

REAKCIÓFRONTOK TERJEDÉSÉNEK SZTOCHASZTIKUS MODELLEZÉSE

Diplomamunka

Írta: Nagy Noémi

Alkalmazott matematikus szak

Témavezető:

Izsák Ferenc, adjunktus

Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

2009

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. Célkitűzés, motiváció	1
1.2. A dolgozat felépítése	4
1.3. A modellek típusai	5
2. Folytonos, determinisztikus modellek	6
2.1. Reakció-diffúzió rendszerek	6
2.1.1. A kémiai reakciót modellező egyenletek	7
2.1.2. A diffúzió modellezése	12
2.2. Egy példa a front terjedésének vizsgálatára	13
3. Autokatalitikus reakció frontjának sztochasztikus modellezése	22
3.1. A diffúzió modellezése	22
3.1.1. Az egydimenziós Random Walk algoritmus a $\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ diffúziós egyenlet megoldásának modellezésére	23
3.1.2. Az egydimenziós Global Random Walk algoritmus	25
3.1.3. Szimuláció a GRW algoritmus alapján	28
3.1.4. A kétdimenziós Random Walk és Global Random Walk algoritmus a $\frac{\partial p}{\partial t} = D \nabla^2 p$ diffúziós egyenlet megoldásának modellezésére	29
3.1.5. Szimuláció a GRW algoritmus alapján két dimezióban	31
3.2. A sztochasztikus modellhez tartozó szimuláció	33
3.2.1. A jodát-arzénessav reakció	33
3.2.2. A folytonos szimuláció leírása	35
3.2.3. A sztochasztikus szimuláció leírása	40
3.3. Az eredmények értékelése	41

4. Összefoglalás	49
A. Program a folytonos modell szimulációjához	51
B. Program a sztochasztikus modell szimulációjához	54

Ábrák jegyzéke

2.1.	(a) A rezgés növekedési rátájának (σ) változása az egyes hullámszámok (k) függvényében a diffúziós hányados (D) egyes értékeire, ahol $D \in [0.1, 0.5]$. (b) Az előző grafikon $D \in [0.025, 0.1]$ esetén.	19
2.2.	(a) A növekedési ráta maximális értéke (σ_{\max}) D függvényében. (b) Azon k értékek (k_{\max} -al jelölve), ahol σ_{\max} felvétetik adott D esetén.	20
2.3.	D függvényében a növekedési ráta maximális értéke (σ_{\max}).	21
3.1.	(a) A jodidion kezdeti koncentrációja kis perturbációval. (b) A jodátion kezdeti koncentrációja.	37
3.2.	A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.17$, $t_{\max} = 20000$	38
3.3.	A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.2$, $t_{\max} = 20000$	38
3.4.	A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.3$, $t_{\max} = 20000$	39
3.5.	A sztochasztikus szimuláció szórása $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$	42
3.6.	Két véletlen szimuláció eredménye $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$	43
3.7.	A sztochasztikus szimuláció várhatóértéke 5 szimuláció átlagából $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$	43
3.8.	(a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.15$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.15$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	44
3.9.	(a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.125$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.125$, $k = 15000, 25000, 40000, 55000$	45
3.10.	(a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.1$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.1$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	45

3.11. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.09$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.09$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	46
3.12. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.075$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.075$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	46
3.13. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.065$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.065$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	47
3.14. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.05$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.05$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$	47
3.15. A felhasadás mértéke D függvényében a folytonos szimuláció alapján. . . .	48

1. fejezet

Bevezetés

1.1. Célkitűzés, motiváció

Megfigyelték, hogy bizonyos paraméterértékeknél egy kémiai reakcióban az egyik reakciótermék keletkezését jelző zóna alakja instabil. Azaz miután a reakciótermék kezdetben egy egyenes mentén (pl. a reagenseket elválasztó fal) keletkezett, az egyenes egy irányba eltolódott, ugyanakkor egyre inkább szabálytalan lett, majd idővel szabályos hullámmá alakult. Igazolták, hogy a jelenség egy rögzített típusú reakció esetén is főképp attól függ, hogy a két reagens diffúziós állandóinak mekkora a hányadosa. Azonban az analitikus módszerrel megfelelően talált hányados esetén még nem mutatkozik minden esetben a fenti jelenség. Ezért a fenti folyamatot többféle modellel megvizsgáljuk, az ezek alapján kapott szimulációk eredményét összehasonlítjuk.

A reakció-diffúzió rendszerek folytonos determinisztikus modelljei olyan szemilineáris parabolikus parciális differenciálegyenlet-rendszerek, amelyekben szerepelnek az ismeretlen függvényeket tartalmazó nemlineáris tagok, ezek modellezik magát a reakciót. Az ismeretlen függvények pedig az egyes anyagfajták koncentrációját írják le.

Az ilyen egyenletek vizsgálatának fontos eszköze speciális típusú, utazóhullám megoldások viselkedésének tanulmányozása, és főként azok stabilitásának elemzése. A témakör egy naprakész, rövid összefoglalása megtalálható P. Grindrod könyvében [1].

A következő reakcióval fogunk foglalkozni:



ahol $c_0 \in \mathbb{R}^+$ a reakció intenzitását megadó sebességi együttható.

A rendszert két dimenzióban tekintjük, ahol $a(t, x, y)$ és $b(t, x, y)$ jelöli az A és B anyagok koncentrációját a t időpillanatban az (x, y) pontban. Itt

$$a : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow [0, 1], b : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow [0, 1]$$

$C^2(\mathbb{R}^+ \times \Omega)$ -beli függvények, és $\Omega := \mathbb{R} \times [0, L]$. Szemléletesen a reakció egy végtelen „csőben” zajlik.

Az ezen reakcióhoz tartozó reakció-diffúzió rendszer a következő alakú:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D_A \nabla^2 a - ab^2, \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D_B \nabla^2 b + ab^2, \end{aligned} \tag{1.2}$$

ahol D_A és D_B rendre az A és a B anyaghoz tartozó diffúziós állandók.

Ennek az utazóhullám megoldásait, illetve azok stabilitását fogjuk a dolgozatban részletesen megvizsgálni szimulációk segítségével. A reakciótér azon részeit, ahol a reakció intenzívebben zajlik, reakciófrontnak fogjuk hívni. (Ezek olyan tartományok, ahol a megoldás t szerinti deriváltja „lényegesen” nagyobb, mint a reakciótér többi részén). Szemléletesen a reakciófront terjedése határozza meg az utazóhullámot. Azt mondjuk, hogy a reakciófront stabil, ha az utazóhullám megoldás stabil, és a front instabil, ha az utazóhullám megoldás instabil.

Belátták, hogy az (1.1) reakcióban ha a két anyagfajta diffúziós állandójának a nagysága lényegesen különbözik, akkor ezek reakciójának mentén kialakuló front instabil lesz [2]. A (1.2) egyenletrendszerben adott folytonos modell alapján a dolgozatban olyan szimulációt használunk, ahol térben a véges differencia módszert, míg időben az explicit Euler-módszert alkalmazzuk. Ez a szimuláció valóban visszaadja az ismert eredményeket, azaz létezik egy olyan $c \in \mathbb{R}$ konstans, hogy ha $D = \frac{D_B}{D_A}$ és $D < c$, akkor a front instabil; ha viszont $D \geq c$, akkor a front stabil [3]. A gyakorlatban is megfigyeltek hasonló jelenségeket, például alga telepek terjedésnél azok kezdetben egyenes határa idővel egyenetlenné válik [4].

Érdekes kérdés, hogy igaz-e ez akkor is, ha a diffúziót valamilyen diszkrét sztochasztikus modell alapján szimuláljuk. A dolgozatban az általános véletlen bolyongás algoritmusát (röviden GRW, a global random walk elnevezésből) használjuk a diffúzió modellezésére, ugyanis ismeretes, hogy határátmenetet véve, ezzel a módszerrel modellezett

folyamat a diffúziós egyenlet megoldását adja. A reakció modellje viszont ebben az esetben is determinisztikus marad. Fennáll-e, hogy a sztochasztikus modell is ugyanarra az eredményre vezet, mint a folytonos: reakciófront felhasadása továbbra is a diffúziós együtthatótól függ? Hasonlíthatnak-e az eredmények legalább kvalitatív módon a folytonos modellből kapott dinamikára?

A reakció-diffúzió modellek egyértelmű megoldás függvényt szolgáltatnak a szimuláció során (megfelelő kezdeti feltételek mellett), ami megmutatja, hogy hogyan viselkedik a vizsgált folyamat. Azonban a valóságban a megfigyelt jelenség az analitikus megoldástól kissé eltérő viselkedést is mutathat, hiszen a kémiai reakciók a tapasztalatok szerint nagyon érzékenyek. Ezért (1.1) reakció matematikai modelljében fontos figyelembe venni a véletlen hatásokat, fluktuációkat több szempontból.

- A kezdeti feltételeket a gyakorlatban nehéz pontosan úgy rögzíteni, ahogy azt az egyenletek felírásánál a képletekben megadtuk.
- Nehéz a kezdeti koncentrációt is éppen annyinak beállítani, mint a kezdeti feltételben. Ha még ez nagy pontossággal sikerül is, akkor is főleg gélben levő anyagok esetében nehéz elérni, hogy egyenletesen mindenhol ennyi legyen a koncentráció. A gyakorlatban talán ez a legnagyobb probléma.
- A reakcióban szereplő k_a és k_b sebességi együtthatók értéke ismert, azonban ezeket nem egyszerű megmérni, így még az általánosan elfogadott érték is pontatlan lehet.
- Az egyes anyagok koncentrációjában és a gélben levő egyenletlenségek a reakció során egyre erősebbé válhatnak: ha egy kis tartományon a többihez képest több anyagfajta van jelen, akkor az autokatalitikus tulajdonság miatt ez a különbség csak fokozódik. Fontos megvizsgálni, hogy a rendszerben jelen levő diffúzió képes-e ezeket az egyenletlenségeket jelentősen csökkenteni.

