

# Monte Carlo cinético para un sistema de reacción-difusión unidimensional

Sasiri Juliana Vargas Urbano\*

*Estudiante de Física,*

*Universidad del Valle,*

*Cali, Colombia.*

(Dated: 22 de mayo de 2021)

Se considera un sistema de reacción-difusión (RD) unidimensional de dos reactantes  $A$  y  $B$  en una dimensión inicialmente separados, que interactúan entre sí por medio de la reacción  $A + B \xrightarrow{\beta} C$ , donde  $C$  es una partícula inerte y  $\beta$  es la tasa de reacción, es decir, se tiene un proceso de aniquilación. Una vez iniciada la evolución del sistema, las partículas empiezan a interactuar formando un frente de reacción con un perfil no trivial, debido a eso, son necesarias herramientas numéricas. En el presente trabajo se estudian las propiedades dinámicas de dicho sistema, haciendo uso del método Monte Carlo cinético. Se concluye que el algoritmo implementado de Monte Carlo cinético, reproduce la dinámica del sistema, sin embargo, este algoritmo implica un gran costo de tiempo de simulación debido a que es un algoritmo no-libre de rechazos.

## I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de reacción-difusión (RD) son de gran importancia en la física moderna debido a su gran versatilidad ya que sirven como modelos para un gran número de fenómenos como la formación de patrones, crecimiento por agregación, evolución de reactantes por reacciones químicas, entre otros [1] [2]. Los sistemas RD también han sido ampliamente usados para estudiar propagación de enfermedades, crecimiento de poblaciones, evolución de opinión, procesos de difusión en el ámbito de la óptica integrada [3] [4], entre otros.

En los sistemas de RD el mecanismo básico de transporte de materia es la difusión (propagación de partículas en el medio), una vez alcanzado el rango de interacción, los componentes del sistema interactúan entre sí por medio de reacciones. Cuando el tiempo de difusión es mucho mayor que el de reacción, se dice que el sistema está limitado por difusión (DL), en el caso contrario se dice que está limitado por reacción (RL). En el primer régimen, la difusión limita los encuentros entre moléculas, teniéndose en el sistema fluctuaciones espaciales traducidas en la no homogeneidad del sistema, mientras que en el segundo, los componentes se mezclan favoreciendo la homogeneidad del sistema. Los sistemas de RD son, en general, difíciles de estudiar debido a que evolucionan mediante procesos no lineales fuera del equilibrio, lo que frecuentemente hace necesario el uso de aproximaciones y herramientas numéricas para describir sus propiedades [5] [6].

El comportamiento de los sistemas de RD depende de las reglas dinámicas que los rigen, además de su dimensión espacial, la cual juega un papel fundamental en sus propiedades. En dimensiones superiores a la dimensión crítica ( $d_c$ ), es po-

sible analizar el sistema utilizando aproximaciones de campo medio, ya que el sistema se encuentra homogéneamente mezclado, de tal forma que una molécula puede reaccionar con la misma probabilidad tanto con sus primeros vecinos, así como los más distantes; debido a ello, se tiene como cantidad característica el radio de las partículas. Para dimensiones por debajo o igual a la dimensión crítica, las partículas tienen una mayor probabilidad de reaccionar con sus primeros vecinos, obteniéndose así, heterogeneidades en el sistema, predominando en este caso la separación entre reactantes, en lugar del radio de las partículas [4]. Usualmente para sistemas unidimensionales, se cae en el segundo caso, por lo que el problema debe ser resuelto mediante aproximaciones que tengan en cuenta dichas fluctuaciones [5] [7].

Por otro lado, los sistemas de RD de múltiples especies son bastante interesantes ya que las reacciones ocurren en ciertos lugares del sistema, llamadas “zonas de reacción”, en donde se superponen las concentraciones de los reactantes, siendo estas las regiones de mayor interés físico [2]. Describiendo apropiadamente los procesos en esta región, se pueden determinar ciertas cantidades físicas, como por ejemplo la distribución de partículas del frente de reacción, con la que se puede caracterizar la evolución en el tiempo de los reactantes del sistema.

