalitativno slično ponašanje vremena relaksacije sa promenom talasnog vektora. Na slici 5.2.6 prikazana je zavisnost vremena relaksacije od talasnog vektora $\tau(q_n)$ za objekat (C) za različite gustine $\rho_0 = 0.10, \dots, 0.65$. Lako se vidi, naročito za velike gustine, da dolazi do velikog odstupanja $\tau(q_n)$ od nagiba -2 . Nagib veći od -2 je znak subdifuzije.

Sledeće što će biti predstavljeno su rezultati analize relaksacionog vremena τ u funkciji gustine ρ_0 . U poglavlju 4.5.1, pokazano je da je za dimere, usporavanje dinamike sa gustinom konzistentno sa skalirajućim zakonom:

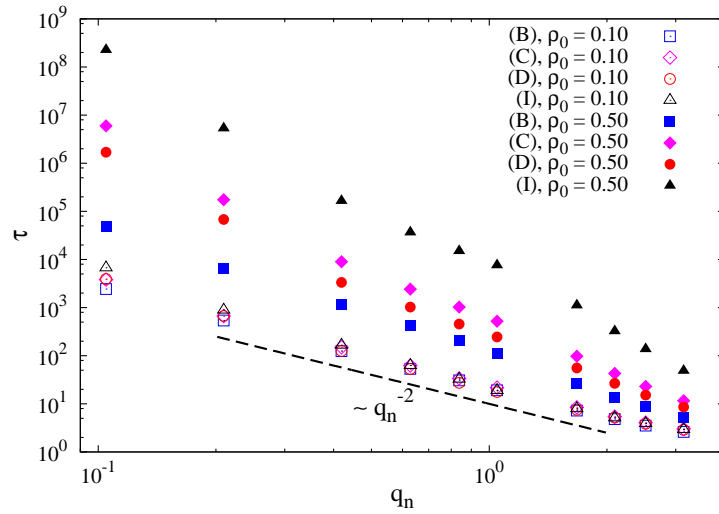


Slika 5.2.4: Vremenska zavisnost $F_s(\vec{q}, t)$ za objekat (I), različite vrednosti gustine ρ_0 i $q_n = 2\pi/15$ ($n = 4$). Gustine (sa leva na desno) su: $\rho_0 = 0.10 + 0.05n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 9$), 0.57, 0.60, 0.65. Isprekidane linije sa tačkama predstavljaju KWW fit. Na gustinama koje su blizu perkolacionog praga, podaci su fitovani stepenim zakonom $\propto t^{-c}$ (isprekidane linije). Horizontalna isprekidana linija odgovara vrednosti $1/e$.

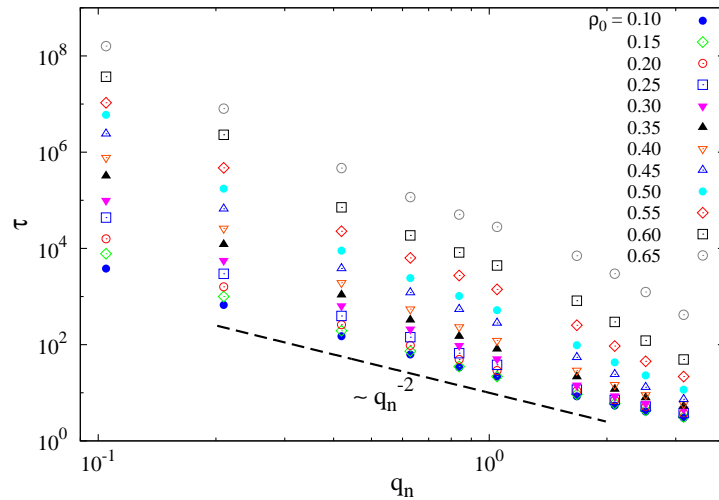
$$\frac{1}{\tau(q_n; \rho_0)} = S(q_n) (\rho_c - \rho_0)^\varkappa. \quad (5.2.1)$$

Ovakva funkcionalna zavisnost relaksacije je takođe primećena i mnogim numeričkim gasnim modelima na rešetkama [76, 23, 94]. U slučaju dimera, naša analiza je predvidela stepenu divergenciju (jednačina (4.5.4)) za vremensku skalu τ koja se dešava na gustinama najgušćeg pakovanja na 2D trougaonoj rešetki, $\rho_c \lesssim 1$ [71, 70], i eksponent \varkappa ostaje skoro konstantan ($\varkappa = 3.34 \pm 0.12$) bez obzira na vrednost talasnog vektora q_n . Ovo bi sugerisalo da ne postoji kritična gustina ispod najgušćeg pakovanja na kojoj se dešava strukturna zarobljenost.

Na slikama 5.2.7 i 5.2.8 prikazana je zavisnost recipročne vrednosti vremena reakcije $1/\tau$ od $\rho_c - \rho_0$ za različite talasne vektore u slučaju 3-mera (B) i uglastog objekta (C).

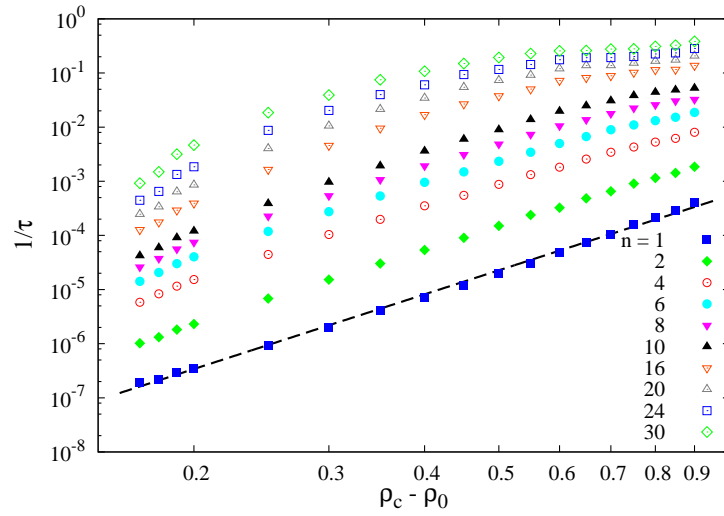


Slika 5.2.5: Dvostruki logaritamski grafik vremena relaksacije $\tau(q_n)$ za objekte (B), (C), (D) i (I) u funkciji talasnog vektora q_n . Rezultati odgovaraju gustinama $\rho_0 = 0.10$ (prazni simboli) i 0.50 (puni simboli). Isprekidana linija ima nagib -2 .

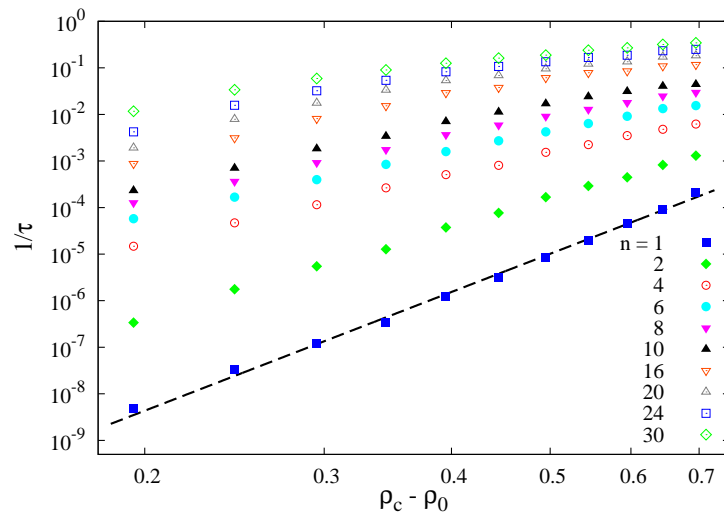


Slika 5.2.6: Vreme relaksacije $\tau(q_n)$ za slučaj objekta (C), u funkciji talasnog vektora q_n . Razmatrane gustine $\rho_0 = 0.10 + 0.05n$, ($n = 0, 1, 2, \dots, 11$). Isprekidana linija je nagiba -2 .

U slučaju 3-mera, slika 5.2.7, $\tau(q_n; \rho_0)$ pokazuje stepenu divergenciju na $\rho_c \lesssim 1$ samo za najmanje vrednosti talasnog vektora q_n . Povećavajući $q_n = (2\pi/L)n$, divergencija



Slika 5.2.7: Inveržno vreme relaksacije $1/\tau$ dobijeno iz SISFa od 3-mera (B), u funkciji $\rho_c - \rho_0$ ($\rho_c = 0.995 \pm 0.03$). Različiti simboli odgovaraju različitim talasnim vektorima, i to $q_n = 30, 24, 20, 16, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ odozgo na dole. Isprekidane linije su fitovi stepenim zakonom, jednačina (5.2.1), za $q_n^{min} = 2\pi/L$, gde je $\varkappa = 4.58 \pm 0.14$.

