

Középpontosan szimmetrikus Liesegang-gyűrűk: szimuláció egy mozgó grid módszerrel

Izsák Ferenc ELTE TTK Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék

* munkatársak: Lagzi István és Paul Zegeling

BME, FRK szeminárium, 2011. október 19.

Tartalom

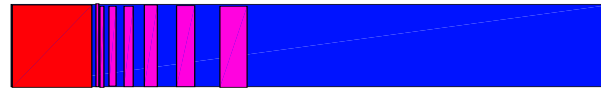
- motiváció
- nehézségek
- az alkalmazott modell
- mozgó grid módszer
- eredmények.

Motiváció I. (általános)

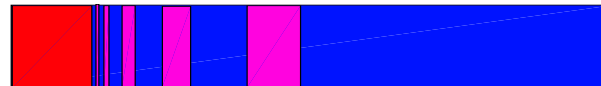
- mintázatképződés szabályozása
 - ◇ mikroskálájú rácsok, mintázatok konstrukciója
 - ◇ „pontforrások” hatásának modellezése
- Liesegang-jelenség: egyszerű, a mechanizmusa ismert, de:
 - ◇ Leír a modell minden megfigyelt instabilitást?
 - ◇ Miért nem reprodukálható mindig a jelenség?
 - ◇ Lehet fordított mintázatokat is reprodukálni?

Motiváció II. (a vizsgált eset)

- Egy- és kétdimenziós esetek összehasonlítása.
 - ◇ Dinamika egy dimenzióban:
 - ▷ Kezdeti koncentráció I.

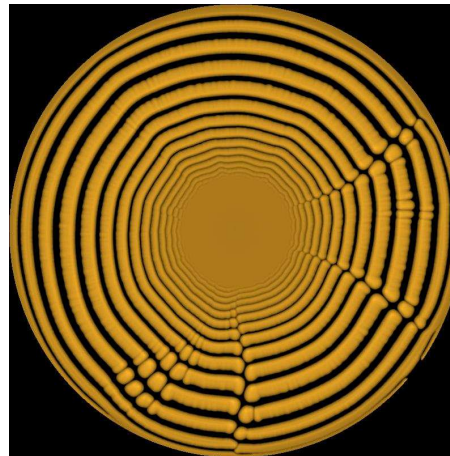


- ▷ Kezdeti koncentráció II.



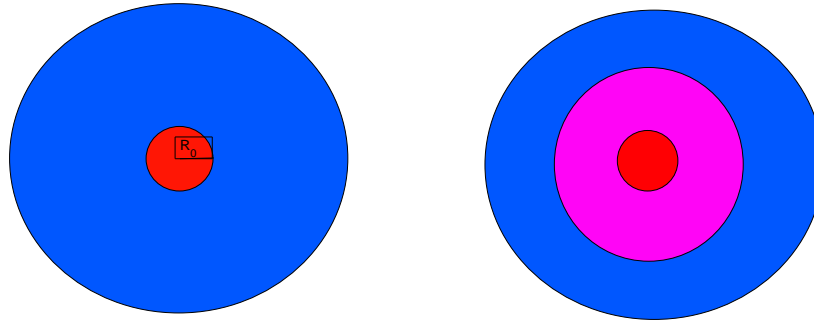
- ▷ kvalitatív kép ugyanaz

- ◇ Megfigyelések 2 dimenziós középpontosan szimmetrikus elrendezés esetén:
 - ▷ "Szokásos" Liesegang-mintázat



H-J. Krug and H. Brandtstädter, J. Phys. Chem. A 103(39),
I. Lagzi, A. Volford and A. Büki, Chem. Phys. Lett. 396
(2004)

▷ Nem alakul ki mintázat bizonyos R_0 belső sugár esetén.



M. Ripszám et. al, Chem. Phys. Lett. 414 (2005),
R. Sultan and S. Panjarian, Physica D 157 (2001)

- Hogy magyarázható és szimulálható ez a dinamika?

Nehézségek a (numerikus) szimulációban

- pontszerű források
- nagy koncentrációkülönbség a mintázatok határán
 - ◇ nagy számításidő
 - ◇ nagy hiba lehetősége a mintázatok határán.