Olyan modelleket akarunk elfogadni és használni, amelyek a véletlen hatásokra nézve is stabilak, azaz kvalitatív viselkedésük nem változik akkor sem, ha a valamilyen sztochasztikus modellt használunk, ahol a rendszerben levő fluktuációkat is figyelembe vesszük. Másrészt fontos az is, hogy a sztochasztikus modellből kapott szimuláció alapján rámutassunk, hogy valamilyen kémiai rendszer nagyon érzékeny a fellépő fluktuációkra; habár a

differenciálegyenletek elméletéből ismert értelemben stabil, a megfelelő kísérletek nehezen reprodukálhatók.

1.2. A dolgozat felépítése

A reakció-diffúzió modellek általános leírása után, a folytonos, determinisztikus modellt ismertetjük. Meg fogjuk mutatni, hogy a (1.2) egyenletrendszer ekvivalens a

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t}(t, x, y) &= \nabla^2 \tilde{a}(t, x, y) - \tilde{a}(t, x, y) \tilde{b}^2(t, x, y), \\ \frac{\partial \tilde{b}}{\partial t}(t, x, y) &= D \nabla^2 \tilde{b}(t, x, y) + \tilde{a}(t, x, y) \tilde{b}^2(t, x, y),\end{aligned}\tag{1.3}$$

egyenletrendszerrel, ahol D -vel jelöljük a B anyag és az A anyag diffúziós együtthatóinak hányadosát. Az, hogy a két rendszer ekvivalens, azt fogja jelenteni, hogy a rendszerek megoldásfüggvényei folytonos lineáris transzformációkkal egymásba vihetők. Pontosabban belátjuk, hogy ha $a(t, x, y)$ és $b(t, x, y)$ megoldásai (1.2)-nek, akkor az

$$\tilde{a}(t, x, y) := \sqrt{c_0} a(t, \sqrt{D_A} x, \sqrt{D_A} y), \quad \tilde{b}(t, x, y) := \sqrt{c_0} b(t, \sqrt{D_A} x, \sqrt{D_A} y)$$

módon definiált koncentráció függvények megoldásai (1.3)-nak. A folytonos modellt a fejezetben az (1.3) rendszer segítségével vizsgáljuk tovább, mert itt megjelenik a diffúziós együtthatók hányadosa, melynek nagyságától függ a front stabilitása. A reakciófront fogalmának bevezetése után azt fogjuk elemezni, hogy milyen esetekben lesz a front stabil illetve instabil, ez lényegében egy utazóhullám stabilitásvizsgálata megfelelő peremfeltételek mellett. A fő ötlet a következő: az (1.1)-es reakcióban a B anyag diffúziós állandója a reakciófrontra stabilizáló hatással van, míg az A anyag nagy diffúziós állandója instabilizáló hatással. Ezt továbbgondolva, ha D_A értéke jelentősen nagyobb D_B -nál, akkor a front instabillá válik, ezt precízen leírva: ha $D = \frac{D_B}{D_A}$ és $D < c$, akkor a front instabil megfelelő $c \in \mathbb{R}$ konstans mellett.

A következő fejezetben a diszkrét sztochasztikus modell elméleti megvalósításának a lehetőségét igazoljuk. A diffúziót modellezzük csak sztochasztikusan, a reakció determinisztikus marad. Megmutatjuk, hogy a diffúziós folyamat jól modellezhető, mind a véletlen bolyongás algoritmussal, mind az általánosított véletlen bolyongás modellel. Emellett ha jól állítjuk be a bemeneti paramétereket, akkor mindkét algoritmus ugyanazon diffúziós egyenlet megoldását adja. Már itt megemlítjük, hogy az általánosított véletlen

bolyongás abban tér el az egyszerű véletlen bolyongástól, hogy ilyenkor egy időlépés során néhány részecske a cellában maradhat.

Végül a megírt szimulációk eredményeit vizsgáljuk.

1.3. A modellek típusai

A kémiai reakciók alább ismertetett modelljeit a következő területeken alkalmazzák: reakciókinetika (kémia), populációdinamika (biológia), biokémiai folyamatok vizsgálata.

A modellek típusait időbeli változás, az állapotok leírása és a reakció dinamikája alapján különböztetjük meg:

- időbeli változás alapján: diszkrét idejű, folytonos idejű
- az állapot leírására vonatkozólag: diszkrét, folytonos
- a reakció dinamikájára vonatkozólag: determinisztikus, sztochasztikus

A modellben leírt mennyiségek:

- anyagfajták

Példák: O_2 , Fe, valamilyen fehérje, valamilyen hosszú láncú szénhidrogén, egy radioaktív izotóp, egy algafajta.

Jelölésük: S_1, S_2, \dots, S_N - anyagfajták

$X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t)$ - (ismeretlen) függvények, melyek egy adott térrészen az anyagok mennyiségét adják meg az idő függvényében.

A modellek típusa szerint az alábbi függvények fordulhatnak elő:

- $X_i : \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$ folytonos idejű folytonos determinisztikus modellben
- $X_i : \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}$ folytonos idejű diszkrét determinisztikus modellben
- $X_i(t)$ egy folytonos eloszlású valószínűségi változó minden $t \in \mathbb{R}_0^+$ esetén – folytonos idejű folytonos sztochasztikus modellben
- $X_i(t)$ egy diszkrét eloszlású valószínűségi változó minden $t \in \mathbb{R}_0^+$ esetén – folytonos idejű diszkrét sztochasztikus modellben

- a reakciók sebességi együtthatói

jelölésük: c_1, c_2, \dots, c_M .

2. fejezet

Folytonos, determinisztikus modellek

2.1. Reakció-diffúzió rendszerek

Egymással reakcióba lépő anyagfajták mennyiségének időbeli változását szeretnénk modellezni és leírni. A változást több hatás idézi elő: az anyagfajták közötti reakció és a diffúzió. A továbbiakban azzal foglalkozunk, hogyan lehet e két hatást egy reakció-diffúzió egyenlet segítségével lejegyezni.

A modellezés során a következő jelöléseket használjuk:

- S_i - az i -edik anyagfajta ($i \in \overline{1, N}$),
- $X_i(t, \mathbf{x})$ az i -edik anyagfajta koncentrációja a t időpillanatban az $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ helyen, ahol $X_i : \mathbb{R}_0^+ \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^+$ (ismeretlen) függvény ($i \in \overline{1, N}$),
- D_i - az i -edik anyagfajta diffúziós állandója, ahol $D_i \in \mathbb{R}$ ($i \in \overline{1, N}$),
- c_j - a j -edik reakció sebességi együtthatója, ahol $c_j \in \mathbb{R}$ ($j \in \overline{1, M}$).

A modellezés során végig feltesszük, hogy a hőmérséklet esetleges változása nem befolyásolja sem a reakciót, sem a diffúziót.

Az ismeretlen mennyiségeknek az $X_i(t, \mathbf{x})$ függvények ($i \in \overline{1, N}$) felelnek meg, amelyekre vonatkozóan általában egy parciális differenciálegyenletet vagy parciális differenciálegyenletrendszerrel írunk fel, amely tartalmazza a reakciót modellező tagokat és a diffúziót modellezőket is.

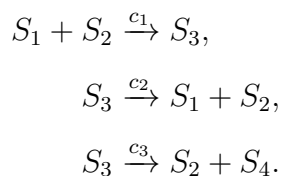
2.1.1. A kémiai reakciót modellező egyenletek

Ebben a fejezetben azt tárgyaljuk, hogyan lehet egy reakciót tömören lejegyezni és a hozzátartozó differenciálegyenletet felírni. Itt néhány példára és az alapelv ismertetésére szorítkozunk.

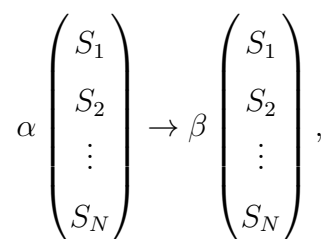
A modellezés elve: csak az anyagfajták mennyisége és a sebességi együtthatók befolyásolják a reakciót: *tömeghatás típusú* kinetikát feltételezünk. Tehát ebben a részben a diffúziónak a koncentrációváltozásra gyakorolt hatását nem tekintjük.

Reakciók sémája (jelölése):

1. Példa (Michaelis - Menten reakció):



2. Általában:



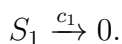
ahol $\alpha, \beta \in \mathbf{R}^{M \times N}$.

A fenti példában

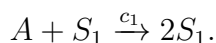
$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Egyes alapvető reakciótípusok sémája:

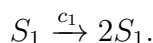
1. Bomlás:



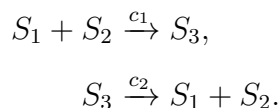
2. Katalízis (ahol A a katalizátor; a reakció során a mennyisége nem csökken):



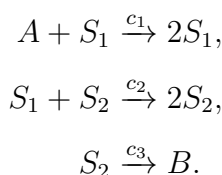
3. Autokatalízis (pl. láncreakció):



4. Megfordítható reakció (példa - a Michaelis - Menten reakció első két lépéséből álló reakció):

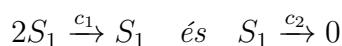


5. A Lotka-Volterra - modell a reakciókinetika fenti formalizmusával megfogalmazva:



Itt S_1 a zsákmány (préda), amelynek összömege az állandó mennyiségben jelen levő táplálékon növekszik, S_2 pedig a ragadozó, amelynek összömege a préda felhasználásával növekszik, de ugyanakkor saját összömegevel arányosan csökken is.