Los sistemas de RD con una ecuación binaria del tipo  $A + B \rightarrow C$  han sido altamente estudiados, ya que es una de las reacciones más simples que se puede tener en una dimensión que evidencia cinética anómala, como ejemplos de este tipo de reacción se tienen: Recombinaciones electrón hueco en un semiconductor o la aniquilación de materia y antimateria en un sistema cosmológico [4]. Uno de los aspectos más interesantes en ese tipo de sistemas en una dimensión, es el lento decaimiento de las concentraciones con respecto al tiempo, esto es debido al tipo de reacción propuesto y a lo ya mencionado anteriormente acerca de la predominancia de reacción a primeros vecinos.

---

\*Electronic address: [sasiri.vargas@correounicalle.edu.co](mailto:sasiri.vargas@correounicalle.edu.co)

Otro factor relevante en la dinámica del sistema es el tipo de condiciones iniciales, por ejemplo, para la reacción mencionada se puede considerar una mezcla aleatoria de los reactivos [8] [9], sin embargo, experimentalmente hablando, lograr esta condición inicial resulta una tarea complicada, por lo que generalmente se usan otro tipo de condiciones iniciales más fáciles de lograr y una de ellas es considerar los dos tipos de reactantes inicialmente separados [10], esta última condición inicial es la que se considerará en el sistema a estudiar.

En este trabajo se estudian las propiedades dinámicas de un sistema de aniquilación de dos reactantes  $A$  y  $B$  en una dimensión, con una tasa de reacción  $\beta$  e inicialmente separados en dos regiones espaciales bien definidas. Para ello se hace uso del método Monte Carlo cinético, el cual permite determinar numéricamente la evolución de la distribución de la distancia entre los reactantes en la frontera del frente de reacción,  $P_t$ , y se encuentra de forma numérica la densidad de partículas en el frente de reacción.

## II. MARCO TEÓRICO

### A. Modelo y aproximaciones

Se considera una red unidimensional discreta de longitud  $2L$  con reactantes inicialmente separados, las partículas  $A$  se encuentran en la región del espacio  $-L \leq x < 0$  mientras que las  $B$  en la región  $L \geq x > 0$ . Cada sitio de la red puede estar ocupado cuando más por una sola partícula y dichas partículas están sometidas por la siguiente reacción:



donde  $C$  es una partícula inerte y  $\beta$  es la tasa de reacción.

La dinámica del sistema se define a continuación. Las partículas ejecutan saltos aleatorios exclusivamente entre sus vecinos más cercanos vacíos, moviéndose una distancia  $\Delta x$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ . Estos saltos ocurren con una probabilidad  $\lambda \Delta t$ , en donde  $\lambda$  es la tasa de salto de tal forma que el coeficiente de difusión ( $D$ ) está dado por  $\lambda = D/\Delta x^2$ . En los sitios de red  $-L$  y  $L$ , se tiene flujos de partículas  $A$  y  $B$  respectivamente, cada uno con corriente  $j$ . De esta forma, el número promedio de partículas que entran a la red en un paso de tiempo, es  $J\Delta t$ . Por otro lado, en el sistema una reacción ocurre con una probabilidad  $\beta \Delta t$  cuando dos partículas  $A$  y  $B$  se encuentran una al lado de la otra. Además, se define la constante de reacción como  $k = \beta \Delta x$  (Ver figura 1) [11] [12].

Cabe resaltar que en nuestro sistema el estado estacionario se alcanza debido a que en los extremos izquierdo y derecho del sistema se depositan partículas  $A$  y  $B$  respectivamente, lo que compensa la disminución de partículas debida a la reacción.

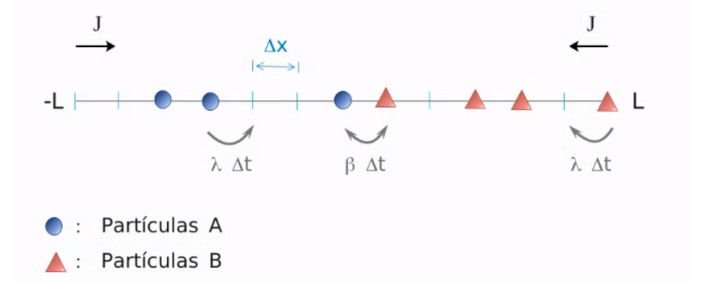


Figura 1: Representación de la dinámica del sistema: saltos entre sitios vecinos y reacción entre partículas.