A szimuláció vázlata

- Szükségesek:
 - ◇ a mechanizmus jó modellje
 - ▷ reakció-diffúziós egyenlet megfelelő peremfeltételekkel
 - ▷ a mintázatképződést megadó egyenlet
 - ◇ a fentieknek megfelelő numerikus módszer

A mechanizmus modellje

- Az egyes lépések:
 - ◇ Egy egyszerű elsőrendű reakció:



- ◇ A C anyagfajta fázisszeparációja:
 - *kis sűrűségű* állapot (gyakorlatban: nem látuk csapadékot)
 - *nagy sűrűségű* állapot (gyakorlatban: csapadékot észlelünk)



T. Antal, M. Droz, J. Magnin, Z. Rácz, Phys. Rev. Lett. 83(15)
(1999)

A megfelelő egyenletek 2 dimenzióban

- A modelljűhez tartozó PDE rendszer

$$\partial_t a(t, x, y) = D_a \Delta a(t, x, y) - k_c a(t, x, y)b(t, x, y) \quad (2)$$

$$\partial_t b(t, x, y) = D_b \Delta b(t, x, y) - k_c a(t, x, y)b(t, x, y) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \partial_t c(t, x, y) = & -\lambda \Delta(\epsilon c(t, x, y) - \gamma c^3(t, x, y) + \sigma \Delta c(t, x, y)) \\ & + k_c a(t, x, y)b(t, x, y), \end{aligned} \quad (4)$$

- ◇ ahol a , b , ill. c az A , B , ill. C koncentrációját jelöli
- ◇ (2)-(3) és (4) utolsó tagja felel meg (1)-nek
- ◇ (4) első fele a Cahn - Hilliard - egyenlet a c koncentrációra vonatkozólag
- ◇ a szimulációban dimenziómentes alakot választottunk; a konstansok:

$$D_a = D_b = 1, \quad k_c = 1, \quad \lambda = \epsilon = \sigma = \gamma = 1$$

Az egyenletek 2 dimenzióban (folytatás)

- Megjegyzések:
 - ◇ Hasonló egyenletek igazak 1 és 3 dimenzióban is.
 - ◇ A kapott (4) negyedrendű nemlineáris PDE, semmi remény analitikus megoldásra.
 - ◇ c itt egy „átskálázott” koncentráció; -1 és 1 közt változik:
 - ▷ -1: kis sűrűségű állapot
 - ▷ 1: nagy sűrűségű állapot.

A középpontosan szimmetrikus elrendezés

- Koordinátatranszformáció:

$$a(t, x, y) = a(t, r) \quad b(t, x, y) = b(t, r) \quad c(t, x, y) = c(t, r),$$

ahol $t \in (0, T)$ és $r \in (r_0, R_0)$.

- A megfelelő egyenletek:

$$\partial_t a = \frac{D_a}{r} [\partial_r a + r \partial_{rr} a] - k_c ab \quad (5)$$

$$\partial_t b = \frac{D_b}{r} [\partial_r b + r \partial_{rr} b(t, r)] - k_c ab \quad (6)$$

$$\partial_t c = \left[-\frac{1}{r} - \frac{1}{r^3} + \frac{3}{r} c^2 \right] \partial_r c + \left[-1 + \frac{1}{r^2} \right] \partial_{rr} c \quad (7)$$

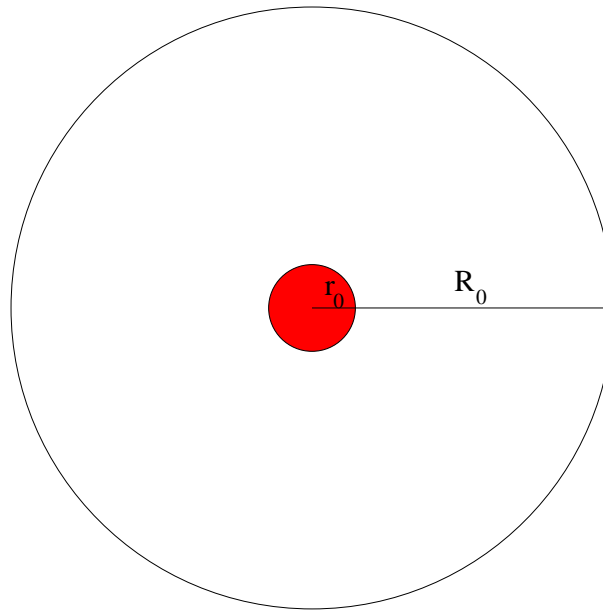
$$+ \partial_{rr} c^3 - \frac{2}{r} \partial_{rrr} c - \partial_{rrrr} c + k_c ab, \quad (8)$$

Kezdeti és peremfeltételek a (5)-(8)

egyenletekhez

- Kezdeti feltételek:

$$a(0, r) = 0, \quad b(0, r) = 1 \quad \text{and} \quad c(0, r) = -1 \quad \text{for } r \in (r_0, R_0).$$



Initial and boundary conditions for (5)-(8) (continued)

- Peremfeltételek:
 - ◇ - A kísérletekben A folyamatosan áramlik be:
 - Ennek megfelelően a rögzített a határon és itt $a \gg b$.
 - ◇ - A kísérletekben A -ból csapadék képződik, B a gélben marad.
 - Ennek megfelelően a semelyik anyagfajta nem áramlik ki a „nagy” gyűrűből.