1. Megjegyzés. - *A kinetikai differenciálegyenlet felírása kapcsán látni fogjuk, hogy a reakciósémákat nem szabad „egyszerűsíteni”, azaz például a*



reakciók nem ekvivalensek egymással semmilyen c_1 és c_2 sebességi együtthatók esetében sem.

- *A fenti reakciókban szereplő A és B (katalizátor ill. „bomlástermék”) helyett a sémákban nullát is írhatnánk.*

A kinetikai differenciálegyenlet felírása:

Az $X_i(t, \mathbf{x})$ függvény időbeli változásának felírásához az anyagfajták közötti reakciót \mathbf{x} egy kis környezetében fogjuk vizsgálni, pontosabban $B_r(\mathbf{x})$ -ben, azaz az n dimenziós \mathbf{x} középpontú r -sugarú gömbben.

A következő feltételezésekkel élünk:

- $B_r(\mathbf{x})$ -ben a anyagfajták részecskéi egyenletesen oszlanak el, elég kicsi $r > 0$ esetén (a „jól elkevert rendszer, a koncentráció homogén” mondat helyett),

- a részecskék egymástól függetlenül mozognak,
- a reakció a részecskék ütközése által megy végbe,
- a részecskeszám változását rövid ideig követjük nyomon,
- a rövid idő alatt a reakció során átalakult részecskék száma nem befolyásolja a ütközések valószínűségét.

Példákon mutatjuk be a reakcióegyenlet felírását:

1. Példa: Az $S_1 + S_2 \xrightarrow{c_1} S_3$ reakció esetében.

Ha az S_2 típusú részecskék számát rögzítjük, akkor az S_1 típusúak számát n -szeresére növelve az ütközések számának várható értéke is n -szeresére növekszik. Vagyis a keletkezett S_3 típusú részecskék száma lineárisan függ mindkettőtől, azaz ha $X_i^{B_r(\mathbf{x})}(t)$ -vel jelöljük az i -edik anyagfajta mennyiségét (részecskeinek a számát) a t időpontban $B_r(\mathbf{x})$ -en, akkor

$$X_3^{B_r(\mathbf{x})}(t + \delta_t) - X_3^{B_r(\mathbf{x})}(t) = k \cdot \delta_t \cdot X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t),$$

amiből $\delta_t \rightarrow 0$ esetén azt kapjuk, hogy

$$\dot{X}_3^{B_r(\mathbf{x})}(t) = k X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t).$$

Ez azonban nem írja le teljes egészében a reakciót, mert annak során S_1 és S_2 mennyisége is változik. A fenti gondolatmenetet használva az S_2 anyag mennyisége:

$$X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t + \delta_t) - X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t) = -k \cdot \delta_t \cdot X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t),$$

azaz

$$\dot{X}_2^{B_r(\mathbf{x})}(t) = -k X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t),$$

és ugyanígy

$$\dot{X}_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) = -k X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t).$$

Fontos megemlíteni, hogy - elég kicsi r esetén - a k együttható r -től függ a következő módon:

$$k(r) = c_1 \frac{1}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))},$$

ahol c_1 a sebességi együttható és $\lambda : \mathcal{B}(\mathbb{R}^n) \rightarrow \mathbb{R}_0^+$ a Lebesgue-mérték.

Azaz a

$$\begin{aligned}\dot{X}_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) &= -c_1 \frac{1}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))} X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t), \\ \dot{X}_2^{B_r(\mathbf{x})}(t) &= -c_1 \frac{1}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))} X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t), \\ \dot{X}_3^{B_r(\mathbf{x})}(t) &= c_1 \frac{1}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))} X_1^{B_r(\mathbf{x})}(t) X_2^{B_r(\mathbf{x})}(t)\end{aligned}\tag{2.1}$$

egyenletek teljesülnek, hiszen ha egységnyi Lebesgue-mértékű gömbön adott mennyiségű S_1 és S_2 anyagfajták mellett adott S_3 változása, akkor az $\frac{1}{n}$ Lebesgue-mértékű gömbön az egyenletes eloszlás miatt $\frac{1}{n}$ -szer annyi S_1 és $\frac{1}{n}$ -szer annyi S_2 részecske van jelen, melyekből ugyancsak az egyenletes eloszlás miatt $\frac{1}{n}$ -szer annyi S_3 képződik, miközben az ütközések számának várható értéke $\frac{1}{n^2}$ -szeresére nő. Tehát ahhoz, hogy az egyenlet igaz maradjon, az összefüggés jobb oldalát $\frac{1}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))}$ -vel, vagyis n -nel meg kell szorozni.

Megjegyezzük, hogy a felírt egyenletekben az elég kicsi $r > 0$, a $t \in \mathbb{R}$ és a $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ is tetszőleges volt.

A kitűzött cél az $X_i(t, \mathbf{x})$ koncentráció függvényekre felírni a kinetikai differenciálegyenletet. Az i -edik anyagfajta koncentrációját a t időpontban az \mathbf{x} helyen a következő módon határozhatjuk meg:

$$X_i(t, \mathbf{x}) := \lim_{r \rightarrow 0} \frac{X_i^{B_r(\mathbf{x})}(t)}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))}.$$

Ha r elég kicsi, akkor $\frac{X_i^{B_r(\mathbf{x})}(t)}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))}$ kifejezés - mint r függvénye - konstans az egyenletes eloszlás miatt, így a t szerinti deriválás „bevihető a limesz mögé”:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\dot{X}_i^{B_r(\mathbf{x})}(t)}{\lambda(B_r(\mathbf{x}))}.$$

Ezek után egyszerűen adódik a (2.1) egyenletből a kinetikai differenciálegyenlet a $X_i(t, \mathbf{x})$ koncentráció függvényekre :

$$\begin{aligned}\frac{\partial X_1}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_2}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_3}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}).\end{aligned}\tag{2.2}$$

2. Példa: A $2S_1 \xrightarrow{c_1} S_2$ reakció esetében. A fenti feltételezésekkel élve: ha az S_1 típusú részecskék számát n -szeresére növelem, akkor az ütközések száma n^2 -szeresére fog növekedni, mert akkor az eredeti állapothoz képest n -szer annyi részecske ütközhet, és mindegyik várhatóan n -szer annyi részecskével ütközik. Ezért az előbbi gondolatmenet alapján

$$\frac{\partial X_2}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = c_1[X_1(t, \mathbf{x})]^2,$$

és ugyanígy

$$\frac{\partial X_1}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = -2c_1[X_1(t, \mathbf{x})]^2.$$

A kinetikai differenciálegyenlet alakja általában:

Az egyes anyagfajták mennyiségének változását a reakciólépésekre összegezzük. Az r -edik reakciólépésben a j -edik anyagfajtából $\beta[r, j] - \alpha[r, j]$ keletkezik minden „ütközés” során, ha $\alpha[r, j]$ -val jelöljük, hogy az r -edik reakciólépésben a j -edik anyagfajtából a reakcióséma bal oldalán mennyi szerepelt, illetve $\beta[r, j]$ legyen az r -edik reakciólépésben a j -edik anyagfajta mennyisége a jobb oldalon. Ezt figyelembe véve

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= \sum_{r=1}^M (\beta[r, 1] - \alpha[r, 1])c_r \prod_{j=1}^N X_j(t, \mathbf{x})^{\alpha[r, j]}, \\ \frac{\partial X_2}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= \sum_{r=1}^M (\beta[r, 2] - \alpha[r, 2])c_r \prod_{j=1}^N X_j(t, \mathbf{x})^{\alpha[r, j]}, \\ &\dots = \dots \\ \frac{\partial X_N}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= \sum_{r=1}^M (\beta[r, N] - \alpha[r, N])c_r \prod_{j=1}^N X_j(t, \mathbf{x})^{\alpha[r, j]}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

Az (2.3) differenciálegyenletre a tömörebb

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = (\alpha, \beta)(\mathbf{X}(t)) \tag{2.4}$$

alakban hivatkozunk.

A modellben szereplő mátrixok tulajdonságai:

1. $\alpha(r, \cdot) \neq \beta(r, \cdot)$, azaz minden reakcióban történik valami.

2. $r_1 \neq r_2 \Rightarrow (\alpha(r_1, \cdot) \neq \alpha(r_2, \cdot))$ vagy $\beta(r_1, \cdot) \neq \beta(r_2, \cdot)$, azaz semmit sem írunk fel kétszer.
3. Minden n -hez van olyan r , hogy $\alpha(r, n) \neq 0$ vagy $\beta(r, n) \neq 0$, azaz minden anyagfajta valamelyik reakcióban résztvesz.
4. Minden r és minden n esetén igaz, hogy ha $\beta(r, n) - \alpha(r, n) < 0$, akkor $\alpha(r, n) > 0$. Ez β nemnegativitásának következménye; egy anyagfajta csak úgy fogyhat egy reakcióban, ha részt is vesz benne.