Para el desarrollo del modelo se definen las siguientes cantidades características con las cuales se obtiene una correcta descripción del sistema físico [7] [5]:

- **RMA** : Designa la partícula de tipo A ubicada más a la derecha
- **LMB** : Designa la partícula de tipo B ubicada más a la izquierda
- $\rho_i = n_i/2L$  : Determina la densidad local discreta. Siendo  $n_i$  el número de partículas en el sitio  $i$ .

A partir de las primeras dos definiciones se puede definir una variable estocástica que en su límite continuo se denomina **distribución de espaciamientos**, discretamente se construye de la siguiente manera:

$$P_i(t) = \begin{cases} 1 & \text{si en } t |RMA - LMB| = i \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (2)$$

En este trabajo nos vamos a enfocar en encontrar la dinámica de la distribución de espaciamientos, la cual nos permite caracterizar la dinámica del sistema.

Por otro lado, utilizando la tercera definición se encuentran los denominados perfiles de concentración, tanto para las partículas A como las partículas B.

A partir de las definiciones discretas para los perfiles de concentración y distribuciones de espaciamiento, se pueden encontrar las expresiones continuas, simplemente haciendo un promedio sobre las configuraciones, es decir:

$$P(x, t) = \langle P_i(t) \rangle / \Delta x \quad (3)$$

$$\rho(x, t) = \langle \rho_i(t) \rangle / \Delta x \quad (4)$$

De acuerdo a la dinámica presentada, es posible encontrar la ecuación maestra del sistema de trabajo en términos de la distribución de espaciamientos, mirando separadamente los procesos de difusión y reacción se tienen las siguientes ecuaciones para la distribución de espaciamientos discretas.

$$P_i(t + \Delta t)_{diff} = P_{i+1}(t)2\lambda\Delta t + P_{i-1}(t)2\lambda\Delta t\{1 - Q_i(t)\} + P_i(t)\{1 - 4\lambda\Delta t + 2\lambda\Delta t Q_{i+1}(t)\} \quad (5)$$

$$P_i(t + \Delta t)_{reac} = P_i(t)\{1 - \delta_{i0}\} + P_0(t)\beta\Delta t T_i(t) + P_0(t)\{1 - \beta\Delta t\}\delta_{i0} \quad (6)$$

Donde se tienen las siguientes definiciones para las probabilidades condicionales.

$$Q_i(t) = \begin{cases} 1 & \text{si en } i-1 \text{ se está ocupado por la primera} \\ & \text{partícula y el sitio } i \text{ por la segunda} \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (7)$$

$$T_i(t) = \begin{cases} 1 & \text{si en } 0 \text{ se está ocupado por la primera} \\ & \text{partícula y el sitio } i \text{ por la segunda} \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (8)$$

De esta forma, la ecuación maestra discreta para la distribución de espaciamientos es:

$$P_i(t + \Delta t) = P_i(t + \Delta t)_{diff} + P_i(t + \Delta t)_{reac} \quad (9)$$

### B. Monte Carlo cinético

Para realizar la simulación computacional, se considera una red unidimensional discreta con  $\Delta x = 1$  y se parte de la siguiente condición inicial.

$$[A, A, A, \dots, A, B, \dots, B, B, B] \quad (10)$$

La simulación de Monte Carlo cinético sigue el algoritmo descrito a continuación [13] [7]. En un paso de tiempo se escoge aleatoriamente un sitio de red, si en este hay una partícula, entonces esta cambia de posición moviéndose a uno de sus vecinos (ya sea hacia la derecha o hacia la izquierda con igual probabilidad  $\lambda\Delta t$ ), siempre y cuando el sitio de salto se encuentre vacío.