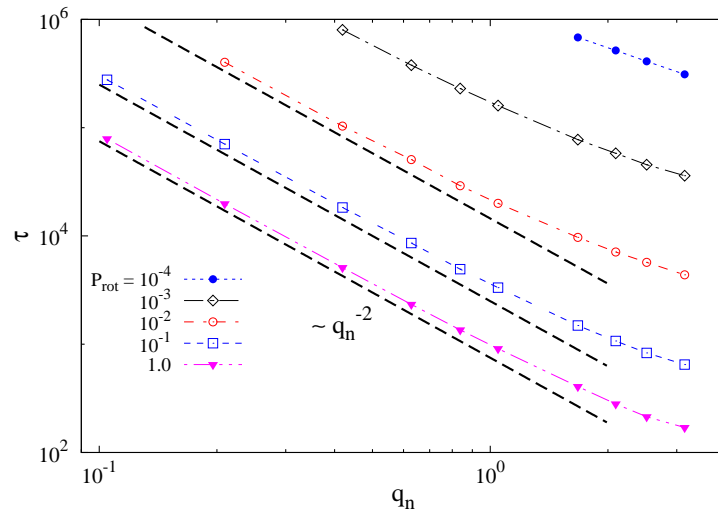


Slika 5.2.8: Inveržno vreme relaksacije $1/\tau$ dobijeno iz SISFa od objekta (C), u funkciji $\rho_c - \rho_0$ ($\rho_c = 0.795 \pm 0.04$). Različiti simboli odgovaraju različitim talasnim vektorima, i to $q_n = 30, 24, 20, 16, 10, 8, 6, 4, 2, 1$ odozgo na dole. Isprekidane linije su fitovi stepenim zakonom, jednačina (5.2.1), za $q_n^{min} = 2\pi/L$, gde je $\varkappa = 8.47 \pm 0.20$.

se ne primećuje na ρ_c što govori da nema strukturnog zarobljavanja na dužinskim skalama koje su manje od dimenzija rešetke L . Kvalitativno se slični rezultati dobijaju za ponašanje relaksacionog vremena τ u slučaju objekta (C) (slika 5.2.8). Međutim, za uglaste objekte (C) u našem modelu postoji dinamički prelaz, odnosno, strukturno zarobljavanje se odigrava na gustini $\rho_c \approx 0.795$ koja je manja od jamming gustine $\rho_{jam} \approx 0.834$. Na sličan način procenili smo i kritične gustine ρ_c za druge objekte. Za (B),(C),(D),(F),(H) i (I) dobili smo $\rho_c = 0.995 \pm 0.03$, 0.795 ± 0.04 , 0.859 ± 0.04 , 0.754 ± 0.04 , 0.762 ± 0.04 i 0.661 ± 0.06 respektivno.

5.3 Analiza korelacione funkcije samorasejanja, translatorno kretanje objekata, sa rotacionim stepenima slobode

Preostalo je još da istražimo ponašanje uglastih objekata, koji zauzimaju čvorove rešetke koji ne leže na jednom pravcu, odnosno korelacionu funkciju samorasejanja u slučaju da pomenuti objekti mogu da rotiraju, tj. kada je $P_{\text{rot}} \neq 0$. Na slici 5.3.1 prikazana je zavisnost relaksacionog vremena τ objekta (C) od talasnog vektora q_n , a za različite verovatnoće rotacije P_{rot} .



Slika 5.3.1: Vreme relaksacije $\tau(q_n)$ za slučaj objekta (C) na gustini $\rho_0 = 0.80$ u funkciji talasnog vektora q_n . Različite krive odgovaraju različitim vrednostima verovatnoće rotacije $P_{\text{rot}} = 10^{-4} - 1$. Isprekidana kriva odgovara nagibu -2 .

Relaksaciono vreme brzo opada sa povećanjem verovatnoće rotacije. Fikijansko ponašanje $\tau \approx q_n^{-2} D_s^{-1}$ je prisutno za skoro sve talasne vektore, a za visoke vrednosti P_{rot} . Kada P_{rot} opada, normalno difuzivno ponašanje je ograničeno na sve manje q_n . Drugi objekti se slično ponašaju [98].

6 Zaključak

U tezi je razvijen i analiziran model 2D gasa na trougaonoj rešetki. Čestice modelnog gasa su objekti raznih oblika i veličina koji su kreirani kao samonepresecajuće šetnje na trougaonoj rešetki. Dinamika sistema je generisana stohastičkim pomeranjem objekata u uslovima konstantne gustine, pri čemu je interakcija između objekata bila potpuno geometrijske prirode. Drugim rečima, u sistemu su bili dozvoljeni pomeraji objekata samo za jednu konstantu rešetke pri čemu ne dolazi do njihovog međusobnog preklapanja. Pomeraji slučajno izabranog objekta mogu biti translacije duž sopstvene ose objekta, ili rotacije kada objekat menja svoju orijentaciju. U odsustvu rotacije, objekat može da se kreće samo duž jednog od tri osnovna pravca koje definiše trougaona rešetka. U tom slučaju, modelovan je proces difuzije u ukrštenim kvazi-1D sistemima (single file diffusion (SFD)).

Analizirani su razni aspekti dinamike modelnog gasa, sa posebnim naglaskom na uticaj oblika i veličine čestica na perkolaciona i transportna svojstva sistema. Izučavanjem srednjeg kvadratnog odstupanja, došlo se do zaključka da ukidanje rotacionih stepeni slobode dovodi do subdifuzivnog ponašanja gasa u vremenima koja su između inicijalnog balističkog režima transporta i režima normalne difuzije na velikim vremenima. Razlog za pojavu subdifuzije je zarobljavanje objekata unutar tzv. kaveza, koji su dinamičke strukture formirane od okolnih čestica. Dobijeni rezultati pokazuju da međusobne korelacije u kretanju k -mera koje potiču od presecanja pravaca duž kojih se k -meri kreću u odsustvu rotacije, znatno menjaju proces kvazi-1D difuzije (SFD). Tačnije, karakter difuzije unutar mreže kanala znatno odstupa od režima SFD. Takođe, utvrđeno je da postoje značajne razlike u ponašanju k -mera i složenijih objekata koji su prikazani u tabeli 3.2.1. U slučaju linijskih segmenata, ne postoji kritična vrednost gustine manja od vrednosti najgušćeg pakovanja na kojoj se odigrava strukturno zarobljavanje. Međutim za složenije objekte koji zauzimaju čvorove koji ne leže na samo jednoj osi rešetke, dolazi do redukovanja mobilnosti. To za posledicu ima pojavu strukturne zarobljenosti na gustinama koje su manje od gustine najgušćeg pakovanja.

Na primeru k -mera detaljno je analizirana van Hoveova korelaciona funkcija $G_s(r, t)$. Pokazano je da postoji veliko odstupanje van Hoveove funkcije od Gaussove raspodele, naročito za sisteme velikih gustina. Dobijeno je da KWW funkcija (jednačina (2.2.10)) dobro opisuje ponašanje van Hoveove korelacione funkcije za srednja vremena, tj. tokom subdifuzivnog režima. Kako se eksponent β iz jednačine (2.2.10) nalazi u in-

tervalu (1,2) za sve gustine, prostorna zavisnost KWW tipa, korektno opisuje van Hoveove funkcije $G_s(r, t)$ duž cele vremensku skale - od inicijalnog eksponencijalnog oblika ($\beta = 1$), do Gaussovske zavisnosti za velika vremena ($\beta = 2$).

7 Prilog

7.1 Slučajni brojevi

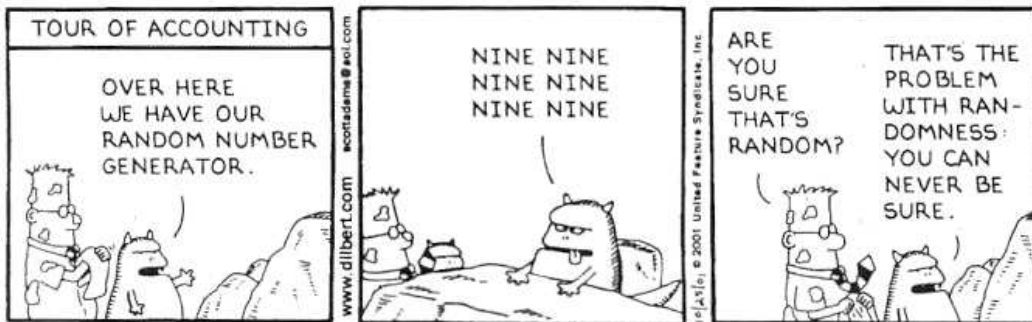
Slučajni brojevi nalaze mesto u ogromnom broju različitih primena koje su se u poslednjih pedeset godina uvećale brzim razvojem kompjuterske nauke i elektronskih komunikacionih mreža. Slučajni brojevi su suštinski neophodni pri modelovanju kompleksnih sistema, a jedan od primera su upravo Monte Karlo simulacije.

Prvo treba postaviti pitanje šta je uopšte slučajan broj? Iako na prvi pogled izgleda da ga je lako definisati, u praksi je to zapravo vrlo težak zadatak.