$$\begin{aligned} a(t, r_0) &= 100, \quad \partial_r a(t, R_0) = 0 \quad \text{for } t \in (0, T) \\ \partial_r b(t, r_0) &= \partial_r b(t, R_0) = 0 \quad \text{for } t \in (0, T) \\ \partial_r c(t, r_0) &= \partial_r c(t, R_0) = 0 \quad \text{for } t \in (0, T), \end{aligned} \tag{9}$$

Initial and boundary conditions for (5)-(8) (continued)

- - A kísérletekben a C csapadék „nem ér el” a külső határig, a belső határon pedig még nem képződik.
 - Ennek megfelelően c összes helykoordináta szerinti deriváltja itt nulla

$$\partial_r d(t, r_0) = \partial_r d(t, R_0) = 0 \quad \text{for } t \in (0, T),$$

ahol $d = \partial_{rr} c$ egy „mesterésges” változó.

- Kezdeti feltétel d -re: $d(0, r) = 0 \quad \text{for } r \in (r_0, R_0)$.

A (2)-(4)-ben adott rendszer dinamikája

- I: A (2)-(3) megoldásainak dinamikája
 - ◇ nagy A - koncentráció $\Rightarrow B$ eltűnik
 - ◇ ha B nincs jelen, akkor A eloszlását a diffúzió határozza meg.
 - ◇ a exponenciális csökkenése (a középponttól mérve)
 - ◇ ab exponenciális csökkenése (a középponttól mérve)

A (2)-(4)-ben adott rendszer dinamikája - folytatás

- C mennyiségének változása
 - ◇ Így is vehetjük:
A dinamikát a Cahn-Hilliard határozza meg, ahol forrástagként a (2)-(3)-ből adódó mennyiséget kell venni.

- ◇ c -re vonatkozó szabad energia:

$$\mathcal{E}(c(t, \cdot)) = \int_{\mathbf{R}^2} \frac{1}{4}(c^2 - 1)^2 + \frac{1}{2}|\nabla c|^2$$

- ◇ \mathcal{E} legfontosabb tulajdonsága:

$$t \mapsto \mathcal{E}(c(t))$$

monoton csökkenő, ha a $k_a \cdot ab$ forrástag nincs jelen.

A fenti állítás bizonyításánál fontos a -hoz tartozó peremfeltételek.

◇ Egyensúlyi állapotok: $c = 1$, $c = -1$.

▷ 1 dimenzióban ismert egyensúlyi állapot: nagy és kis sűrűségű állapotok vannak jelen, a közöttük levő átmenet a

$$\tanh \frac{x}{\sqrt{2}}$$

típusú függvénnyel adható meg.

◇ Az 1 dimenziós CH egyenlet megoldhatósága, dinamikája az \mathcal{E} függvény használatán alapul.

C. M. Elliott and S. Zheng, Arch. Rat. Mech. Anal. 96, 339 (1986).

A (2)-(4)-ben adott rendszer dinamikája - folytatás

- A c változása - folytatás:
 - ◇ Kezdeti állapot: $c(0, r) = -1 \Rightarrow \mathcal{E}(c(0)) = 0$.
 - ◇ Ahogy telik az idő, C eloszlása a forrástag miatt változik, de $\mathcal{E}(c)$ -nek csökkennie kell.
 - ◇ Egy 2 vagy 3 gyűrűből álló csapadékrendszernek van egy minimális energiája . Ha olyan kevés C anyagfajta képződik (egy kis belső gyűrűben), hogy az nem éri el ezt az energiaszintet, akkor nem lesz mintázatképződés.

EGY hatékony szimulációs eljárás: VD diszkretizáció mozgó rácson

- Fő cél: a szokásos „vonalak módszerét” fejleszteni:
 - ◇ A térbeli diszkretizációhoz használt rácsot lépésről lépésre változtatni:
 - ▷ finom rácsot a csapadékszónákhoz közeli részen
 - ▷ durva rácsot egyébként.
 - ◇ A pontosságot növeljük: a várhatóan nagy deriváltat pontosabban lehet így közelíteni.

Mozgó rács technika: koordinátatranszformáció I.

- Kezdeti állapot és fontosabb tulajdonságok:



$$J : (0, T) \times (0, 1) \rightarrow (r_0, R_0),$$

- ◇ Kezdetben egyenletes: $J(0, r) = r_0 + r(R_0 - r_0)$.
- ◇ c deriváltja (változása) nagy \longrightarrow sűrű rácsot veszünk
- ◇ Milyen legyen J ?

- J tulajdonságai:

- ◇ Legyen monoton:

$$r_1 < r_2 \Rightarrow J(t, r_1) < J(t, r_2) \quad \text{for all } t \in (0, T).$$

- ◇ A szomszédos rácspontok távolságának aránya maradjon korlátos:

$$J_{\text{low}} < \frac{J(t, r_1) - J(t, r_2)}{J(t, r_2) - J(t, r_3)} < J_{\text{up}}$$

egyenletesen minden t és egymást követő r_1, r_2, r_3 , valamint $J(t, r_1), J(t, r_2), J(t, r_3)$ rácspontokra.