A lo largo del proceso, partículas  $A$  y  $B$  se insertan en el sistema con probabilidad  $j$ , de tal forma que si, por ejemplo el sitio  $-L$  ( $L$ ) es escogido y este tiene una vacante, entonces se inserta una partícula  $A$  ( $B$ ), de lo contrario, este proceso de inserción no se hace efectivo.

Si una vez realizado el movimiento se llega a una configuración en donde una partícula  $A$  y una  $B$  están una al lado de la otra, se lleva a cabo el proceso de reacción con una probabilidad  $\beta\Delta t$ .

Después de que la partícula realice alguno de los procesos anteriormente descritos, el tiempo se incrementa una cantidad  $\Delta t$  (en este caso se toma  $\Delta t = 1$ ) y en cada paso de tiempo se moverá a lo sumo una sola partícula; dicho tiempo se denominará a partir de ahora “tiempo de simulación”. Este procedimiento se realiza tantas veces como sean necesarias hasta que se alcance el sistema dinámico deseado, por ejemplo el estado estacionario. Una vez en este, se pueden calcular cantidades de interés tales como la distribución de espaciamientos ( $P(x, t)$ ) y la densidad de partículas en el frente de reacción ( $\rho(x, t)$ ). Para obtener una estadística confiable se realizan múltiples repeticiones del algoritmo, las cuales finalmente se promedian entre ellas [6].

El algoritmo anteriormente descrito se representa de manera sencilla en la figura 2.

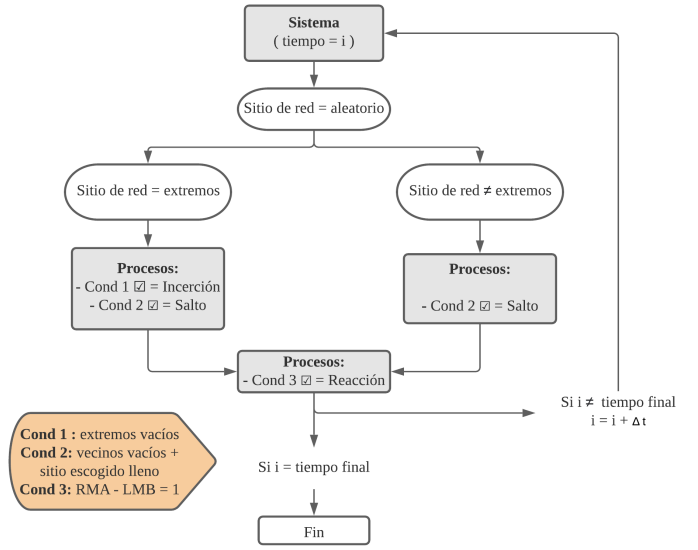


Figura 2: Diagrama de flujo del algoritmo Monte Carlo

### III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Como primera observación, cabe resaltar que, el algoritmo implementado y descrito no es libre de rechazos, lo que provoca que puedan ocurrir iteraciones en las que el sistema tenga la misma configuración que en la iteración anterior, principalmente porque la escogencia del sitio en el que se realiza la dinámica en cada iteración es pseudo-aleatoria y ya que se deben cumplir ciertas condiciones para que la dinámica ocurra, no es posible que se satisfagan en todas las iteraciones, ocasionando que se tenga un mayor costo de tiempo computacional, llegándose a tener simulaciones que demoran hasta más de 12 horas.

Para evaluar la funcionalidad del código se realizaron 2 simulaciones con las mismas condiciones iniciales para diferentes repeticiones de eventos, se tomó para ello un sistema sencillo con  $L=5$ ,  $\Delta x = \Delta t = 1$ , probabilidad de reacción ( $k$ )

igual a 0.1, probabilidad de salto ( $\lambda$ ) igual a 0.5, tanto a la derecha como a la izquierda, probabilidad inserción ( $j$ ) igual a 1 y cantidad de iteraciones igual a 146.000. Las figuras encontradas para la distribución de espaciamientos y perfiles de concentración para 1000 y 5000 eventos se presentan en las figuras 3 y 4.