A modell egy fontos kvalitatív tulajdonsága:

1. Tétel. *Az (2.3) kinetikai differenciálegyenlet megoldása mindig nemnegatív.*

A tételt általánosabb keretben (aminek speciális esete az itt ismertetett tömeghatás típusú kinetika) a [5] munka tárgyalja.

2.1.2. A diffúzió modellezése

A fizikai, kémiai modellekben fontos szerepet játszik a *diffúzió*.

Diffúciónak nevezzük az anyagi részecskék áramlását, melyet a részecskék helytől függő koncentráció különbsége okoz. Az áramlás mindig a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú hely felé történik. A dolgozatban használt modell szerint az áramlás nagysága, intenzitása arányos az (egységnyi idő alatt) egységnyi hosszra eső koncentrációváltozással. Az arányossági tényezőt hívjuk *diffúziós állandónak*. A reakcióban szereplő anyagok mindegyikéhez tartozik egy diffúziós állandó.

A fentebb ismertetett jelölésekkel az S_i anyagfajta diffúziós állandója a D_i konstans, és az $X_i(t, \mathbf{x})$ C^2 -beli függvény adja meg az S_i anyag koncentrációját minden t időpillanatban és $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ pontban.

Tegyük fel, hogy S_i koncentrációjának változását csak a diffúzió befolyásolja. Ekkor teljesül a következő összefüggés:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = D_i \nabla^2 X_i(t, \mathbf{x}).$$

Itt ∇^2 -val jelöltük a Laplace-operátort az \mathbf{x} változóra vonatkozóan:

$$\nabla^2 : C^k(\mathbb{R}^n) \rightarrow C^{k-2}(\mathbb{R}^n), (k \in \mathbb{N}) \text{ és } f \in C^k(\mathbb{R}^2) \text{ esetén } \nabla^2 f := \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial^2 x_i}.$$

Látható, hogy amikor reakció-diffúzió rendszereknek szeretnénk felírni a differenciálegyenletét, akkor az S anyag időbeli koncentrációjának a változásáért az anyagfajták közötti reakció és a diffúzió együttesen felelős, ezért a reakció-diffúzió egyenletben ezen két tényezőnek kell megjelennie.

A reakció-diffúzió egyenlet felírása:

- 1. Példa: Az $S_1 + S_2 \xrightarrow{c_1} S_3$ reakció esetében.

Az előző fejezetben a következő kinetikai differenciálegyenletet kaptuk diffúzió nélkül:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_2}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_3}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}), \end{aligned} \tag{2.5}$$

de tudjuk hogy mindegyik X_i koncentrációra hat a diffúzió is, így a reakció-diffúzió egyenlet a következő:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}) + D_1 \nabla^2 X_1(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_2}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= -c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}) + D_2 \nabla^2 X_2(t, \mathbf{x}), \\ \frac{\partial X_3}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= c_1 X_1(t, \mathbf{x}) X_2(t, \mathbf{x}) + D_3 \nabla^2 X_3(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \tag{2.6}$$

2.2. Egy példa a front terjedésének vizsgálatára

Ebben a fejezetben először felírjuk a vizsgált reakcióhoz tartozó reakció-diffúzió egyenletet, majd tisztázzuk a front fogalmát és vizsgáljuk annak stabilitását a [2] cikk alapján.

A probléma felvázolása, a reakció-diffúzió egyenlet felírása:

A következő reakcióval fogunk foglalkozni:



ahol $c_0 \in \mathbb{R}^+$ a reakció intenzitását megadó *sebességi együttható*.

Tekintsük a rendszert két dimenzióban. Jelölje $a(t, x, y)$ és $b(t, x, y)$ az A és B anyagok *koncentrációját* a t időpillanatban az (x, y) pontban, ahol

$$a : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow [0, 1], \quad b : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow [0, 1]$$

$C^2(\mathbb{R}^+ \times \Omega)$ -beli függvények, és $\Omega := \mathbb{R} \times (0, L)$. Szemléletesen a reakció egy „csőben” zajlik.

Az ezen reakcióhoz tartozó kinetikai differenciálegyenlet - ha feltesszük, hogy nincs diffúzió - a következő:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t}(t, x, y) &= -c_0 a(t, x, y) b^2(t, x, y), \\ \frac{\partial b}{\partial t}(t, x, y) &= c_0 a(t, x, y) b^2(t, x, y). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Ebben a részben az egyenletek során végig $(t, x, y) \in \mathbb{R}^+ \times \Omega$, ha nem írunk mást. Az általánosság megszorítása nélkül feltehető, hogy $c_0 = 1$, ehhez tekintsük az alábbi jelöléseket:

$$\begin{aligned} \bar{a}(t, x, y) &:= \sqrt{c_0} a(t, x, y), \\ \bar{b}(t, x, y) &:= \sqrt{c_0} b(t, x, y). \end{aligned}$$

Az \bar{a} és \bar{b} függvényekkel felírva a (2.8) egyenletet, a következő összefüggést kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{a}}{\partial t}(t, x, y) &= -\bar{a}(t, x, y) \bar{b}^2(t, x, y), \\ \frac{\partial \bar{b}}{\partial t}(t, x, y) &= \bar{a}(t, x, y) \bar{b}^2(t, x, y). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Amennyiben figyelembe vesszük az A és a B anyagfajták diffúzióját is, és D_A -val jelöljük az A anyag, D_B -vel a B anyag diffúziós állandóját, a fenti egyenlet helyett az egyes koncentrációk változását az alábbi reakció-diffúzió egyenlet adja meg:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{a}}{\partial t}(t, x, y) &= D_A \nabla^2 \bar{a}(t, x, y) - \bar{a}(t, x, y) \bar{b}^2(t, x, y), \\ \frac{\partial \bar{b}}{\partial t}(t, x, y) &= D_B \nabla^2 \bar{b}(t, x, y) + \bar{a}(t, x, y) \bar{b}^2(t, x, y). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Itt ∇^2 -val jelöltük a Laplace-operátort az (x, y) változóra vonatkozóan.

2. Megjegyzés. - Könnyen látható, hogy tetszőleges konstanssal szorozva a reakció-diffúzió egyenlet jobboldalán álló „reakciós” tagot, a diffúziós állandó nem változik, azaz az a és $\bar{a} = \sqrt{c_0}a$ függvények által meghatározott diffúziós állandó megegyezik, így helyesen használtuk az egyenletben a D_A és D_B jelöléseket továbbra is.

- Lényeges, hogy a (2.7) reakciót vizsgáljuk, ugyanis például az $A + B \rightarrow 2B$ típusú reakcióban nem figyelhető meg a következőkben leírt jelenség.

Vezessünk be két új függvényt:

$$\begin{aligned}\tilde{a}(t, x, y) &:= \bar{a}(t, \sqrt{D_A}x, \sqrt{D_A}y), \\ \tilde{b}(t, x, y) &:= \bar{b}(t, \sqrt{D_A}x, \sqrt{D_A}y).\end{aligned}$$

Így például $\frac{\partial^2 \tilde{a}}{\partial^2 x}(t, x, y) = D_A \frac{\partial^2 \bar{a}}{\partial^2 x}(t, \sqrt{D_A}x, \sqrt{D_A}y)$, vagyis a (2.10) egyenletet a $(t, \sqrt{D_A}x, \sqrt{D_A}y)$ helyen felírva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t}(t, x, y) &= \nabla^2 \tilde{a}(t, x, y) - \tilde{a}(t, x, y)\tilde{b}^2(t, x, y), \\ \frac{\partial \tilde{b}}{\partial t}(t, x, y) &= D\nabla^2 \tilde{b}(t, x, y) + \tilde{a}(t, x, y)\tilde{b}^2(t, x, y),\end{aligned}$$

ahol $D = D_B/D_A$, a B és A anyagfajták diffúziós állandóinak a hányadosa.

Ha a változókat elhagyjuk, és az egyszerűbb jelölés kedvéért \tilde{a} és \tilde{b} helyett a -t és b -t írunk, akkor a reakció-diffúzió egyenletünk:

$$\begin{aligned}\frac{\partial a}{\partial t} &= \nabla^2 a - ab^2, \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D\nabla^2 b + ab^2.\end{aligned}\tag{2.11}$$

A reakciófront fogalma és stabilitásának vizsgálata:

Reakciófrontról speciális reakció-diffúzió rendszerek esetén beszélhetünk.

1. Definíció. Tekintsünk egy olyan reakció-diffúzió rendszert, amire teljesülnek az alábbiak:

- két anyagfajta lép egymással reakcióba - az A és a B anyag - és a reakció végterméke a B anyag,

- a reakció pontosan egy reakciólépésből áll,
- egy t időpillanatban létezik egy olyan $M \in \mathbb{R}^+$ szám és H_1^t, H_2^t, H_3^t három diszjunkt, összefüggő részhalmaza a reakciótérnek, melyek uniója a reakciótér, úgy hogy:

$$\mathbf{x} \in H_2^t \Leftrightarrow \frac{\partial b}{\partial t}(t, \mathbf{x}) \geq M.$$

Ekkor a $b(t, \mathbf{x})$ H_2^t halmazra vett leszűkítését (t időpontbeli) reakciófrontnak nevezzük.

Ez pontosan azt jelenti, hogy a $t = 0$ időpillanatban a H_2^0 halmazban a reakció intenzívebben zajlik, mint a H_1^0, H_3^0 halmazok pontjaiban, mert itt a legnagyobb $\frac{\partial b}{\partial t}(t, \mathbf{x})$ értéke, azaz a t időpontban keletkező anyagmennyiség.