Slučajan broj je broj generisan iz nekog procesa, tako da je rezultat u potpunosti nepredvidiv i koji se ne može subsekvencijalno pouzdano reprodukovati. Ova definicija je dobra ako postoji random generator koji ispunjava ovaj zadatak. Međutim, ako bi se nekome isporučio neki broj, nemoguće je utvrditi da li je broj zaista nastao generisanjem random generatora ili ne. Da bi se ispitala randomizovanost, apsolutno je neophodno analizirati niz brojeva koji je nastao iz random generatora i kojem dati broj pripada.

Prilično je jednostavno definisati da li je neki niz beskonačne dužine slučajan ili ne. Beskonačan niz je slučajan ako je količina informacija koju sadrži takođe beskonačna u smislu Shannonove informacione teorije. Drugim rečima, kompjuterskom programu, koji je konačan, mora biti nemoguće da proizvede ovaj niz. Beskonačni niz sadrži sve moguće konačne nizove što sledi iz same definicije beskonačnosti. Međutim, ova definicija slučajnosti nije nešto naročito korisna s obzirom da u praksi nije moguće proizvesti beskonačne nizove.

U slučaju nizova konačne dužine, formalno je nemoguće utvrditi da li je slučajan ili ne. Moguće je jedino proveriti da li taj niz poseduje statističke osobine slučajne sekvence, kao što je npr uslov da svi članovi niza budu jednako verovatni, mada i taj zadatak nije lak.



Da bi bilo moguće nositi se sa ovom teškoćom, nastale su tzv “praktične” definicije. Po Knuthu [99], niz slučajnih brojeva je niz nezavisnih brojeva sa određenom distribucijom i određenom verovatnoćom da bude u nekom opsegu. Za Schneiera [100], to je niz koji ima iste statističke osobine kao i random bitovi, nepredvidivi su i nemogući za reprodukovanje. Koncept koji je prisutan u obe definicije je taj da brojevi ne smeju biti korelisani. Znanje o jednom članu niza nikako ne sme pomoći da se predvidi neki drugi.

7.1.1 Generisanje slučajnih brojeva

Postoje dve osnovne klase random generatora:

1. softverski ili pseudo random number generatori (PRNG)
2. fizički ili pravi (true) random number generator (TRNG)

1. Softverski random generatori, PNRG

Kompjuteri su deterministički sistemi. Ako mu se daju određeni ulazni podaci, izlazni će uvek biti isti. Zbog ove fundamentalne osobine, programu je nemoguće da proizvede niz slučajnih brojeva. Sekvence slučajnih brojeva mogu imati neke osobine randomizovanosti i tako mogu proći testove koji ispituju slučajnost, ali njih je uvek moguće reprodukovati. Zbog toga se ovaj tip generatora naziva još i pseudo random number generator.

PRNG sadrži u sebi algoritam u kome se neka inicijalna vrednost, tzv. seme, menja tokom iteracije i tako formira niz pseudo slučajnih brojeva. Najčešći je tzv. linearno kongruentni metod koji generiše niz celih brojeva $I_1, I_2, I_3\dots$ iz rekurentne formule sa semenom I_0 :

$$I_{j+1} = aI_j + c \quad (7.1.1)$$

gde su a i c pozitivni i celi brojevi. Iako se pažljivim izborom a i c može postići da ovako generisani brojevi imaju veliki period m , činjenica je da su uvek periodični i to se ne može izbeći. Ako je u praksi $m - 1$ brojeva dovoljno, ovakav tip generatora može biti dovoljno dobar kandidat.

Jedna od osobina PRNGa je da onog trenutka kada nam postane poznat jedan član niza, svi ostali članovi, i oni koji prethode i oni koji slede, mogu se odrediti. Međutim, niz koji generiše je takav da zadovoljava mnoge statističke osobine niza slučajnih brojeva, prema tome prolazi većinu testova. Takođe, vrlo je bitan pravilan izbor semena. Ono što bi bilo najbolje da i seme bude slučajan broj, koje se menja i da njegova vrednost bude neka sistemska informacija, vreme računara, interval između kucanja u tastaturu, ili neka kombinacija ovih vrednosti.

Uprkos činjenici da PRNG ne proizvode prave slučajne brojeve, nego samo one koji tako deluju, ovaj generator ipak ima neke prednosti. Prvo, potpuno su besplatni i mogu se vrlo jednostavno implementirati u softver. Drugo, jedna od njegovih ključnih mana, a to je da se u bilo kom trenutku taj isti niz može ponovo reprodukovati, može zapravo biti i prednost. I treće, efikasni su, za minimalno vreme mogu proizvesti ogroman niz “slučajnih” brojeva.

2. Fizički random generatori, TNRG

Fizički random generatori koriste neki fizički proces kao izvor slučajnosti. Ovaj izvor može biti baziran na procesu koji je opisan klasičnom ili kvantnom fizikom.

Klasični

Makroskopski procesi opisani klasičnom fizikom mogu se koristiti pri generisanju slučajnih brojeva. Najpoznatiji primer je bacanje novčića. Međutim veoma je važno

biti sve vreme svestan da je klasična fizika fundamentalno deterministička. Kada bismo precizno znali masu novčića, početni položaj, sile koje deluju na njega, brzinu vetra i sve ostale relevantne parametre, u principu bi bilo moguće da se precizno predivi na koju će stranu pasti. U praksi to ipak nije moguće. Bacanje novčića je haotičan proces. Haos je tip ponašanja koji je primećen u sistemima čija evolucija pokazuje izuzetnu osetljivost u odnosu na početne uslove.

Bacanje novčića, iako zadovoljava nepredvidivost, vrlo je nepraktičan generator. U tom smislu, bolji je npr električni šum u otporniku Zener diode. Formalno, evolucija ovih generatora nije slučajna nego samo veoma kompleksna.

Iako bi ovi nizovi prošli većinu testova, teški su za modelovanje. To znači da je nemoguće utvrditi da li tokom formiranja brojeva generator dobro radi. Takođe, vrlo je teško utvrditi da li je sistem, čak i vrlo suptilno, počeo da interaguje sa okolinom.

Quantis - kvantni random number generator

Suprotno klasičnoj fizici, kvantna fizika je fundamentalno slučajna. Kvantni proces se uzima kao izvor slučajnosti. Formalno, kvantni slučajni brojevi su jedini pravi slučajni brojevi. Ove generatore je jednostavno modelovati i njegovo funkcionisanje se može posmatrati i utvrditi da li radi kako bi trebalo.

Do skoro je jedini kvantni generator slučajnih brojeva bio radioaktivni raspad nekog elementa. Iako proizvode brojeve izuzetnog kvaliteta, glomazni su, a i nije baš najzdravije baviti se njima.

2001. godine napravljen je prvi komercijalni kvantni random generator [Quantis²](#) koji koristi optičke kvantne procese kao izvor slučajnosti. Quantis je kompaktan, jeftin i lak za korišćenje. Ne pokazuje nikakve korelacije i prolazi sve statističke testove.

Monte Karlo simulacije, čiji je kod dat u prilogu [7.2](#), napisane su u programskom jeziku C. Za seed random generatora uzima se trenutno vreme - vreme računara, inače bi rezultati svih simulacija za iste uslove uvek bili isti. Naravno, u tom smislu mora se voditi računa da se simulacije koje se paralelno puštaju na multiprocesorskim mašinama, ne pokreću u istom trenutku.

Korišćen je jedan tip linearno kongruentnog metoda:

²<http://www.idquantique.com/component/content/article/9.html>

```
p=(int) (k * (rand() / (RAND_MAX + 1.0)));
```

koji kao rezultat daje cele pozitivne brojeve iz intervala $[0, k]$ i čime se koriste bitovi većeg reda. U formuli se koristi i system-supplied funkcija *rand()* koja je i sama najčešće linearno kongruentna. S obzirom da nije preporučljivo koristiti samo *rand()* za generisanje slučajnih brojeva, jer se smatra ni blizu pouzdanim generatorom, ono što je primenjeno je linearno kongruentni metod nad linearno kongruentnim metodom čija je svrha dodatno mešanje “slučajnih“ brojeva.

Random generator se u ovom kodu koristi pri biranju koordinata čvorova na rešetki, orijentacije objekata pre njihovog smeštanja, orijentacije pri rotaciji, i pri biranju oblika objekata, ako se simuliraju smeše. Dakle, reč je o generatoru celih brojeva.