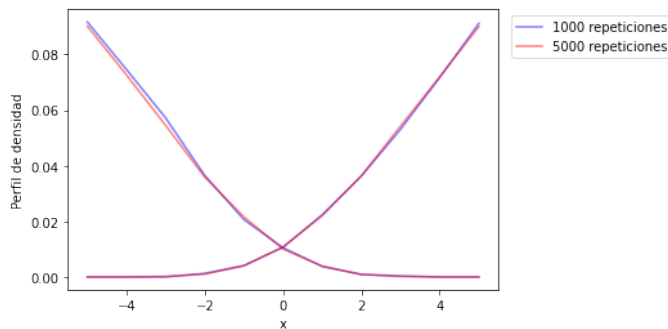


Figura 3: Perfiles de densidad de concentración para una simulación con 1000 repeticiones y 5000 repeticiones.

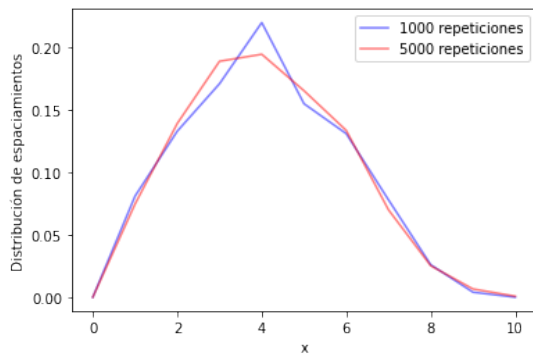


Figura 4: Distribución de espaciamientos para una simulación con 1000 repeticiones y 5000 repeticiones.

A partir de ambas figuras se puede ver que, aunque se logran curvas relativamente suaves y similares para los perfiles de concentración, se tiene un caso distinto para la distribución de espaciamientos. En primer lugar, lo que nos indica este resultado, es que tanto para 1000 como para 5000 repeticiones, se obtienen sistemas dinámicos similares, la razón de esto es la cantidad de tiempo de simulación tomada que permite acercarnos al estado estacionario del sistema, por ello, dicho sistema no cambia en el tiempo y a pesar de tener un algoritmo que no es libre de rechazos, se llega al mismo resultado. Sin embargo, debido a la definición para la distribución de espaciamientos, es necesaria tomar una cantidad superior de repeticiones para realizar una estadística más adecuada y es por este motivo, que se logra una mejor curva cuando se realiza un mayor número de repeticiones.

Por otro lado, cabe mencionar, que el realizar una simulación con  $L=5$  habiendo hecho una escogencia del paso espacial  $\Delta x = 1$ , no es muy adecuada para observar la física

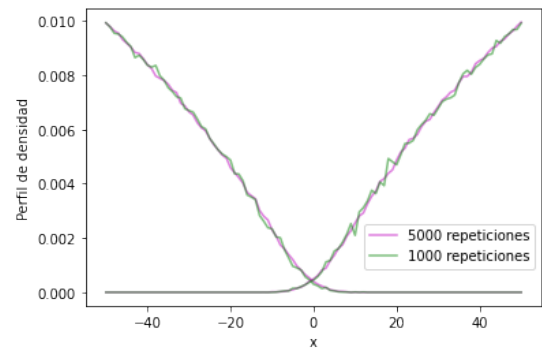


Figura 5: Perfiles de densidad de concentración para una simulación con 1.000 y 5.000 repeticiones.

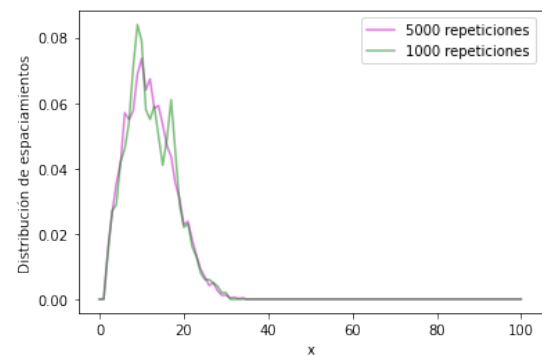


Figura 6: Distribución de espaciamientos para una simulación con 1.000 y 5.000 repeticiones.

del sistema, por lo cuál se toma  $L=50$ , como longitud del sistema para las demás simulaciones por presentar.