- ◇ A rácspontok száma adott.

EGyenletek ak koordinátatranszformációhoz

- Egyszerű konstrukció:
 - ◇ ω monitorfüggvény c változására:

$$\omega(t, r) = |\partial_r c(t, r)| + \int_{r_0}^{R_0} |\partial_r c| \, dr$$

- ◇ Minden t -re legyen ezzel szorozva egyenletes a rácstávolság:

$$\Delta r_i \omega_i \text{ is constant,}$$

ahol Δr_i az i -edik és $i + 1$ -edik rácspontok távolsága, ω_i az itt felvett érték.

- ◇ Ez nem jó, a szomszédok távolsága túl gyorsan változik, ezt simítani kell.

- ◇ Egy PDE-t írunk fel a $\mathcal{J} = \partial_r J$ függvényre:

$$s_t \partial_r [\partial_t \mathcal{J} \cdot \omega] + \partial_r [\mathcal{S}(\mathcal{J}) \cdot \omega] = 0,$$

ahol

$$\mathcal{S} = \mathcal{I} - \sigma(\sigma + 1) \partial_{rr}.$$

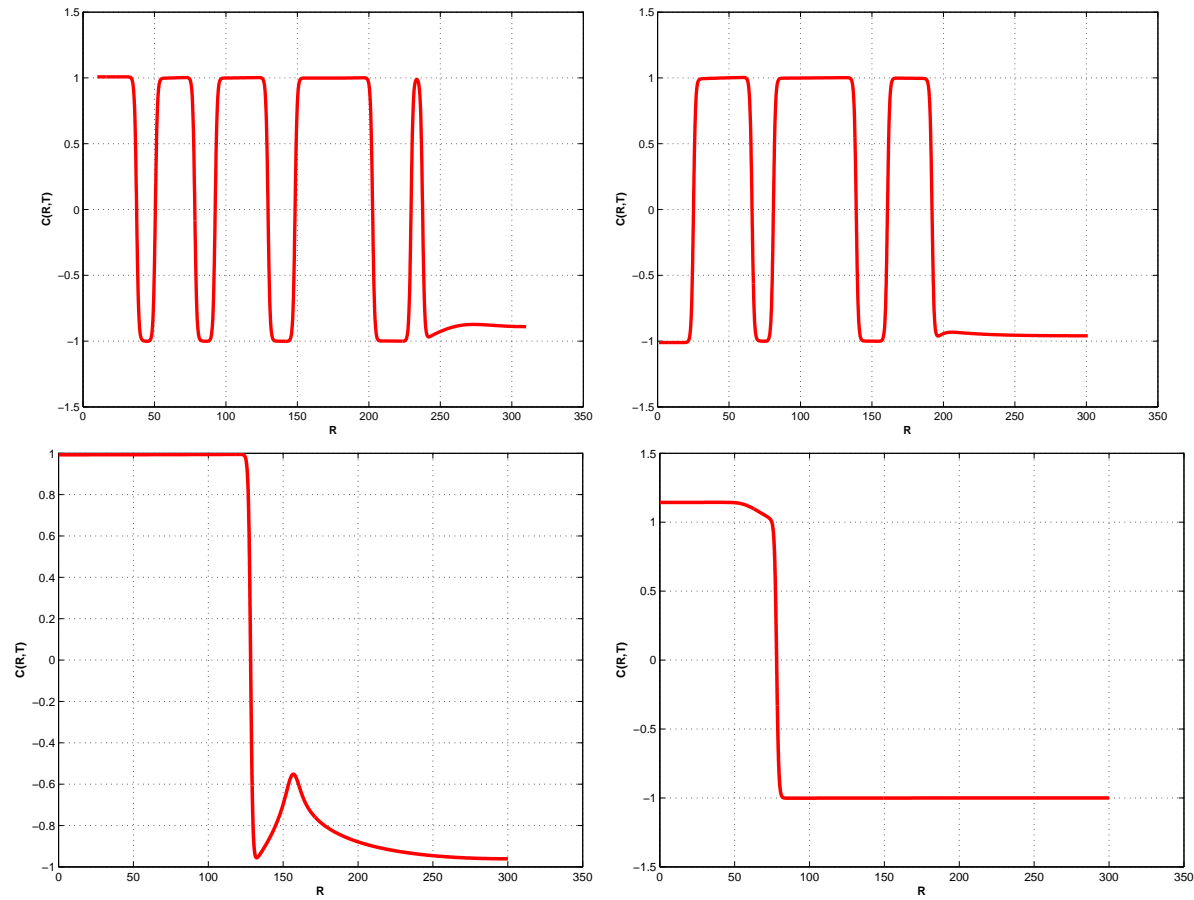
- ▷ σ - térbeli simításhoz
- ▷ s_t - időbeli simításhoz
- ◇ Mindez részletesebben:

A. van Dam, P. A. Zegeling, J. of Comput. Phys. 216 (2006)

Numerical results - precipitate distributions

- Csapadékeloszlás $t = 6000$ -nél.
- Az ábrák $r_0 = 10$, $r_0 = 1$, $r_0 = 0.1$ és $r_0 = 0.01$ -hoz tartoznak.
- x tengely : a belső gyűrű szélétől vett távolság.
 y tengely: a csapadék (átskálázott) koncentrációja.
- Rácspontok száma: 401.

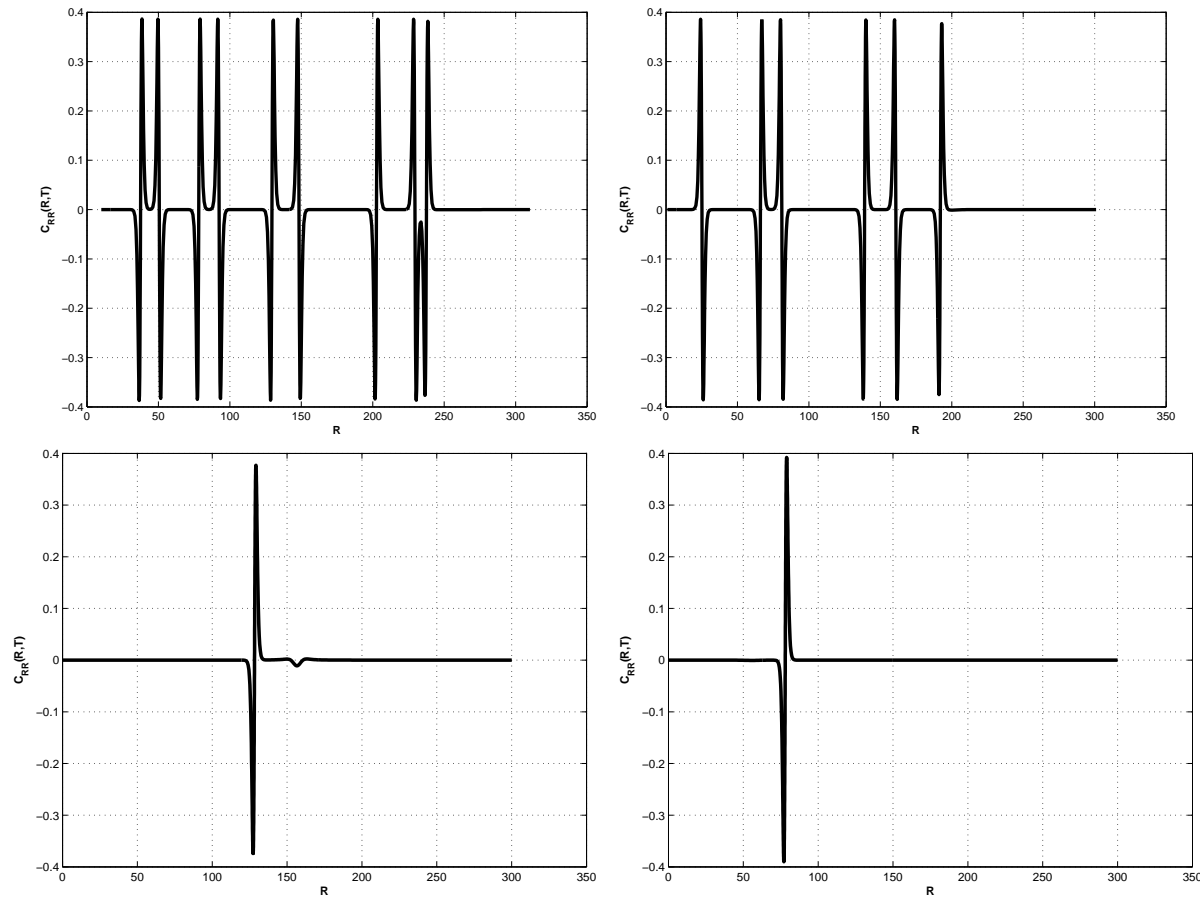
Szimulációs eredmények - a csapadék eloszlása



Szimulációs eredmények - a mesterséges $d = \partial_{rr}c$ változó

- Max. idő: $t = 6000$.
- Az ábrák $r_0 = 10$, $r_0 = 1$, $r_0 = 0.1$ és $r_0 = 0.01$ -hoz tartoznak.
- x tengely : a belső gyűrű szélétől vett távolság.
 y tengely: d értékei.
- Rácspontok száma: 401.