7.2 Kod numeričke simulacije

```

/*****
/* Slučaj simulacije difuzije objekta (J), gustina 0.65, translatorno */
/* + rotaciono kretanje. Verovatnoca translacije 1, verovatnoca rotacije */
/* 0.01. */
*****/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>
#include <string.h>

#define MAX 60
#define GG 100
#define GRANICA 0.65000 // gustina na kojoj se prekida adsorpcija
#define MAXMAX MAX*MAX // dimenzija matrice
#define MAXMAXf 3600.0
#define BROJ_OBJEKATA 900
#define DUZNIZ 3600000L
#define VREME 1600
#define VEROVATNOCA 100
#define VEROVATNOCA1 10000

unsigned int RAZMAK_UPIS = 3600L;
unsigned long mm = OL,MM;

time_t ts;
unsigned seed;

int brojobjekata = 0;

float max2 = (float)(MAX*MAX);

int pa = 100; // verovatnoca za adsorpciju
```

```

int pdes = 0; // desorpciju
int pdif = 100; // difuziju
int prot = 1; // rotaciju

float br_prol = 20.0; // broj prolaza
int br_pr = 0;

float sred_vr;
float vreme;
FILE *fppx,*fppy,*fppz,*fppk;
struct objekt // koordinate objekata
{
int koordinatax;
int koordinatay;
};
struct anyform
{
int gl[20];
int duz;
/* OBLICI OBJEKATA, trougaona resetka, moguci pravci 0,1,2,3,4,5, maksimalne
duzine 20; */
}

Forms[15] = {
{0,1,2,0,0,0,4,4,2,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,1,1,1,2,2,2,1,1,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,2,0,2,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},

```

```

{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0},
{0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0}};

/*****/
/*      2   1      */
/*      \ /      */
/*      3---\/_---0      */
/*      /\      */
/*      / \      */
/*      4   5      */
/*****/

unsigned int busy = 0; // broj zauzetih cvorova

unsigned int i, j, iii, jjj;
int rand1;
int p, p1, p2, p3; // pomocne promenljive za verovatnoce

unsigned long nn = 0;
float msd[VREME][21];
int pop[2700];
float totpop[2700];
float lnpop[1200];
unsigned int t[MAX][MAX]; // definicija matrice
int MaxForms, CurrForm; /* MaxForms broj oblika, trenutni indeks oblika;
CurrForm index strukture 0-14 kako je definisano */

float furijex[VREME+1][BROJ_OBJEKATA];
float furijey[VREME+1][BROJ_OBJEKATA];
float pravci[VREME+1][BROJ_OBJEKATA];
float koordinate[BROJ_OBJEKATA][2];

void glistica(int i,int j, int color); // smesta objekat
void rotate2(int a,int b,int c); /* slucajno bira pravac i rotira u tom
pravcu u spisku Forms */

```

```

int skloni(); // glavna f-ja za desorpciju
int smesti(); // glavna f-ja za adsorpciju
int pomeri(int *prolaz); // glavna f-ja za difuziju
int rotiraj(); // glavna f-ja za rotaciju
int skloni2();
int smesti2(int i, int j, int orjentacija);
int upisi_pravce(int ppp);

int mrandom(int k); // generator slucajnih brojeva

int upisi();
float rastojanje(int xx0,int yy0, int xx1, int yy1);
int pronadji_indeks(int iiii,int jjjj);
void identifikuj_objekte();
int pppp(int *ii,int *jj, int k);
int prebroj();
void dodaj(int *gr);
float sisf(int nxi, int nx0, int nyi, int ny0, int koordinata);
float pocetni_polozeni(int nx0, int ny0, int koordinata);

int ima_mesta();
int ima_mesta_difuz();
void set_busy(unsigned int x,unsigned int y);
void set_free(unsigned int x,unsigned int y);
void set_home(unsigned int xx,unsigned int yy,unsigned int x,
unsigned int y,unsigned int dir);
void my_home(unsigned int *xx,unsigned int *yy,unsigned int x,
unsigned int y);
int GetThisCurrentForm(unsigned int ii, unsigned int jj);
int GetThisDirection(unsigned int ii, unsigned int jj);
int is_head(unsigned int x,unsigned int y); /

int ppp(int *ii, int *jj, int k);
int is_busy(unsigned int,unsigned int);
void ClearTable();

```

```

struct objekt nizobjektaut0[BROJ_OBJEKATA];
struct objekt nizobjektauti[BROJ_OBJEKATA];
struct objekt mnizobjektauti[BROJ_OBJEKATA];

int br = 0; //float pom;

void provera(int test, char poruka[])
{
    if (!test) {
        printf("%s\n", poruka);
    }
}

main()
{

int l, tt, ss, sss;
int pp = 1;
int br = 1;
unsigned long trenutak, razlika;
int brojac;
float vremena[VREME+1];

//izlazni fajlovi
char s1[20]="J001furijex";
char s2[20]="J001furijex";
char s3[20]="J001furijey";
char s4[20]="J001furijey";
char s5[20]="J001_pravac";
char s6[20]="J001_pravac";
char s7[20]="J001koordin";
char s8[20]="J001koordin";

char pom[7];
char s[20][7]={"01.dat", "02.dat", "03.dat", "04.dat", "05.dat", "06.dat",
"07.dat", "08.dat", "09.dat", "10.dat", "11.dat", "12.dat", "13.dat", "14.dat",
"15.dat", "16.dat", "17.dat", "18.dat", "19.dat", "20.dat"};

```



```

float gustina;

for(i=0; i<=500; i++) vremena[i]=i;
for(i=501; i<=590; i++) vremena[i]=500.0+(i-500)*50;
for(i=591; i<=VREME; i++) vremena[i]=5000.0+(i-590)*1000;

for(i = 0; i<=VREME; i++)
{
    furijex[i][0]=vremena[i];
    furijey[i][0]=vremena[i];
    pravci[i][0]=vremena[i];
}

for(i=0; i<1000; i++) totpop[i] = 0.0;
lnpop[i] = 0.0;

for(iii = 0; iii < (int)br_prol; iii++)
{
    seed = (unsigned) time(&ts);
    srand(seed);

    for ( tt=0; tt<7; tt++)
    {
        pom[tt]=s[iii][tt];
        pom[7]="\0";
    }

    printf("\n%s\n",strcat(s1,pom));
    sa brojem prolaza.dat */
    printf("\n%s\n",strcat(s3,pom));
    printf("\n%s\n",strcat(s5,pom));
    printf("\n%s\n\n",strcat(s7,pom));

    fppx=fopen(s1,"wb");
    fppy=fopen(s3,"wb");
    fppz=fopen(s5,"wb");

```

```

fppk=fopen(s7,"wb");

if(fppx == NULL) exit(1);
if(fppy == NULL) exit(1);
if(fppz == NULL) exit(1);
if(fppk == NULL) exit(1);

busy = 0; nn = 0; mm = 0;
ClearTable();
brojobjekata=0;

Forms[0].duz = 3;
CurrForm = 0; // Za smese CurrForm=mrandom(broj oblika)
while(1)
{

    /* BIRA SE OPERACIJA PREMA VEROVATNOCI DOGADJANJA */
    p=mrandom(100);
    if(p<pa)
    {

        smesti();

        if ((float)prebroj(>GRANICA*(float)max2-1)
        {
            gustina=(float)prebroj()/MAXMAXf;
            pdif=VEROVATNOCA;
            pa=0;
            identifikuj_objekte();
            for(brojac = 0; brojac < brojobjekata; brojac++)
            fprintf(fppk,"%d %d\n",
            nizobjektaut0[brojac].koordinatax,
            nizobjektaut0[brojac].koordinatay);
            razlika=nn;
        }
    }
}

```

```

trenutak=nn-razlika;
if(((float)trenutak==vremena[pp-1]*MAXMAXf)&&(pa==0))
{
    for(br = 1; br <= brojobjekata+1; br++)
    {
        furijex[pp-1][br]=
        sisf(nizobjektauti[br-1].koordinatax,
        nizobjektaut0[br-1].koordinatax,
        nizobjektauti[br-1].koordinatay,
        nizobjektaut0[br-1].koordinatay,0);
        furijey[pp-1][br]=
        sisf(nizobjektauti[br-1].koordinatax,
        nizobjektaut0[br-1].koordinatax,
        nizobjektauti[br-1].koordinatay,
        nizobjektaut0[br-1].koordinatay,1);
        pravci[pp-1][br]=
        GetThisDirection(mnizobjektauti[br-1].koordinatax,
        mnizobjektauti[br-1].koordinatay);
    }
    printf("%d\n",pp);
    pp++;
}

p1=mrandom(VEROVATNOCA);
if(p1<pdes)
{
    skloni();
}
p2=mrandom(VEROVATNOCA);

if(p2<pdif)
{
    pomeri(&iii);
}

p3=mrandom(VEROVATNOCA1);
if(p3<prot)

```

```

        {
            rotiraj();
        }

        if(pp - 1 > VREME) {MM = mm; pp=1; break;}
        // uslov prekida jedne simulacije
    }

for (ss = 0; ss <= VREME; ss++)
{
    for (sss = 0; sss <= brojobjekata; sss++)
    {
        fprintf(fppx,"%3.5f ",furijex[ss][sss]);
        fprintf(fppy,"%3.5f ",furijey[ss][sss]);
        fprintf(fppz,"%d ",(int)pravci[ss][sss]);
    }
    fprintf(fppx,"\n");
    fprintf(fppy,"\n");
    fprintf(fppz,"\n");
}

for (ss=0; ss<12; ss++)
    {
        s1[ss]=s2[ss];
        s3[ss]=s4[ss];
        s5[ss]=s6[ss];
        s7[ss]=s8[ss];
    }

    pa=VEROVATNOCA; pdif=VEROVATNOCA;
    br_pr++;
    printf("Uradio sam za prolaz %d\n", br_pr);

} /* kraj iii, glavne petlje */

i = 0; vreme = 0.0;