3. Megjegyzés. - A reakciófront így függ az M megadott értéktől. Rendszerint $\frac{\partial b}{\partial t}(t, \mathbf{x})$ többnagyságrenddel nagyobb a H_2^0 halmazon, mint máshol.

- A reakciófront fogalmát az $a(t, \mathbf{x})$ megoldás függvény t szerinti deriváltjával is jellemezhetjük volna, hiszen a t időpontban keletkező B anyagmennyiség „sok”, akkor ebben ebben a pillanatban az eltűnő A anyagmennyiség is „sok”, a reakciótér többi részén pedig mindkettő anyagmennyiség változása jelentéktelen.

Ebben a fejezetben egy kétdimenziós „csőben” lejátszódó reakciót elemzünk, azaz a reakciótér: $\mathbb{R} \times [0, L]$. Tekintsük azt az esetet, amikor $A + 2B \rightarrow 3B$ reakcióhoz tartozik reakciófront a $t = 0$ időpontban, és a front egy a cső hossz tengelyére merőleges h széles sáv, azaz:

$$H_1^0 := \{(x, y) \in \mathbb{R} \times (0, L) : x \leq K\},$$

$$H_2^0 := \{(x, y) \in \mathbb{R} \times (0, L) : K < x < K + h\},$$

$$H_3^0 := \{(x, y) \in \mathbb{R} \times (0, L) : x \leq K + h\},$$

ahol és H_1^0, H_2^0 és H_3^0 valóban diszjunkt halmazok és uniójuk az egész cső. A $b(t, x, y)$ koncentráció függvény pedig legyen olyan, hogy

$$\frac{\partial b}{\partial t}(0, x, y) \geq M, \quad \forall (x, y) \in H_2^0 \text{ esetén,}$$

ahol M rögzített szám. Ekkor a $(K, K + h) \times (0, L)$ sáv lesz a kezdeti reakciófront.

A fizikai megfigyelések alapján azt feltételezzük, hogy ezen reakció és ilyen kezdeti állapot esetén minden t időpont mellett megmarad a reakciófront, és az a cső hossz tengelyére

merőleges sáv lesz. Ilyenkor szemléletesen annyi történik, hogy a reakciófront „balról-jobbra” halad.

Matematikailag a (2.11) reakció-diffúzió egyenlet utazóhullám megoldásai viselkednek pontosan az előbb leírt módon.

A reakciófront stabilitását a következő módon határozzuk meg:

Vesszük a (2.11) differenciálegyenlet egy utazóhullám megoldását: a „hullám” lesz a reakciófront. Ha az utazóhullám megoldás stabil, akkor azt fogjuk mondani, hogy a reakciófront stabil. Ha pedig az utazóhullám megoldás instabil, akkor azt fogjuk mondani, hogy a reakciófront instabil.

Az utazóhullám megoldására vonatkozólag a következő stabilitás fogalmat használjuk:

2. Definíció. *Legyen $f(t, x, y)$ egy olyan megoldása a reakció-diffúzió egyenletnek, melyhez egy $p : \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow \mathbb{R}$ szolgáltatja a kezdeti feltételeket. Jelöljük $g(t, x, y)$ -nal egy olyan megoldást, melyhez egy $q : \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow \mathbb{R}$ függvény adja a kezdeti feltételeket.*

Azt mondjuk, hogy az f megoldás a p kezdeti értékkel stabil, ha $\forall \varepsilon > 0$ -hoz létezik $\delta > 0$, hogy tetszőleges $q : \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow \mathbb{R}$ kezdeti érték mellett, amelyre $\sup\{|p(x, y) - q(x, y)| : (x, y) \in \mathbb{R} \times [0, L]\} < \delta$ fennáll, teljesül az, hogy $|f(t, x, y) - g(t, x, y)| < \varepsilon, \quad \forall (x, y) \in \mathbb{R} \times [0, L], \text{ és } t \geq 0$ esetén.

Az f megoldás a p kezdeti értékkel asszimptotikusan stabil, ha stabil és ha létezik $\delta > 0$, hogy tetszőleges $q : \mathbb{R} \times [0, L] \rightarrow \mathbb{R}$ kezdeti érték függvény esetén, amelyre $\sup\{|p(x, y) - q(x, y)| : (x, y) \in \mathbb{R} \times [0, L]\} < \delta$ fennáll, teljesül a következő: $\lim_{t \rightarrow +\infty} |f(t, x, y) - g(t, x, y)| = 0$.

Az f megoldás a p kezdeti értékkel instabil, ha van olyan $K > 0$, hogy tetszőleges $\delta > 0$ -hoz van olyan q , melyre ha $\sup\{|p(x, y) - q(x, y)| : (x, y) \in \mathbb{R} \times [0, L]\} < \delta$ teljesül, akkor $|f(t, x, y) - g(t, x, y)| > K$ valamilyen $(x, y) \in \mathbb{R} \times [0, L], t \geq 0$ esetén.

A reakciófront stabilitását így a következő módon fogjuk vizsgálni:

Az utazóhullám megoldáshoz egy olyan függvényt adunk, amely függőleges irányú kis rezgésnek felel meg. Amennyiben $t \rightarrow +\infty$ esetén a rezgés csillapodik, akkor a front stabil, ha a rezgés felerősödik, akkor a front instabil.

Vizsgáljuk a reakciófrontot az megfelelő utazóhullám viselkedése alapján.

Az utazóhullám meghatározásához a (2.11) reakció-diffúzió egyenlet megoldását a következő alakban keressük:

$$a(t, x, y) = a_0(\zeta), \quad b(t, x, y) = b_0(\zeta),$$

ahol $a_0, b_0 : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]$ C^2 -beli függvények és $\zeta = x - ct$, azaz ebben az esetben $a_0(\zeta)$ és $b_0(\zeta)$ a differenciálegyenlet utazó hullám megoldásai és $c \in \mathbb{R}^+$ a hullám sebessége.[6]

Ekkor a fenti reakció-diffúzió egyenletek a következő módon alakulnak:

$$a_0'' + ca_0' - a_0b_0^2 = 0, \quad Db_0'' + cb_0 + a_0b_0^2 = 0,$$

ahol már a deriválás ζ szerint értendő. Az egyenlethez tartozó mellékfeltételek legyenek a következők:

$$a_0(\zeta) \rightarrow 1, \quad b_0(\zeta) \rightarrow 0, \quad \text{ha } \zeta \rightarrow +\infty,$$

$$a_0(\zeta) \rightarrow 0, \quad b_0(\zeta) \rightarrow 1, \quad \text{ha } \zeta \rightarrow -\infty.$$

Ez pontosan azt jelenti, hogy bármely rögzített $(x, y) \in \mathbb{R}^2$ pontban, ha $t \rightarrow +\infty$, azaz $\zeta \rightarrow -\infty$, akkor a B anyag értéke 1-hez tart, az A anyag értéke 0-hoz, vagyis az idő előrehaladtával az A anyag teljesen B anyaggá alakul.

Másrészt rögzített t esetén, ha $x \rightarrow +\infty$, akkor lényegében már csak az A anyag van jelen, viszont ha $x \rightarrow -\infty$, akkor lényegében csak a B anyag volt jelen. Ez és az előbbi észrevétel együtt viszont azt mutatja, hogy a fronthullám „balról-jobbra” halad.

Tekintsük az utazó hullám egy kis perturbációját:

$$a(\zeta, y, t) = a_0(\zeta) + A(\zeta, y, t), \quad b(\zeta, y, t) = b_0(\zeta) + B(\zeta, y, t),$$

ahol

$$A(\zeta, y, t) = e^{\sigma t} \cos(ky) \bar{A}(\zeta), \quad B(\zeta, y, t) = e^{\sigma t} \cos(ky) \bar{B}(\zeta)$$

alakú kis perturbációk.

Ekkor a reakció-diffúzió egyenletből $\bar{A}(\zeta)$ -ra és $\bar{B}(\zeta)$ -re a következő sajátérték-probléma adódik:

$$\bar{A}'' + c\bar{A}' - (b_0^2 + k^2 + \sigma)\bar{A} - 2a_0b_0\bar{B} = 0,$$

$$D\bar{B}'' + c\bar{B}' - (Dk^2 + 2a_0b_0 + \sigma)\bar{B} + b_0^2\bar{A} = 0,$$

a következő korlátossági feltételekkel:

$$\bar{A}(\zeta) \rightarrow 0, \quad \bar{B}(\zeta) \rightarrow 0, \quad \text{ha } \zeta \rightarrow \pm\infty$$

Az alábbi jelöléseket használjuk:

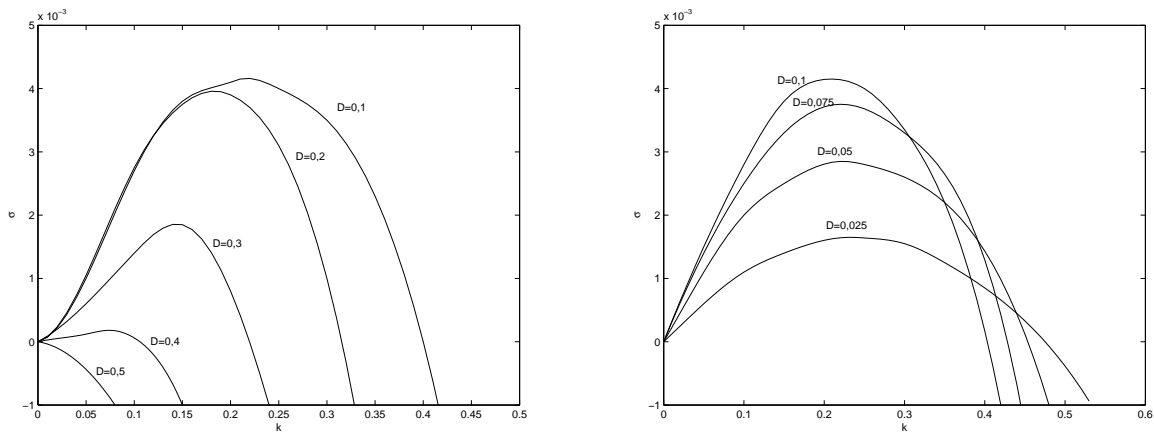
k - a rezgés hullámainak száma, azaz a rezgés frekvenciája (a rezgés függőleges irányú).