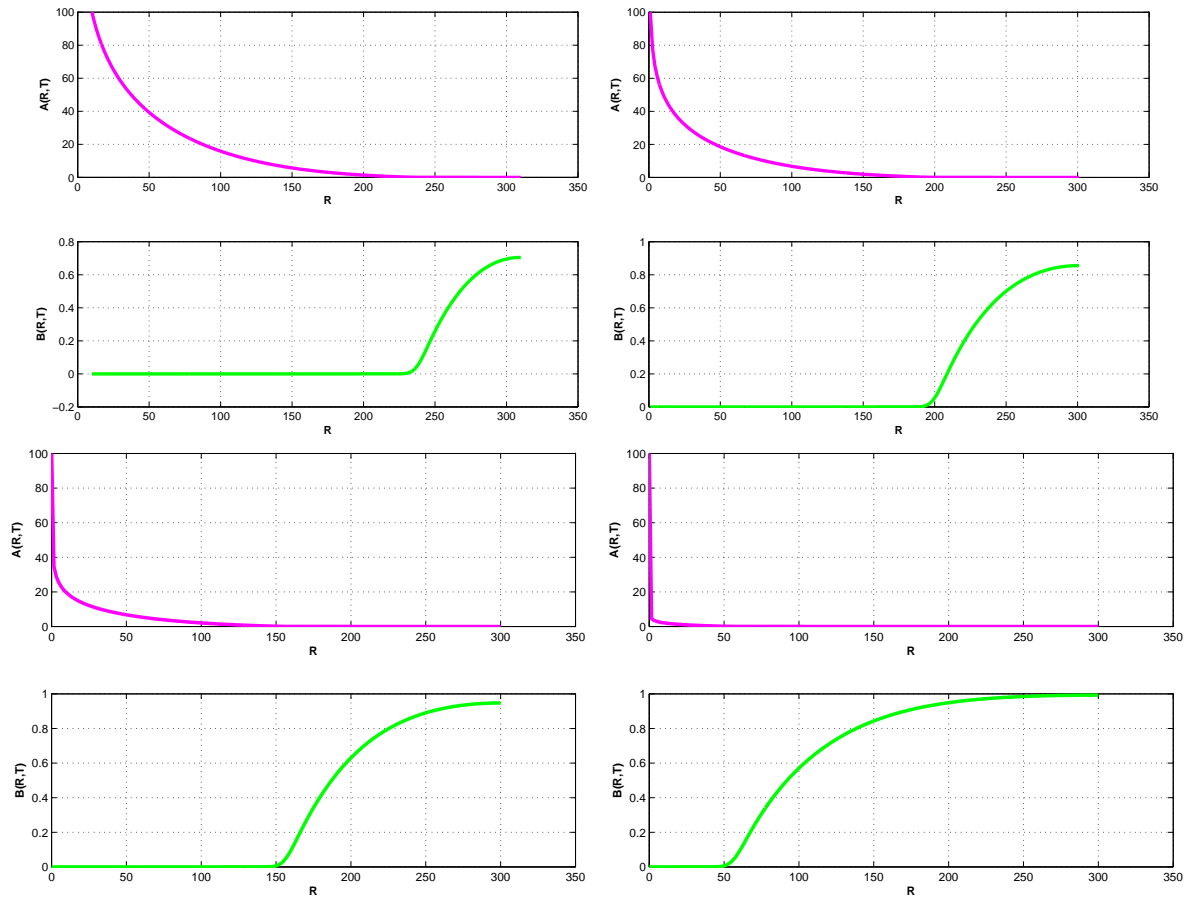
Szimulációs eredmények - a mesterséges $d = \partial_{rr}c$ változó



Szimulációs eredmények - A és B eloszlása a szimuláció végén

- $t = 6000$ időlépés után.
- Fent: A koncentrációja.
Lent: B koncentrációja.
- Az ábrákhoz tartozó belső sugarak: $r_0 = 10$, $r_0 = 1$, $r_0 = 0.1$ és $r_0 = 0.01$.