```

```

for (l = 900; l < 1000; l++)
    {
        sred_vr = sred_vr + totpop[l]/100;
    }
for(i = 0; i < 40; i++) printf("%8.4f\n",totpop[i]);

printf("%3.7f\n", sred_vr);
puts("Ispisao sam");
printf("\nBROJ OBJEKATA JE %d\n", brojobjekata);

}

/* DEKLARACIJA F-JA */
int smesti()
{
    unsigned int l, ll, gg = 1;

    i = mrandom(MAX);
    j = mrandom(MAX);

    if(nn%(RAZMAK_UPIS*gg) == 0)
    {
        pop[mm] = busy;
        totpop[mm] += (float)busy/max2/br_prol;
        mm++;
    }
    nn++;
    if(is_busy(i, j) == 1) return(0);
    rotate2(CurrForm,1,0);
    ll = 1;
    for(l = 0; l < ll; l++)
    {
        if(ima_mesta())
        {
            glistica(i,j,1);
        }
    }
}

```

```

        return(1);
    }
}
return 0;
}
int skloni()
{
unsigned int ii, jj, l, ll;

i = mrandom(MAX);
j = mrandom(MAX);

if(is_busy(i, j) == 0) return(0);

ll = 1;
for(l = 0; l < ll; l++)
{
    if(is_busy(i,j))
    {
        if(is_head(i,j) == 0)
            return 0;
        my_home(&ii,&jj,i,j);
        CurrForm = GetThisCurrentForm(ii,jj);

        rotate2(CurrForm,0,GetThisDirection(ii,jj));
        if(t[ii][jj] == 0)
            i=i;
        glistica(ii,jj,0);
        return(1);
    }
}
return 0;
}

int pomeri(int *prolaz)
{
unsigned int ii, jj, l, ll, indeks, gg = 1;

```

```

i = mrandom(MAX);
j = mrandom(MAX);

if(is_busy(i, j) == 0)
{

    if(mm>500) gg=GG;
    if (nn%(RAZMAK_UPIS*gg)==0)
    {

        mm++;nn++;
    }
    else {nn++;return(0); }
    return(0);
}
if(is_head(i,j) == 0)
{
    if(mm>500) gg=GG;
    if (nn%(RAZMAK_UPIS*gg)==0)
    {

        mm++;nn++;
    }
    else {nn++;return (0);}
    return (0);
}
CurrForm = GetThisCurrentForm(i,j);

#ifdef PROVERA
    provera((CurrForm==0), "Promasen oblik, nije 0\n");
#endif

rotate2(CurrForm,0,GetThisDirection(i,j));

ll = 1;

```

```

for(l = 0; l < ll; l++)
{
    ii = i; jj = j;
    if(ima_mesta_difuz()) /
    {
        ppp((int *)&i, (int *)&j, (int)rand1);
        if(t[ii][jj] == 0) {i=i; printf("dosao je gde ne sme\n");}
        glistica(ii,jj,0);
        glistica(i,j,1);
#ifdef PROVERA
        provera((i!=ii||j!=jj), "Nema setnje\n");
#endif

        if(mm>500) gg=GG;

        if (pa==0)
        {
            indeks=pronadji_indeks(ii,jj);
            pppp(&nizobjektauti[indeks].koordinatax,
                &nizobjektauti[indeks].koordinatay, (int)rand1);
            mnizobjektauti[indeks].koordinatax=i;
            mnizobjektauti[indeks].koordinatay=j;
            if (nn%(RAZMAK_UPIS*gg)==0)
            {
                mm++;nn++;
            }
            else nn++;
        }
        return(1);
    }
else
{
    if(mm>500) gg=GG;

    if (nn%(RAZMAK_UPIS*gg)==0)
    {
        mm++; nn++;
    }
}
}

```



```

        }
        else {nn++;return(0);}
        return(0);
    }
}

    return 0;
}
void glistica(int i,int j, int color)
{
int ii,jj,k;
    ii = i; jj = j;

    if(color == 1)
    {
        busy++;
        set_busy(ii,jj);
        set_home(ii, jj, i, j, Forms[CurrForm].gl[0]);
    }
    else
    {
        busy--;
        set_free(ii,jj);
    }
    for(k=0; k<Forms[CurrForm].duz;k++)
    {
        ppp(&ii,&jj,Forms[CurrForm].gl[k]);

        if(color == 1)
        {
            busy++;
            set_busy(ii, jj);
            set_home(ii, jj, i, j, Forms[CurrForm].gl[0]);
        }
        else
        {

```

```

        busy--;
        set_free(ii,jj);
    }
}
}

```

```

int ima_mesta()
{
int k,ii,jj;
    ii = i; jj = j;
    if(is_busy(ii, jj) == 1) return 0;
    for(k=0; k<Forms[CurrForm].duz;k++)
    {

        if(ppp(&ii,&jj,Forms[CurrForm].gl[k]) == 1) return 0;
    }

    return 1;
}

```

```

int ima_mesta_difuz()
{
int k,ii,jj,i1,j1,ix,jy,i2,j2,a;

    ii = i; jj = j;
    my_home((unsigned int *)&i1,(unsigned int *)&j1,i,j);
    rand1 = mrandom(6);

    if (rand1==GetThisDirection(ii,jj) || (rand1+3)%6==GetThisDirection(ii,jj))
    a=1;
    else return (0);

    ppp(&ii,&jj,(unsigned int)rand1);

    if(is_busy(ii, jj) == 1)
    {

```

```

    my_home((unsigned int *)&i2,(unsigned int *)&j2,ii,jj);
    if(i1 != i2 || j1 != j2)
        return 0;
}
for(k=0; k<Forms[CurrForm].duz;k++)
{
    if(ppp((int *)&ii,(int *)&jj,Forms[CurrForm].gl[k]) == 1)
    {
        my_home((unsigned int *)&ix,(unsigned int *)&jy,ii,jj);
        if(ix != i1 || jy != j1)
            return 0;
    }
}
return 1;
}

/*****
/* Okrece trenutno aktivni oblik na zeljeni smer. */
/* ako je color = 1, okrece se za random(6), a ako je*/
/* nula, okrece se tako da zauzme smer dir */
*****/
void rotate2(int CrF,int color, int dir)
{
int ii,l;
    if(color == 1)
        l = mrandom(6);

    else
    {
        if(dir >= Forms[CrF].gl[0])
            l = dir-Forms[CrF].gl[0];

        else
            l = (dir - Forms[CrF].gl[0] + 6);
    }
}

```

```

for(ii = 0; ii < Forms[CrF].duz; ii++)
{
    Forms[CrF].gl[ii] = (Forms[CrF].gl[ii]+1) % 6;

    if(ii == 0 && Forms[CrF].gl[0] != dir && color == 0)
        ii = 0;
}

}

int mrandom(int k)
{
int p;
    p=(int) (k * (rand() / (RAND_MAX + 1.0)));
    return(p);
}

int is_busy(unsigned int x,unsigned int y)
{
    if(t[x][y] & 0x8000)
        return 1;
    else
        return 0;
}

void set_busy(unsigned int x,unsigned int y)
{
    t[x][y] |= 0x8000;
}

void set_free(unsigned int x,unsigned int y)
{
    t[x][y] = 0;
}

void set_home(unsigned int xx,unsigned int yy,unsigned int x,

```

```

unsigned int y,unsigned int dir)
{
    if(xx == x && yy == y)
    {
        t[xx][yy] = dir & 0x07;
        t[xx][yy] |= (CurrForm << 4);
        t[xx][yy] |= 0x8080;
    }
    else
    {
        t[xx][yy] = x * 256 + y;
        t[xx][yy] |= 0x8000;
    }
}
void my_home(unsigned int *xx,unsigned int *yy,unsigned int x,
unsigned int y)
{
    if(t[x][y] & 0x80)
    {
        *xx = x;
        *yy = y;
    }
    else
    {
        *xx = (t[x][y] & 0x7FFF) >> 8;
        *yy = (t[x][y] & 0x7F);
    }
}

int GetThisCurrentForm(unsigned int ii, unsigned int jj)
{
    return ((t[ii][jj] & 0x0070) >> 4);
}

int GetThisDirection(unsigned int ii, unsigned int jj)
{
    return (t[ii][jj] & 0x7);
}