σ - a növekedési ráta; azt mutatja, hogy az idő előrehaladtával a rezgés mennyire erősödik fel (ha negatív, akkor a rezgés lecsillapodik).

A diszkrétizált egyenletekkel folytatjuk a számolást, különböző rögzített k értékekre megoldjuk a problémát: σ a legnagyobb sajátérték lesz. Ez azért fontos, mert ha a legnagyobb sajátérték negatív, akkor a sajátérték probléma összes sajátértéke negatív, így csak olyan $a(\zeta, y, t)$ és $b(\zeta, y, t)$ megoldásai vannak a (2.11) reakció-diffúzió egyenletnek, melyekre a rezgés csillapodik. Ellenkező esetben, azaz ha a legnagyobb sajátérték nemnegatív, akkor van olyan megoldás is, ami tetszőlegesen „közel” indul a utazóhullám megoldásokhoz, mégis a rezgés felerősödik, azaz ilyenkor az utazó hullám megoldás instabil lesz.

4. Megjegyzés. *Az eddigiekből látható, hogy az $a(t, x, y)$ és $b(t, x, y)$ utazóhullám megoldások pontosan ugyanakkor lesznek stabilak, illetve instabilak.*

Az [2] cikkben elvégzett numerikus számítások alapján az alábbi eredményeket kapták:

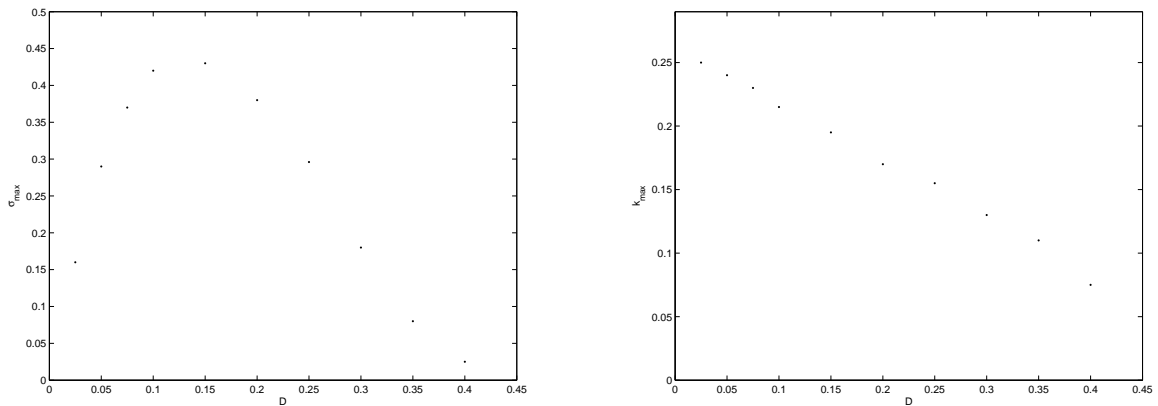


2.1. ábra. (a) A rezgés növekedési rátájának (σ) változása az egyes hullámszámok (k) függvényében a diffúziós hányados (D) egyes értékeire, ahol $D \in [0.1, 0.5]$. (b) Az előző grafikon $D \in [0.025, 0.1]$ esetén.

A 2.2. ábrán látható, hogy hogyan változik σ különböző D -kre ($D=1.0$ -tól $D=0.1$ -ig) k függvényében. $D=1$ -re, 0.5 -re még minden k esetén $\sigma < 0$, így a front stabil, de pl. $D=0.4, 0.3 \dots$ esetén már bizonyos k -kra σ pozitív, azaz a front instabil.

Látható, hogy az autokatalízisben a B anyagnak, azaz a katalizátornak stabilizáló hatása van a frontra, míg az A anyag a front instabilitásáért felelős. Belátható, hogyha D egy kritikus $D_{krit} > 0$ érték alatt van, akkor a hullám instabil lesz (mert ekkor az A anyag diffúziós együtthatója jelentősen nagyobb a B anyag diffúziós együtthatójánál), egyébként pedig stabil:

1. Állítás. *Létezik egy egyértelmű $D_{krit} > 0$, melyre ha $D < D_{krit}$, akkor a front instabil; ha viszont $D \geq D_{krit}$, akkor a front stabil. D_{krit} értéke: 0.435.[3]*

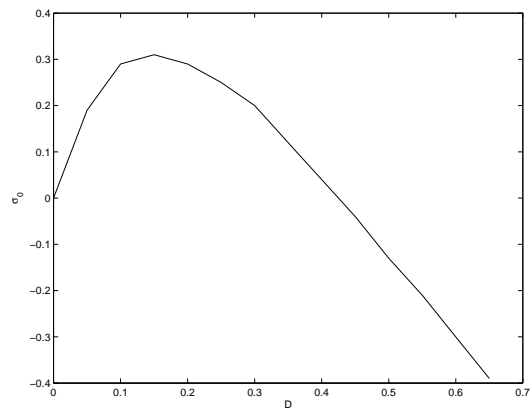


2.2. ábra. (a) A növekedési ráta maximális értéke (σ_{max}) D függvényében. (b) Azon k értékek (k_{max} -al jelölve), ahol σ_{max} felvétetik adott D esetén.

A 2.2. ábra azt mutatja, hogy D -t csökkentve $D_0 \cong 0.15$ -ig, σ_{max} nő, D -t D_0 alá csökkentve, σ_{max} elkezd csökkenni, azaz σ_{max} a legnagyobb értékét $D_0 \cong 0.15$ -nél éri el, ami azt jelenti, hogy $D_0 \cong 0.15$ diffúziós állandónál lesz a front a leginstabilabb a számítások alapján.

A 2.3. ábra a legfontosabb számunkra, ez mutatja meg hogy milyen intenzív a felhasadás a különböző D -k esetén. Illetve mikor válik stabillá a front: pontosan akkor, amikor a függvény grafikonja negatívba vált. Az is megfigyelhető, hogy $D = 0.14$ -nél lesz a legerőteljesebb a felhasadás.

Tehát a most tárgyalt reakció-diffúzió rendszer esetén egyértelműen látszik, hogy mik a feltételei a front felhasadásának. A következő fejezetekben hasonló megállapításokat igyekszünk tenni ilyen típusú, de konkrétabb rendszerek esetén.



2.3. ábra. D függvényében a növekedési ráta maximális értéke (σ_{\max}).

3. fejezet

Autokatalitikus reakció frontjának sztochasztikus modellezése

3.1. A diffúzió modellezése

A következő fejezetben a klasszikus véletlen bolyongást (röviden RW, a random walk elnevezésből) és az általános véletlen bolyongást (röviden GRW, a global random walk elnevezésből) fogjuk megvizsgálni. Belátjuk, hogy mindkét eljárás alkalmazható a diffúzió modellezésére a [7] cikk alapján.

A RW algoritmusban minden cellából a részecskék egyenként ugranak át a szomszédos cellákba véletlenszerűen. Pontosabban, egy részecske 1 valószínűséggel elhagyja a celláját, és egyenlő valószínűséggel választ a szomszédos cellák közül.

Ezzel szemben a GRW algoritmusban a részecskék egyszerre ugranak tovább a szomszédos cellákba véletlenszerűen, és az egyes cellákba ugró részecskék száma binomiális eloszlású. A következő szakaszokban kiderül, hogy ezzel a módszerrel egy cellához elég egyetlen véletlen számot generálni, így azok számát lényegesen csökkentjük a RW-hez képest, ahol minden részecskéhez külön véletlenszámot használunk. Még annyival is általánosabb a GRW, hogy a cellában is maradhatnak részecskék, nem kell mindnek a szomszédos cellákba ugrania.

Mind a RW, mind a GRW algoritmus segítségével a diffúziós egyenlet megoldásának egy közelítését számolhatjuk ki.

3.1.1. Az egydimenziós Random Walk algoritmus a $\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ diffúziós egyenlet megoldásának modellezésére

Tekintsünk egy egydimenziós végtelen rácsot $X := \{x_i := i\delta x : i \in \mathbb{Z}, \delta x > 0\}$, ahol x_i , ($i \in \mathbb{Z}$) az i -edik rácspont vagy cella és δx két szomszédos rácspont között a távolság. Jelölje $t_k = k\delta t$, $k \in \mathbb{N} \cup \{0\}$, ahol $\delta t > 0$ az időlépés.

Legyen $\Omega = \{, \text{egy részecske az } i\text{-edik cellában van} : i \in \mathbb{Z} \}$ és $\mathcal{A} := \sigma(\Omega)$, az Ω halmaz által generált σ -algebra, a mérhető események halmaza.