Se realizó una segunda simulación, esta vez considerando  $k = \lambda$ , con un valor de 0.5,  $j = 1$  y tiempo de simulación igual a 100.000. En las figuras 5 y 6 se muestran los resultados encontrados para 1.000 y 5.000 repeticiones.

Analizando los resultados encontrados, se puede observar que la escogencia de 5000 repeticiones para el perfil de densidad, arroja un mejor resultado que el obtenido para 1000 repeticiones, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, ninguna de estas dos cantidades es suficiente para representar adecuadamente la distribución de espaciamientos.

Para el análisis del sistema en el estado estacionario, se realiza una simulación con probabilidad de reacción igual a 1, probabilidad de salto igual a 0.5, probabilidad inserción igual a 1 y cantidad de iteraciones igual a 100.000; considerando 50.000 repeticiones, se obtienen las siguientes figuras.

A partir de la figura 7 se puede apreciar con mayor facilidad el solapamiento entre los perfiles de concentración para las partículas A y las partículas B, esto se debe principalmente a la cantidad de realizaciones experimentales tomadas, ya que en cada realización, la evolución del sistema, aunque es

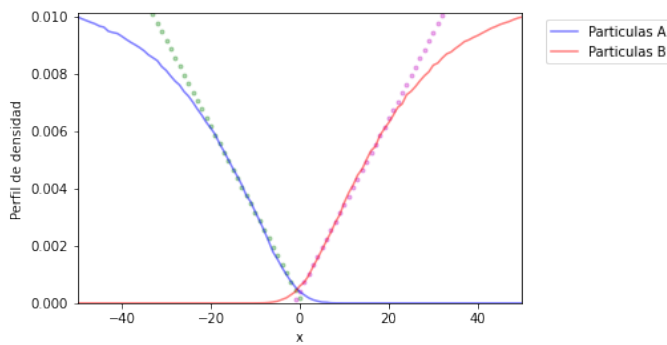


Figura 7: Perfil de concentración para  $L=50$ ,  $k=1$ ,  $j=1$ ,  $\lambda=1$  y 50.000 repeticiones.

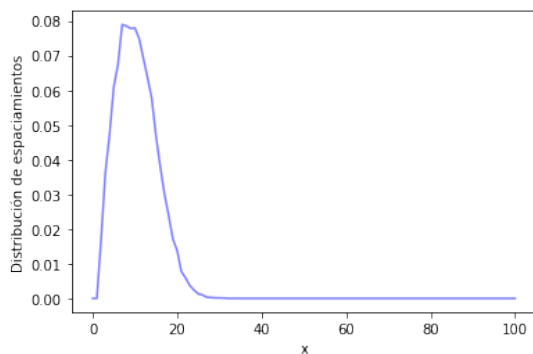


Figura 8: Distribución de espaciamentos para  $L=50$ ,  $k=1$ ,  $j=1$ ,  $\lambda=1$  y 50.000 repeticiones.

regida bajo la misma dinámica, arroja resultados distintos. Otra cosa por mencionar, es la simetría de los perfiles de concentración que se obtiene para ambos tipos de partículas, esto ocurre porque en este caso se tiene igual corriente de inserción de partículas a ambos lados y es posible llegar a un estado estacionario.

En esta imagen también se puede apreciar, que las concentraciones decaen cerca al cero debido a las reacciones, realizando un ajuste lineal, se puede encontrar que los perfiles de concentración decaen dentro de la zona de reacción de manera lineal, siguiendo  $f(x) = -(2,99 + 1,54) \times 10^{-4}$  para las partículas A y  $f(x) = (2,99 + 4,31) \times 10^{-4}$  para las partículas B, ambos ajustes con  $R^2 = 0,99$ , obteniéndose que para ambos

casos se tiene el mismo valor absoluto para la pendiente, manteniendo la simetría ya mencionada.