```

```

}

int is_head(unsigned int x,unsigned int y)
{
    if(t[x][y] & 0x0080)
        return 1;
    else
        return 0;
}

void ClearTable()
{
    int i,j;
    for(i=0; i < MAX; i++) // brisanje svih polja
        for(j=0; j < MAX; j++)
            set_free(i,j);
}

/*****
/* Ključna funkcija. Pomera tacku ii,jj za 1 mesto u pravcu k (0-5) na */
/* trougaonj resetki. Izlaz je novo ii,jj. */
/* Moze se koristiti za odredjivanje susednog polozaaja glave kod difu- */
/* zije ili u petlji pri crtanju i brisanju oblika. */
*****/

int ppp(int *ii, int *jj, int k)
{
    if((*jj)%2 == 0)
    {
        switch(k)
        {
            case 0:
                *ii = (*ii+1) % MAX;
                break;
            case 1:
                if(*jj == 0) *jj = MAX-1;

```

```

        else (*jj)--;
        break;
    case 2:
        if(*ii == 0) *ii = MAX-1;
        else (*ii)--;
        if(*jj == 0) *jj = MAX-1;
        else (*jj)--;
        break;
    case 3:
        if(*ii == 0) *ii = MAX-1;
        else (*ii)--;
        break;
    case 4:
        if(*ii == 0) *ii = MAX-1;
        else (*ii)--;
        *jj = (*jj+1) % MAX;
        break;
    case 5:
        *jj = (*jj+1) % MAX;
        break;
}
}
else
{
switch(k)
{
    case 0:
        *ii = (*ii+1) % MAX;
        break;
    case 1:
        *ii = (*ii+1) % MAX;
        if(*jj == 0) *jj = MAX-1;
        else (*jj)--;
        break;
    case 2:
        if(*jj == 0) *jj = MAX-1;
        else (*jj)--;

```

```

        break;
    case 3:
        if(*ii == 0) *ii = MAX-1;
        else (*ii)--;
        break;
    case 4:
        *jj = (*jj+1) % MAX;
        break;
    case 5:
        *ii = (*ii+1) % MAX;
        *jj = (*jj+1) % MAX;
        break;
    }
}
if(is_busy(*ii, *jj)) return 1;
else return 0;
}
void identifikuj_objekte()
{
    int index,i,j;
    index=0;
    for (i=0;i<BROJ_OBJEKATA;i++)
    {
        nizobjekt0[i].koordinatax=0;
        nizobjekt0[i].koordinatay=0;
        nizobjekt1[i].koordinatax=0;
        nizobjekt1[i].koordinatay=0;
        mnizobjekt1[i].koordinatax=0;
        mnizobjekt1[i].koordinatay=0;
    }
    for(i=0;i<MAX;i++)
        for(j=0;j<MAX;j++)
            {
                if(is_head(i,j)==1)
                    {

                        nizobjekt0[index].koordinatax=i;

```



```

        nizobjektaut0[index].koordinatay=j;
        nizobjektauti[index].koordinatax=i;
        nizobjektauti[index].koordinatay=j;
        mnizobjektauti[index].koordinatax=i;
        mnizobjektauti[index].koordinatay=j;
        index++;
        brojobjekata++;
    }
}
printf("\n!!!broj objekata je :%d\n",brojobjekata);
}

int pronadji_indeks(int iiii,int jjjj)
{
    int g;
    for(g=0;g<BROJ_OBJEKATA;g++)
    {
        if((mnizobjektauti[g].koordinatax==iiii)&&
            (mnizobjektauti[g].koordinatay==jjjj)) return(g);
    }
}

float rastojanje(int xx0,int yy0, int xx1, int yy1)
{
    float x0,y0,x1,y1,iks,ipsilon;
    y0=yy0*sqrt(3)/2;
    y1=yy1*sqrt(3)/2;
    if(yy0==0) x0=xx0;
    if(yy0%2==0) x0=xx0;
    else x0=xx0+0.5;
    if(yy1==0) x1=xx1;
    if(yy1%2==0) x1=xx1;
    else x1=xx1+0.5;

    iks=(x1-x0); ipsilon=(y1-y0);
    return(pow(iks,2)+pow(ipsilon,2));
}

```

```

int pppp(int *ii, int *jj, int k)
{
    if((*jj)%2 == 0)
    {
        switch(k)
        {
            case 0:
                *ii = (*ii+1);
                break;
            case 1:
                (*jj)--;
                break;
            case 2:
                (*ii)--;
                (*jj)--;
                break;
            case 3:
                (*ii)--;
                break;
            case 4:
                (*ii)--;
                *jj = (*jj+1);
                break;
            case 5:
                *jj = (*jj+1);
                break;
        }
    }
    else
    {
        switch(k)
        {
            case 0:
                *ii = (*ii+1);
                break;
            case 1:
                if (*jj==0)(*jj)--;

```

```

        else
        {
            *ii = (*ii+1);
            *jj = (*jj-1);
        }
        break;
    case 2:
        if (*jj==0)
        {
            (*ii)--;
            (*jj)--;
        }
        else (*jj)--;
        break;
    case 3:
        (*ii)--;
        break;
    case 4:
        if (*jj==0)
        {
            (*ii)--;
            (*jj)++;
        }
        else (*jj)++;
        break;
    case 5:
        if (*jj==0)(*jj)++;
        else
        {
            (*ii)++;
            (*jj)++;
        }
        break;
    }
}
}
}

```

```

int prebroj()
{
int brojobjek=0;
for(i=0;i<MAX;i++)
    for(j=0;j<MAX;j++)
        {
            if(is_busy(i,j)==1) brojobjek++;
        }
return(brojobjek);
}

float sisf(int nxi, int nx0, int nyi, int ny0, int koordinata)
{
float x0,y0,x1,y1;
    y0=ny0*sqrt(3)/2;
    y1=nyi*sqrt(3)/2;
    if(ny0==0) x0=nx0;
    if(ny0%2==0) x0=nx0;
    else x0=nx0+0.5;
    if(nyi==0) x1=nxi;
    if(nyi%2==0) x1=nxi;
    else x1=nxi+0.5;
if (koordinata==0) return (x1-x0);
if (koordinata==1) return (y1-y0);
}

int rotiraj()
{
int s,pravac;
s=skloni2();
if(s==0) return 0;
else
    {
        pravac = Forms[CurrForm].gl[0];
        smesti2(i,j,pravac);
    }
}

```

```

    }
}

int skloni2()
{
    unsigned int ii,jj,l,ll;

    i = mrandom(MAX);
    j = mrandom(MAX);

    if(is_busy(i, j) == 0) return(0);

    ll = 1;
    for(l = 0; l < ll; l++)
    {
        if(is_busy(i,j))
        {
            if(is_head(i,j) == 0)
                return 0;
            my_home(&ii,&jj,i,j);
            CurrForm = GetThisCurrentForm(ii,jj);
            rotate2(CurrForm,0,GetThisDirection(ii,jj));
            if(t[ii][jj] == 0)
                i=i;
            glistica(ii,jj,0);
            return(1);
        }
    }
    return 0;
}

int smesti2(int i, int j, int orjentacija)
{
    float razlika;
    unsigned int ii,jj,l,ll;

    if(is_busy(i, j) == 1) { return(0);}
    rotate2(CurrForm,1,0);

```

```

ll = 1;

for(l = 0; l < ll; l++)
{
    if(ima_mesta())
    {
        glistica(i,j,1);
        return(1);
    }
    else
    {
        rotate2(CurrForm,0,orjentacija);
        glistica(i,j,1);
        return(1);
    }
}
return 0;
}

int upisi_pravce(int ppp)
{
    int brojac=1;
    int x,y;
    for (x=0; x < MAX; x++)
        for (y=0; y < MAX; y++)
        {
            if (is_head(x,y)==1)
            {
                pravci[ppp][brojac]=GetThisDirection(x,y);
                brojac++;
            }
        }
}
}

```

8 Literatura

- [1] R. Metzler and J. Klafter, “The random walk’s guide to anomalous diffusion: A fractional dynamics approach,” *Phys. Reports*, vol. 339, pp. 1 – 77, 2000.
- [2] R. Metzler and J. Klafter, “The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 37, pp. R161 – R208, 2004.
- [3] P. J. Lu, E. Zaccarelli, F. Ciulla, A. B. Schofield, F. Sciortino, and D. A. Weitz, “Gelation of particles with short-range attraction,” *Nature*, vol. 453, p. 499, 2008.
- [4] G. Drazer and D. H. Zanette, “Experimental evidence of power-law trapping-time distributions in porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 60, pp. 5858–5864, Nov 1999.
- [5] J. Kurzidim, D. Coslovich, and G. Kahl, “Single-particle and collective slow dynamics of colloids in porous confinement,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 138303, Sep 2009.
- [6] P. Gallo and M. Rovere, “Anomalous dynamics of confined water at low hydration,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, p. 7625, 2003.
- [7] P. Gallo, M. Rovere, and S.-H. Chen, “Anomalous dynamics of water confined in mcm-41 at different hydrations,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, p. 284102, 2010.
- [8] E. R. Weeks and D. A. Weitz, “Subdiffusion and the cage effect studied near the colloidal glass transition,” *Chem. Phys.*, vol. 284, pp. 361 – 367, 2002.
- [9] R. Hilfer, “Experimental evidence for fractional time evolution in glass forming materials,” *Chem. Phys.*, vol. 284, pp. 399 – 408, 2002.
- [10] G. Marty and O. Dauchot, “Subdiffusion and cage effect in a sheared granular material,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 015701, 2005.
- [11] A. Fiege, T. Aspelmeier, and A. Zippelius, “Long-time tails and cage effect in driven granular fluids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 098001, Mar 2009.