Egy adott részecske mozgását egy diszkrét paraméterű sztochasztikus folyamatnak tekinthetjük:

$$\{\xi_{t_k} : k \in \mathbb{N} \cup \{0\}\},$$

ahol $\xi_{t_k} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ valószínűségi változó és

$$\xi_{t_k} (, \text{egy részecske az } i\text{-edik cellában van a } t_k \text{ időpontban}) := x_i,$$

azaz ξ_{t_k} a k időlépés alatti elmozdulást adja meg. Ekkor $P(\xi_{t_k} = x_i)$ jelöli annak a valószínűségét, hogy a részecske a t_k időpontban az x_i cellában van. Nyilván különböző sztochasztikus folyamatokat kapunk attól függően, hogy a 0 időpontban a részecske melyik cellából indul el, vagyis ξ_0 igazából determinisztikus, és azt mutatja meg, hogy honnan indul a részecske. Emellett megjegyezzük, hogy a rácsban lévő összes részecske mozgása, így maga a diffúziós folyamat is egy sztochasztikus folyamatnak tekinthető, ha minden egyes részecskéhez hozzárendelünk egy

$$\{\xi_{t_k} : k \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \xi_0 \equiv x_i\}$$

sztochasztikus folyamatot, ahol x_i az a cella, ahonnan a részecskét indítjuk. Ha a rácsban lévő részecskék számát M -el jölöljük, akkor az ezen sztochasztikus folyamatokból készített M dimenziós sztochasztikus vektorfolyamat megadja az egész rendszer viselkedését.

Jelölje $P(\xi_{t_k} = x_i | \xi_{t_l} = x_j)$ azt a feltételes valószínűséget, hogy a részecske a t_k időpontban az x_i cellában van, feltéve, hogy a részecske a t_l időpontban az x_j cellában volt. Látható, hogy ez a folyamat egy diszkrét paraméterű Markov-lánc. Teljesülnek rá a Chapman-Kolmogorov-egyenletek, azaz

$$P(\xi_{t_k} = x_i) = \sum_j P(\xi_{t_k} = x_i | \xi_{t_l} = x_j) P(\xi_{t_l} = x_j), \quad (3.1)$$

ahol $t_k > t_l$ és $i, j \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ tetszőleges. A RW algoritmus továbblépési szabálya alapján

$$P(\xi_{t_{l+1}} = x_i | \xi_{t_l} = x_j) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{ha } i = j \pm 1, \\ 0 & \text{ha } i \neq j \pm 1. \end{cases}$$

Tehát a RW során az egyes részecskék $\frac{1}{2}$ valószínűséggel ugranak a tőlük jobbra lévő szomszédos cellába, illetve a balra lévő szomszédos cellába.

Vizsgáljuk meg, hogy ha a részecskét a 0-adik cellából indítjuk, akkor mennyi a valószínűsége annak, hogy a t_k időpontban a részecske az i -edik cellába kerül. Ez az esemény pontosan akkor következik be, ha k és i paritása azonos, és a k lépésből $i + \frac{k-i}{2}$ -ször jobbra, $\frac{k-i}{2}$ -ször balra ugrik a részecske (ha $i > 0$, egyébként fordítva), azaz

$$P(\xi_{t_k} = x_i | \xi_0 = 0) = \binom{k}{\frac{k-i}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^k.$$

Tehát ξ_{t_k} binomiális eloszlású valószínűségi változó. Ismert, hogy ha $k \rightarrow +\infty$, akkor a binomiális eloszlás normális eloszláshoz konvergál. Ha $k \rightarrow +\infty$ és $\delta x \rightarrow 0$, $\delta t \rightarrow 0$ úgy, hogy

$$\lim_{\delta x, \delta t \rightarrow 0} \frac{(\delta x)^2}{2\delta t} = D \in \mathbb{R},$$

és

$$t = \lim_{k \rightarrow +\infty, \delta t \rightarrow 0} k\delta t, \quad x = \lim_{k \rightarrow +\infty, \delta x \rightarrow 0} k\delta x,$$

akkor belátható, hogy

$$P(\xi_t = x | \xi_0 = 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{\frac{-x^2}{4Dt}\right\}.$$

Vagyis határátmenetet véve megkaptuk a ξ_t valószínűségi változó sűrűségfüggvényét, hiszen látható, hogy ekkor $\delta \cdot P(\xi_t = x | \xi_0 = 0)$ megegyezik annak a valószínűségével, hogy a részecske x és $x + \delta$ között tartózkodik, midőn $\delta \rightarrow 0$. Így ξ_t normális eloszlású, $E(\xi_t) = 0$ várható értékkel illetve $D^2(\xi_t) = 2Dt$ szórásnégyzettel.

Ezekből látható, hogy $E(\xi_t^2) = 2Dt$, azaz az elmozdulás négyzet várható értéke lineárisan nő t függvényében, így az egységnyi idő alatt történő elmozdulás négyzet várható értéke D -vel lesz arányos. Ezt a D értéket hívjuk diffúziós állandónak, és a RW algoritmusban rögzített $\delta x, \delta t$ értékek esetén az előbbieket alapján a következő formulával definiáljuk:

$$\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} = D. \tag{3.2}$$

Mivel minden részecske 1 valószínűséggel kiugrik a cellájából, így egy részecske mozgásával tudjuk jellemezni az egész rendszer diffúziós viselkedését, hiszen azonos eloszlásúak a különböző részecskék mozgását leíró valószínűségi változók.

Bevezetve a $p(t, x) = P(\xi_t = x \mid \xi_0 = 0)$ jelölést a $p : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ függvény megoldása a

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

a disztribúciós értelemben vett diffúziós egyenletnek, ahol D jelöli a (3.2)-ben definiált diffúziós állandót és $p(t, 0) = \delta_0$ a kezdeti feltétel. Itt δ_0 a 0 pontra koncentrált Dirac-disztribúciót jelöli.

Tehát a RW algoritmus segítségével a diffúziós egyenlet megoldása jól közelíthető. Annál pontosabb eredményt kapunk, minél jobban növeljük az össz részecskeszámot és csökkentjük δt és δx értékét.

3.1.2. Az egydimenziós Global Random Walk algoritmus

A GRW algoritmus alapelvei megegyeznek a RW algoritmuséval, csupán a részecskék helyválttatásának a modellezése különböző.

Ugyanazon jelölésekkel élünk, mint a RW algoritmus leírásakor.

A RW algoritmus során egy időlépés alatt minden részecske 1 valószínűséggel elhagyja azt a cellát, ahol az időlépés kezdetekor volt. Ezzel szemben a GRW algoritmus alatt szeretnénk, hogy a cellában lévő részecskék egy része a cellában maradjon. Pontosabban - ha N -nel jelöljük a cellában lévő részecskék számát - azt írjuk elő, hogy $r \in (0, 1]$ esetén rN részecske ugorjon ki egy időlépés alatt a cellából, azaz $(1 - r)N$ részecske maradjon a cellában. A gondolatmenet során fel foguk tenni, hogy rN egész szám.

A GRW algoritmusban egy adott részecske mozgását jellemző sztochasztikus folyamat a következő:

$$\{\tilde{\xi}_{t_k} : k \in \mathbb{N} \cup \{0\}\},$$

ahol $\tilde{\xi}_{t_k} = x_i$, ha egy részecske a t_k időpontban az i -edik cellában van és az előbbi feltételekkel élünk.

A RW algoritmusban a diffúziós állandót úgy határoztuk meg, hogy egy időlépés alatti

elmozdulásnégyzet várható értékét elosztottuk az időlépés kétszeresével, pontosabban

$$D = \frac{(\delta x_{RW})^2}{2\delta t_{RW}} = \frac{E(\xi_{t_1}^2)}{2\delta t_{RW}}, \quad (3.3)$$

hiszen

$$P(\xi_{t_1} = x_i = i\delta x_{RW}) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{ha } i = \pm 1, \\ 0 & \text{ha } i \neq \pm 1, \end{cases}$$

ezért

$$P(\xi_{t_1}^2 = x_i^2 = (i\delta x_{RW})^2) = \begin{cases} 1 & \text{ha } i = \pm 1, \\ 0 & \text{ha } i \neq \pm 1, \end{cases}$$

és így

$$E(\xi_{t_1}^2) = (\delta x_{RW})^2. \quad (3.4)$$

Szeretnénk, ha a két algoritmussal szimulált folyamat diffúziós állandója megegyezne, mert akkor mindkét algoritmussal ugyanazon diffúziós egyenlet megoldását tudnánk közölni. A GRW algoritmusban nem lehet ugyanezt az eljárást használni a diffúziós állandó meghatározására, hiszen nem minden részecske ugrik ki a cellából, így az egész rendszer viselkedését egy részecske viselkedése nem írja jól le. Ennek megoldására egységnyi idő alatt az egyes cellákból elmozduló részecskék össz elmozdulás négyzetének várható értékével fogjuk mérni a diffúzió erősségét. A továbbiakban látni fogjuk, hogy ezt a várható értéket a részecskeszámmal és az időlépés kétszeresével leosztva, a RW esetén megkapjuk D eredeti definícióját, míg a GRW esetén megkapjuk a GRW algoritmushoz tartozó - az egész rendszer viselkedését jellemző - diffúziós állandót.