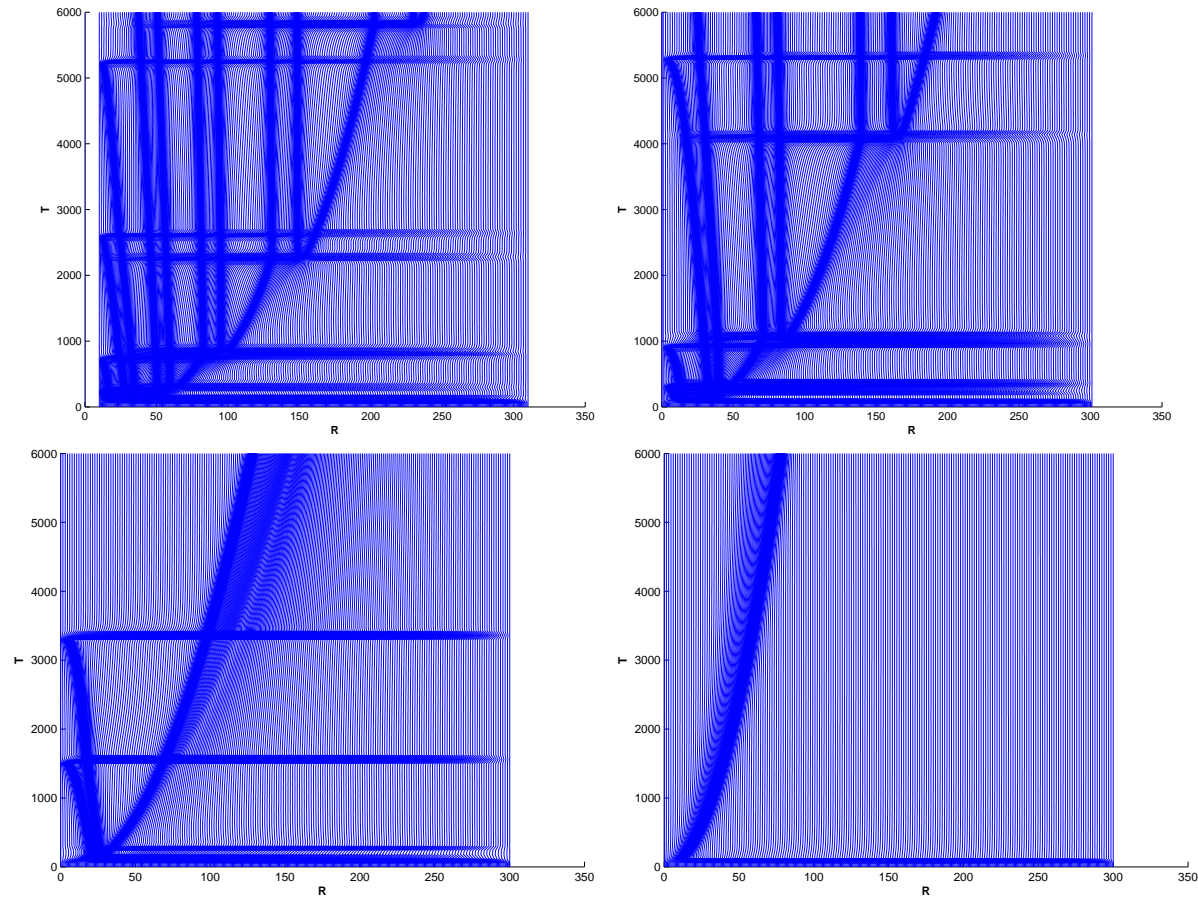
Szimulációs eredmények - A és B eloszlása a szimuláció végén



Szimulációs eredmények - rácstranszformáció

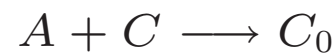
- 6000 időlépés alatt.
- Vízszintes metszet t magasságban: a rács t -ben.
- Az ábrához tartozó belső sugarak: $r_0 = 10$, $r_0 = 1$, $r_0 = 0.1$ és $r_0 = 0.01$.
- Átmeneti állapotok új zónák képződésekor.

Szimulációs eredmények - rácstranszformáció



A visszaoldódás jelensége

- Egy újabb lehetséges reakciólépés - komplexképződés



valamilyen k_d reakció sebességi együtthatóval.

- A megfelelő PDE rendszer:

$$\partial_t a = D_a \Delta a - k_c ab - k_d a(c + 1) \quad (10)$$

$$\partial_t b = D_b \Delta b - k_c ab \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \partial_t c = & -\lambda \Delta (\epsilon c - \gamma c^3 + \sigma \Delta c) \\ & + k_c ab + k_d a(c + 1), \end{aligned} \quad (12)$$

alkalmas kezdeti és peremfeltételekkel.