- [12] M. Weiss, H. Hashimoto, and T. Nilsson, “Anomalous protein diffusion in living cells as seen by fluorescence correlation spectroscopy,” *Biophys. J.*, vol. 84, no. 6, pp. 4043 – 4052, 2003.
- [13] K. Ritchie, X.-Y. Shan, J. Kondo, K. Iwasawa, T. Fujiwara, and A. Kusumi, “Detection of non-brownian diffusion in the cell membrane in single molecule tracking,” *Biophys. J.*, vol. 88, pp. 2266 – 2277, 2005.
- [14] S. Zschiegner, S. Russ, R. Valiullin, M.-O. Coppens, A. J. Dammers, A. Bunde, and J. Kärger, “Normal and anomalous diffusion of non-interacting particles in linear nanopores,” *Eur. Phys. J. Special Topics*, vol. 161, pp. 109 – 120, 2008.
- [15] K. Kim, K. Miyazaki, and S. Sato, “Slow dynamics in random media: Crossover from glass to localization transition,” *Europhys. Lett.*, vol. 88, p. 36002, 2009.
- [16] T. Voigtmann and J. Horbach, “Double transition scenario for anomalous diffusion in glass-forming mixtures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 205901, Nov 2009.
- [17] V. Krakoviack, “Tagged-particle dynamics in a fluid adsorbed in a disordered porous solid: Interplay between the diffusion-localization and liquid-glass transitions,” *Phys. Rev. E*, vol. 79, p. 061501, Jun 2009.
- [18] J. Kärger and D. M. Ruthven, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. New York: Wiley, 1992.
- [19] F. Gambale, M. Bregante, F. Stragapede, and A. M. Cantu *J. Membr. Biol.*, vol. 154, p. 69, 1996.
- [20] J. Kärger, “Straightforward derivation of the long-time limit of the mean-square displacement in one-dimensional diffusion,” *Phys. Rev. A*, vol. 45, pp. 4173–4174, Mar 1992.
- [21] C. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite structure types*. London: Elsevier, 2001.
- [22] A. Brzank, G. M. Schütz, P. Bräuer, and J. Kärger, “Molecular traffic control in single-file networks with fast catalysts,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 031102, Mar 2004.

- [23] C. Fusco, P. Gallo, A. Petri, and M. Rovere, “Stretched exponential relaxation in a diffusive lattice model,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 026127, 2002.
- [24] C. Fusco, A. Fasolino, P. Gallo, A. Petri, and M. Rovere, “Macroscopic two-dimensional lattice model of dimer granular compaction with friction,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 031301, 2002.
- [25] Lj. Budinski-Petković and U. Kozmidis-Luburić, “Random sequential adsorption on a triangular lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, no. 6, p. 6904, 1997.
- [26] J. W. Evans, “Random and cooperative sequential adsorption,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, no. 4, pp. 1281 – 1329, 1993.
- [27] V. Privman, “Dynamics of nonequilibrium deposition,” *Colloids and Surfaces A*, vol. 165, pp. 231 – 240, 2000. (RSA, ...).
- [28] A. Cadilhe, N. A. M. Araújo, and V. Privman, “Random sequential adsorption: from continuum to lattice and pre-patterned substrates,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 065124, 2007.
- [29] I. Lončarević, Z. M. Jakšić, S. B. Vrhovac, and Lj. Budinski-Petković, “Irreversible deposition of extended objects with diffusional relaxation on discrete substrates,” *Eur.Phys. J. B*, vol. 73, pp. 439 – 445, 2010.
- [30] J. C. Phillips, “Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 59, pp. 1133 – 1207, 1996.
- [31] M. D. Ediger, “Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 52, pp. 99 – 128, 2000.
- [32] P. Chaudhuri, L. Berthier, and W. Kob, “Universal nature of particle displacements close to glass and jamming transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 060604, 2007.
- [33] W. Kob, “The mode-coupling theory of the glass transition.” <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9702073>, 1997.
- [34] E. Leutheusser, “Dynamical model of the liquid-glass transition,” *Phys. Rev. A*, vol. 29, pp. 2765–2773, May 1984.

- [35] D. R. Reichman and P. Charbonneau, “Mode-coupling theory,” *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2005.
- [36] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, T. Voigtmann, and E. Zaccarelli, “Higher-order glass-transition singularities in colloidal systems with attractive interactions,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 011401, Dec 2000.
- [37] Y. Brumer and D. R. Reichman, “Mean-field theory, mode-coupling theory, and the onset temperature in supercooled liquids,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 041202, Apr 2004.
- [38] F. H. S. Pablo G. Debenedetti, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, 2001.
- [39] S. F. Edwards and P. W. Anderson, “Theory of spin glasses,” *J. Phys. F: Met. Phys.*, May 1975.
- [40] G. Parisi, “The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 13, 1980.
- [41] M. V. M. Mezard, G. Parisi, “Spin glass theory and beyond,” *World Scientific Lecture Notes in Physics*, vol. 9, 1988.
- [42] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen, “Kinetic ising model of the glass transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 1244–1247, Sep 1984.
- [43] C. A. Angell, “Formation of glasses from liquids and biopolymers,” *Science*, vol. 267, pp. 1924–1935, March 1995.
- [44] H. Bässler, “Viscous flow in supercooled liquids analyzed in terms of transport theory for random media with energetic disorder,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 767–770, Feb 1987.
- [45] G. L. Hunter and E. R. Weeks, “The physics of the colloidal glass transition,” *Rep. Prog. Phys.*, 2012.
- [46] W. van Meegen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, “Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 6073–6085, Nov 1998.

- [47] L. Marshall and C. F. Zukoski, “Experimental studies on the rheology of hard-sphere suspensions near the glass transition,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, p. 11641171, February 1990.
- [48] P. N. Segrè, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon, “Viscosity and structural relaxation in suspensions of hard-sphere colloids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 958–961, Jul 1995.
- [49] G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. B. Schofield, “Probing the equilibrium dynamics of colloidal hard spheres above the mode-coupling glass transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 085703, Feb 2009.
- [50] E. M. D, B. G, P. M, P. G, S. A. B, B. L, and C. L, “Dynamic light scattering measurements in the activated regime of dense colloidal hard spheres,” *J. Stat. Mech.*, July 2009.
- [51] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, “Soft colloids make strong glasses,” *Nature*, vol. 462, pp. 83–86, November 2009.
- [52] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck, “Caging dynamics in granular fluid,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 188301, 2007.
- [53] A. J. Liu and S. R. Nagel, “Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more,” *Nature*, 1998.
- [54] B. Senger, J. C. Voegel, and P. Schaaf, “Irreversible adsorption of colloidal particles on solid substrates,” *Colloids and Surfaces A*, vol. 165, pp. 255 – 285, 2000.
- [55] J. Talbot and P. Schaaf, “Random sequential adsorption of mixtures,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, pp. 422 – 427, July 1989.
- [56] L. A. Rosen, N. A. Seaton, and E. D. Glandt, “Random sequential adsorption onto the surface of small spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 85, September 1986.
- [57] P. Schaaf, A. Johner, and J. Talbot, “Asymptotic behavior of particle deposition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, p. 16031605, March 1991.

- [58] M. C. Bartelt and V. Privman, “Kinetics of irreversible multilayer adsorption: One-dimensional models,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 9, p. 6820, 1990.
- [59] P. Nielaba, V. Privman, and J. S. Wang *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 23, p. L1187, 1990.
- [60] Lj. Budinski-Petković and U. Kozmidis-Luburić, “Jamming configurations for irreversible deposition on a square lattice,” *Physica A*, vol. 236, pp. 211 – 219, 1997.
- [61] S. S. Manna and N. M. Švrakić, “Random sequential adsorption: line segments on the square lattice,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 24, pp. L671 – L676, 1991.
- [62] Z. Adamczyk, M. Zembala, B. Siwek, and P. Warszycki, “Structure and ordering in localized adsorption of particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 140, 1990.
- [63] Z. Adamczyk, B. Siwek, and M. Zembala, “Kinetics of localized adsorption of particles on homogeneous surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, p. 351369, 1992.
- [64] J. Talbot, G. Tarjus, and P. Schaaf, “Unexpected asymptotic behavior in random sequential adsorption of nonspherical particles,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 4808, pp. 4808–4811, 1989.
- [65] G. Tarjus, P. Schaaf, and J. Talbot, “Generalized random sequential adsorption,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, pp. 8352 – 8360, December 1990.
- [66] V. Privman, “Dynamics of nonequilibrium deposition with diffusional relaxation,” *Annual Reviews Of Computational Physics III*, 1995.
- [67] J.-S. Wang, P. Nielaba, and V. Privman, “Locally frozen defects in random sequential adsorption with diffusional relaxation,” *Physica A*, vol. 199, pp. 527 – 538, November 1993.
- [68] J.-S. Wang, P. Nielaba, and V. Privman, “Collective effects in random sequential adsorption of diffusing hard squares,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 7, pp. 189 – 196, November 1993.