Por otro lado, a partir de la figura 8 se puede apreciar que, el perfil de concentración para las partículas A y B, difieren espacialmente en un rango de 0 teniéndose lugar 30 espaciamentos, lo cual es consecuente con lo encontrado para los perfiles de concentración, ya que la recta de la aproximación coincide con un error absoluto de 0.0001 en los puntos  $(-20, 6.1 \times 10^{-3})$  y  $(-19, 6.1 \times 10^{-3})$  para A y B respectivamente, es decir que se tiene un mayor decaimiento de las concentraciones entre aproximadamente  $|0|$  y  $|20|$  espaciamentos. En dicha figura se puede apreciar una pequeño salto en el máximo, para corregir esto, se debe tomar una mayor cantidad de iteraciones temporales, para asegurar que el sistema se encuentre en el estado estacionario.

#### IV. CONCLUSIONES

Se concluye que el algoritmo para el método Monte Carlo implementado para representar la dinámica de un sistema de aniquilación de dos reactantes, reproduce de gran manera su comportamiento, siempre y cuando se tomen las suficientes repeticiones experimentales, para el análisis del perfil de densidad de concentraciones se recomienda tomar valores por encima a 5.000 repeticiones. La dificultad para encontrar buenas simulaciones, recae en los parámetros utilizados, sobre todo para los procesos en el estado estacionario ya que dependiendo de estos, el sistema requerirá más o menos tiempo de simulación para llegar al estado deseado. Sin embargo, el costo en tiempo computacional del algoritmo es elevado, debido a que el algoritmo no es libre de rechazos y se requiere de un computador con una buena capacidad para obtener múltiples resultados con múltiples parámetros.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores Ernesto Medina y Juan Pineda, parte del programa de LA CoNGA, por su orientación acerca de este proceso, así como también al profesor Diego Luis González de la universidad del Valle, quien ha estado supervisando de igual manera el desarrollo de este proyecto.

- 
- [1] A. M. Turing. The chemical basis of morphogenesis. 237:37–72, Aug 1952.
  - [2] M. J. E. Richardson. Exact solution of two-species ballistic annihilation with general pair-reaction probability. *Journal of Statistical Physics*, 89(3-4):777–799, Nov 1997.
  - [3] Michel Kuntz and Paul Lavallée. Anomalous diffusion is the rule in concentration-dependent diffusion processes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(1):L5–L8, dec 2003.
  - [4] P. L. Krapivsky. Reaction-diffusion processes with nonlinear

diffusion. *Physical Review E*, 86(4), Oct 2012.

- [5] Daniel ben Avraham and Shlomo Havlin. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. Cambridge University Press, 2000.
- [6] Diego Luis González Cabrera. Notas de clase mecánica estadística. universidad del valle, 2020.
- [7] M Hoyuelos, H O Martin, and E V Albano. Study of the steady state of a two-species annihilation process with separated reactants. *Journal of Physics A: Mathematical and General*,

- 28(18):L483–L489, sep 1995.
- [8] K. Kang and S. Redner. Scaling approach for the kinetics of recombination processes. *Phys. Rev. Lett.*, 52:955–958, Mar 1984.
  - [9] Doug Toussaint and Frank Wilczek. Particle-antiparticle annihilation in diffusive motion. *Journal of Chemical Physics*, 78(5):2642–2647, January 1983.
  - [10] Haim Taitelbaum. Segregation in reaction-diffusion systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 200(1):155 – 164, 1993.
  - [11] Daniel ben Avraham, Martin Burschka, and Charles Doering. Statics and dynamics of a diffusion-limited reaction: Anomalous kinetics, nonequilibrium self-ordering, and a dynamic transition. *Journal of Statistical Physics*, 60:695–728, 09 1990.
  - [12] Miguel A. Rodriguez, Guillermo Abramson, Horacio S. Wio, and Antonio Bru. Diffusion-controlled bimolecular reactions: Long- and intermediate-time regimes with imperfect trapping within a galanin approach. *Phys. Rev. E*, 48:829–836, Aug 1993.
  - [13] Charles Doering and Daniel ben Avraham. Interparticle distribution functions and rate equations for diffusion-limited reactions. *Physical review. A*, 38:3035–3042, 10 1988.