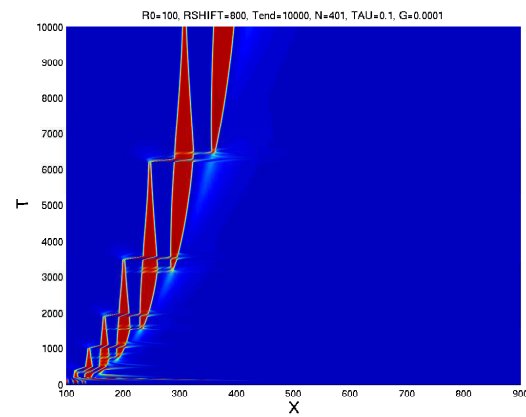
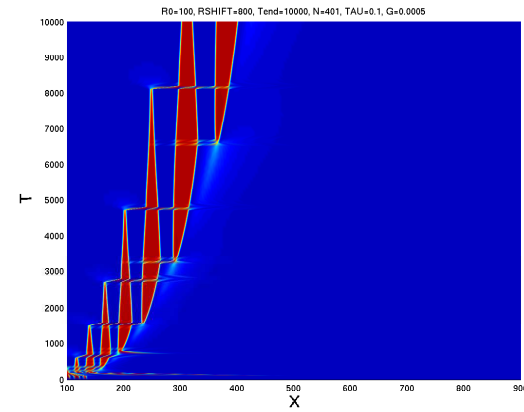
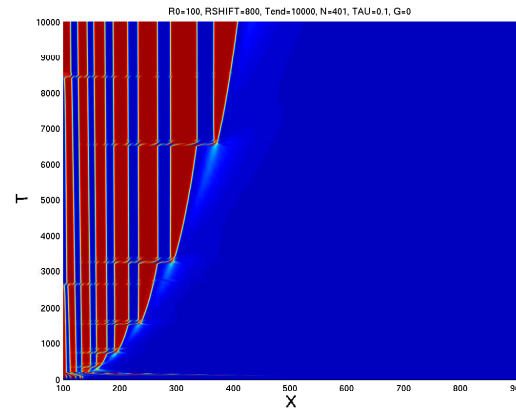
Szimulációs paraméterek - visszaoldódás

- Sebességi együtthatók:

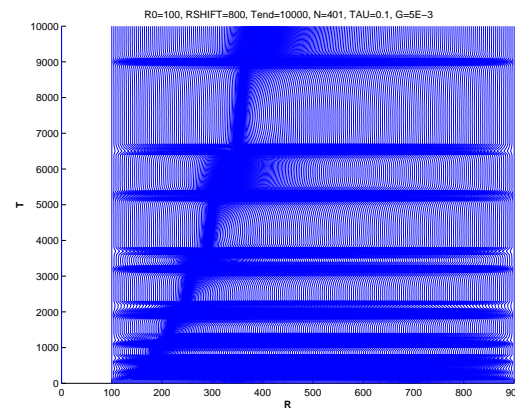
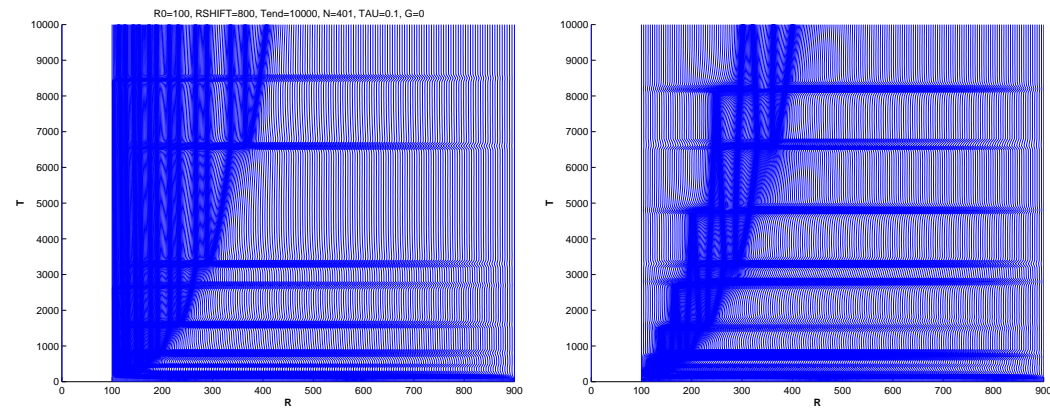
$$k_c = 1, \quad k_d = 0, \quad k_d = 5 \cdot 10^{-3}, \quad k_d = 10^{-4}.$$

- 6000 időlépésen keresztül.
- $r_0 = 100$ minden esetben.
- Vízszintes metszet t -nél: a csapadék eloszlása t -ben.

Szimulációs eredmények - visszaoldódás



Rácstranszformáció a visszaoldódás szimulációja esetén



Pontosság és hatékonyság összehasonlítása a mozgó rács módszerre és az egyenletes felosztású állandó rácson kapott eredményekre

N	módszer	CPU idő	eltérés	vastagság	pozíció
400	Adaptive	3m 21s	0.0109	16	572
600	Adaptive	4m 50s	0.0036	24	562
800	Adaptive	6m 32s	0.0017	22	565
1200	Uniform	2m 24s	XXX	XXX	XXX
1800	Uniform	3m 55s	0.0098	112	598
2400	Uniform	5m 52s	0.0057	118	586
3000	Uniform	7m 44s	0.0038	20	578
6000	Uniform	17m 0s	0.0011	21	568

- Probléma: melyik eredmény melyiknek felel meg?

- XXX - rossz közelítés.