- [69] I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, and S. B. Vrhovac, “Reversible random sequential adsorption of mixtures on a triangular lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 031104, 2007.
- [70] I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, S. B. Vrhovac, and A. Belić, “Adsorption, desorption, and diffusion of k -mers on a one-dimensional lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 80, p. 021115, 2009.
- [71] V. Privman and P. Nielaba, “Diffusional relaxation in dimer deposition,” *Europhys. Lett.*, vol. 18, p. 673, 1992.
- [72] J. W. Lee and B. H. Hong, “Irreversible sequential adsorption of k -mers with diffusional relaxation on a one-dimensional lattice,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 533 – 537, July 2003.
- [73] Colmenero, J., Alvarez, F., and A. Arbe, “Self-motion and the α relaxation in a simulated glass-forming polymer: Crossover from gaussian to non-gaussian dynamic behavior,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 041804, Apr 2002.
- [74] W. Kob and H. C. Andersen, “Testing mode-coupling theory for a supercooled binary lennard-jones mixture i: The van hove correlation function,” *Phys. Rev. E*, vol. 51, pp. 4626–4641, May 1995.
- [75] S. Mossa, R. Di Leonardo, G. Ruocco, and M. Sampoli, “Molecular dynamics simulation of the fragile glass-former orthoterphenyl: A flexible molecule model,” *Phys. Rev. E*, vol. 62, pp. 612–630, Jul 2000.
- [76] W. Kob and H. C. Andersen, “Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition,” *Phys. Rev. E*, vol. 48, pp. 4364–4377, December 1993.
- [77] J. Jäckle and A. Krönig, “A kinetic lattice-gas model for the triangular lattice with strong dynamic correlations: I. self-diffusion,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 6, pp. 7633 – 7653, 1994. (lattice-gas model, ...).
- [78] A. C. Pan, J. P. Garrahan, and D. Chandler, “Heterogeneity and growing length scales in the dynamics of kinetically constrained lattice gases in two dimensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, p. 041106, Oct 2005.

- [79] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor & Francis, 1994.
- [80] G. Kondrat and A. Pękałski, “Percolation and jamming in random sequential adsorption of linear segments on a square lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 051108, Apr 2001.
- [81] F. Rampf and E. V. Albano, “Interplay between jamming and percolation upon random sequential adsorption of competing dimers and monomers,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 061106, Dec 2002.
- [82] N. Vandewalle, S. Galam, and M. Kramer, “A new universality for random sequential deposition of needles,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 14, no. 3, pp. 407–410, 2000.
- [83] P. Adamczyk, P. Romiszowski, and A. Sikorski, “A simple model of stiff and flexible polymer chain adsorption: The influence of the internal chain architecture,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 15, p. 154911, 2008.
- [84] P. Longone, P. M. Centres, and A. J. Ramirez-Pastor, “Percolation of aligned rigid rods on two-dimensional square lattices,” *Phys. Rev. E*, vol. 85, p. 011108, Jan 2012.
- [85] G. Kondrat, “Influence of temperature on percolation in a simple model of flexible chains adsorption,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, p. 6662, 2002.
- [86] G. Kondrat, “Impact of composition of extended objects on percolation on a lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 011101, Jul 2008.
- [87] Y. Leroyer and E. Pommiers, “Monte carlo analysis of percolation of line segments on a square lattice,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 2795–2799, Aug 1994.
- [88] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press; 2nd edition, 1990.
- [89] T. Abete, A. de Candia, E. Del Gado, A. Fierro, and A. Coniglio, “Dynamical heterogeneity in a model for permanent gels: Different behavior of dynamical susceptibilities,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 041404, 2008.

- [90] Y. Gao and M. L. Kilfoil, “Direct imaging of dynamical heterogeneities near the colloid-gel transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 078301, 2007.
- [91] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, “Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition,” *Science*, vol. 287, p. 627, 2000.
- [92] L. Berthier, D. Chandler, and J. P. Garrahan, “Length scale for the onset of fickian diffusion in supercooled liquids,” *Europhys. Lett.*, vol. 69, no. 3, pp. 320 – 326, 2005.
- [93] O. Dauchot, G. Marty, and G. Biroli, “Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 265701, 2005.
- [94] A. Díaz-Sánchez, A. de Candia, and A. Coniglio, “Relaxation properties in a lattice gas model with asymmetrical particles,” *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 35, pp. 3359 – 3368, 2002.
- [95] E. Del Gado, A. Fierro, L. de Arcangelis, and A. Coniglio, “A unifying model for chemical and colloidal gels,” *Europhys. Lett.*, vol. 63, p. 1, 2003.
- [96] E. D. Gado, A. Fierro, L. d. Arcangelis, and A. Coniglio, “Slow dynamics in gelation phenomena: From chemical gels to colloidal glasses,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 051103, May 2004.
- [97] T. Abete, A. de Candia, E. D. Gado, A. Fierro, and A. Coniglio, “Static and dynamic heterogeneities in a model for irreversible gelation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 088301, Feb 2007.
- [98] J. R. Šćepanović, I. Lončarević, L. Budinski-Petković, Z. M. Jakšić, and S. B. Vrhovac, “Relaxation properties in a diffusive model of k -mers with constrained movements on a triangular lattice,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, p. 031109, Sep 2011.
- [99] D. Knuth, *The Art of Computer Programming*, vol. 2. Addison-Wesley, 2 ed., 1981.
- [100] B. Schneier, *Applied Cryptography: Protocols, Algorithms, and Source Code in C*. John Wiley & Sons, New York, 1996.

9 Biografija autora

Osnovni podaci o autoru:

- Ime i prezime: Julija Šćepanović
- Datum i mesto rođenja: 10.07.1980., Beograd, Srbija

Obrazovanje:

- 2008. diplomirani astrofizičar, Matematički fakultet u Beogradu, smer astrofizika, srednja ocena 8.27
- 2009. doktorske studije, Fizički fakultet, smer Primenjena i kompjuterska fizika

Učesnik u sledećim školama:

- International School on Astroparticle Physics ISSAP, MaxPlanck Institute, Minhen, Nemačka, maj 2006
- AEGIS Training for Site Administrators, Institut za Fiziku Beograd, Srbija, Decembar, 2008
- Regionalni SEE-GRID-SCI Trening za Sajt Administratore, Institut za Fiziku, Beograd, Srbija, Mart 2008
- Advanced School in High Performance and GRID Computing, ICTP, Trst, Italija, Decembar 2009
- International School of Physics, "Enrico Fermi" on Complex materials in physics and biology, Varenna, Italija, Jul 2010

Radovi saopštjeni na međunarodnim konferencijama:

- J. R. Šćepanović, I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, S. B. Vrhovac and Z. M. Jakšić: "Relaxation Properties in Diffusive Model of Dimers with Constrained Movements on a Triangular Lattice", SFKM (2011) Belgrade, str 101
- J. R. Šćepanović, I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, Z. M. Jakšić, S. B. Vrhovac: "Relaxation properties in randomly diffusive model of k-mers on a triangular lattice" The 8th General Conference of Balkan Physical Union, 8th BPU (2012), Constanta, str 77

- J. R. Šćepanović, I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, M. Petković, Z. M. Jakšić, S. B. Vrhovac: "Relaxation properties in a lattice gas model with extended particles", YUCOMAT (2012) Herceg Novi, Crna Gora, str 86
- Lj. Budinski Petković, I. Lončarević, M. Petković, J. R. Šćepanović, Z. M. Jakšić, S. B. Vrhovac: "Impact of shape of extended objects on jamming and percolation on a lattice", YUCOMAT (2012) Herceg Novi, Crna Gora, str 73

Spisak radova:

- J. R. Šćepanović, I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, Z. M. Jakšić and S. B. Vrhovac: "Relaxation properties in a Diffusive Model of K-mers with Constrained Movements on a Triangular Lattice", Phys. Rev. E 84 (2011) 031109 (M21)
- J. R. Šćepanović, Lj. Budinski-Petković, I. Lončarević, M. Petković, Z. M. Jakšić and S. B. Vrhovac: Relaxation properties in a diffusive model of extended objects on a triangular lattice, Physica A, 392, issue 5, (2012) (M21)

Radno iskustvo:

- 2008-2010 nastavnik fizike u osnovnoj školi Sutjeska, Beograd
- 2011 istraživač saradnik, Laboratorija za primenu računara u nauci, SCL, Institut za Fiziku, Beograd