Tegyük fel, hogy a 0-adik cellában a kezdő időpillanatban N darab részecske található. Tekintsük az ezen cellában lévő részecskék össz elmozdulás négyzetét, azaz a RW esetén

$$\underbrace{\xi_{t_1}^2 + \dots + \xi_{t_1}^2}_N$$

valószínűségi változót, illetve a GRW esetén az alábbi:

$$\underbrace{\tilde{\xi}_{t_1}^2 + \dots + \tilde{\xi}_{t_1}^2}_N.$$

Mivel feltettük a GRW esetén, hogy $(1-r)N$ részecske a helyén marad, ezért a második valószínűségi változó $(1-r)N$ tagja 0-val egyenlő, így a GRW algoritmushoz tartozó össz elmozdulás négyzete:

$$\underbrace{\tilde{\xi}_{t_1}^2 + \dots + \tilde{\xi}_{t_1}^2}_{rN}.$$

A (3.4)-es képlet szerint a RW algoritmusban

$$E(\xi_{t_1}^2) = (\delta x_{RW})^2,$$

ezért

$$E(\underbrace{\xi_{t_1}^2 + \dots + \xi_{t_1}^2}_N) = NE(\xi_{t_1}^2) = N(\delta x_{RW})^2,$$

mert a ξ_{t_1} változók azonos eloszlásúak. Valóban megkapjuk az eredeti diffúziós állandót, ha osztunk a részecskeszámmal:

$$D_{RW} = \frac{E(\xi_{t_1}^2 + \dots + \xi_{t_1}^2)}{2\delta t N} = \frac{(\delta x_{RW})^2}{2\delta t}.$$

A GRW algoritmus esetén

$$P(\tilde{\xi}_{t_1} = x_i = i\delta x_{GRW}) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{ha } i = \pm 1, \\ 0 & \text{ha } i \neq \pm 1, \end{cases}$$

azon részecskékre melyek kiugranak a 0-adik cellából, vagyis rN darab részecskére. Így hasonlóan az előzőekhez

$$E(\tilde{\xi}_{t_1}^2) = E(\xi_{t_1}^2) = (\delta x_{GRW})^2.$$

Vagyis

$$E(\underbrace{\tilde{\xi}_{t_1}^2 + \dots + \tilde{\xi}_{t_1}^2}_{rN}) = rNE(\tilde{\xi}_{t_1}^2) = rN(\delta x_{GRW})^2,$$

hiszen a $\tilde{\xi}_{t_1}$ változók itt is azonos eloszlásúak. A GRW-hoz tartozó D_{GRW} diffúziós állandót a fentiekben leírt módszerrel kaphatjuk meg:

$$D_{GRW} = \frac{E(\tilde{\xi}_{t_1}^2 + \dots + \tilde{\xi}_{t_1}^2)}{2\delta t N} = \frac{rN(\delta x_{GRW})^2}{2\delta t N} = \frac{r(\delta x_{GRW})^2}{2\delta t}.$$

Szeretnénk r értékét úgy beállítani, hogy $D_{RW} = D_{GRW}$ teljesüljön. Azaz

$$\frac{(\delta x_{RW})^2}{2\delta t_{RW}} = \frac{r(\delta x_{GRW})^2}{2\delta t_{GRW}}$$

fennálljon.

Így adott D_{RW} esetén r -et a következő formulából kaphatjuk meg:

$$r = \frac{2D_{RW}\delta t_{GRW}}{(\delta x_{GRW})^2}. \quad (3.5)$$

5. Megjegyzés. - Fontos, hogy r nem függ N -től, így tetszőleges cellából kiindulva ugyanerre a következtetésre jutottunk volna.

- Mivel ilyen r esetén a RW és a GRW eljárással modellezett folyamat diffúziós állandója meg fog egyezni, és a GRW is ugyanazon diffúziós egyenlet numerikus megoldását adja meg, belátható, hogy ha a

$$\lim_{\delta x_{GRW}, \delta t_{GRW} \rightarrow 0} \frac{r(\delta x_{GRW})^2}{2\delta t_{GRW}} = D_{GRW}$$

határérték véges, akkor határátmenetet véve

$$P(\tilde{\xi}_t = x \mid \tilde{\xi}_0 = 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{GRW}t}} \exp\left\{\frac{-x^2}{4D_{GRW}t}\right\}.$$

3.1.3. Szimuláció a GRW algoritmus alapján

A szimulációhoz, adott D diffúziós állandó esetén megválasztjuk a megfelelő r , δx_{GRW} és δt_{GRW} értékeket a (3.5)-ös képlet alapján.

Jelöljük $n(i, k)$ -val a részecskék számát a t_k időpontban az x_i cellában. Ekkor a $k + 1$ -edik lépésben az x_i cellában lévő részecskékkal a következők történnek:

- a $n(i, k)$ részecskéből $\lfloor (1 - r)n(i, k) \rfloor$ részecskét a cellában hagyunk,
- a maradék $\lceil rn(i, k) \rceil$ részecske $\frac{1}{2}$ valószínűséggel jobbra, $\frac{1}{2}$ valószínűséggel balra ugrik; az egyes irányokba elmozduló részecskék száma egy $(\lceil rn(i, k) \rceil, \frac{1}{2})$ paraméterű binomiális eloszlású valószínűségi változó lesz. Annak a valószínűsége, hogy m darab részecske ugrik jobbra:

$$b_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m) := \binom{\lceil rn(i, k) \rceil}{m} \frac{1}{2^{\lceil rn(i, k) \rceil}}.$$

Legyen $m \in \overline{0, \lceil rn(i, k) \rceil}$ esetén

$$F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m) = \sum_{l=0}^m b_{\lceil rn(i, k) \rceil}(l).$$

Nyilván $0 < F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m) \leq 1$. Ekkor generálva egy $\eta \in [0, 1]$ véletlen számot, pontosan akkor ugorjon m részecske jobbra, ha $F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m - 1) \leq \eta < F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m)$,

- a maradék $\lceil rn(i, k) \rceil - m$ részecske pedig ugorjon balra.

Látható, hogy elég egyetlen véletlen szám generálás elég az egy cellából történő részecske elmozdulások végrehajtásához.

3.1.4. A kétdimenziós Random Walk és Global Random Walk algoritmus a $\frac{\partial p}{\partial t} = D\nabla^2 p$ diffúziós egyenlet megoldásának modellezésére

Tekintsünk egy kétdimenziós végtelen rácsot, azaz legyen

$$X := \{(x_i, x_j) : x_i = i\delta x, x_j = j\delta x, i, j \in \mathbb{Z}, \delta x > 0\},$$

ahol (x_i, x_j) , $(i \in \mathbb{Z})$ az i -edik sorbeli, j -edik oszlopbeli rácspont vagy cella, azaz az (i, j) -edik cella és δx két - függőleges vagy vízszintes - szomszédos rácspont között a távolság az \mathbb{R}^2 -beli euklideszi norma szerint. Jelölje $t_k = k\delta t, k \in \mathbb{N} \cup \{0\}$, ahol $\delta t > 0$ az időlépés.

Egy adott részecske mozgását egy diszkrét paraméterű sztochasztikus folyamatnak tekinthetjük:

$$\{\xi_{t_k} : k \in \mathbb{N} \cup \{0\}\},$$

ahol $\xi_{t_k} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^2$ valószínűségi változó és

$$\xi_{t_k} (\text{„egy részecske az } (i, j)\text{-edik cellában van a } t_k \text{ időpontban} \text{”}) := (x_i, x_j).$$

Ekkor $P(\xi_{t_k} = (x_i, x_j))$ jelöli annak a valószínűségét, hogy a részecske a t_k időpontban az (i, j) -edik cellában van.

A továbbiakban feltesszük, hogy $P(\xi_0 = (0, 0))$, azaz a $(0, 0)$ rácspontból indul a részecske. Emellett ugyanúgy jelöljük az átmenetvalószínűségeket, mint az egy dimenziós esetben.

A RW algoritmus továbblépési szabálya itt a következő:

$$P(\xi_{t_{l+1}} = (x_i, x_j) | \xi_{t_l} = (x_p, x_q)) = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{ha } i = p \pm 1 \text{ és } j = q, \\ \frac{1}{4} & \text{ha } j = q \pm 1 \text{ és } i = p, \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases}$$

Tehát a RW során az egyes részecskék $\frac{1}{4}$ valószínűséggel ugranak a tőlük jobbra, balra vagy felettük, illetve alattuk lévő szomszédos cellákba.

A diffúziós állandót most is az egységnyi idő alatti elmozdulásnégyzet várható értékének segítségével definiáljuk. Egydimenziós esetben az elmozdulást a ξ_{t_1} valószínűségi változó adja meg, azonban két dimenzióban ξ_{t_1} csak az elmozdulás helyét mutatja, az elmozdulás

hosszát egy új $\eta_{t_1} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^2$ valószínűségi változó segítségével mérhetjük, feltéve, hogy a $(0, 0)$ rácspontból indulunk:

$$\eta_{t_1} := \sqrt{\xi_{t_1}^2 - (0, 0)} = |\xi_{t_1}|.$$

Nyilván ezt tetszőleges $k \in \mathbb{N}$ esetén hasonlóan definiálhatnánk η_{t_k} -t, de nekünk csak a $k = 1$ esetére van szükségünk, mert csak az egységnyi idő alatti elmozdulást vizsgáljuk. A diffúziós állandó definíciója így a következő:

$$D_{RW} = \frac{E(\eta_{t_1}^2)}{2\delta t_{RW}}.$$

Mivel egy részecske 1 valószínűséggel elhagyja a celláját, így $P(\eta_{t_1} = \delta x_{RW}) = 1$, azaz

$$E(\eta_{t_1}^2) = (\delta x_{RW})^2.$$

Tehát

$$D_{RW} = \frac{E(\eta_{t_1}^2)}{2\delta t_{RW}} = \frac{(\delta x_{RW})^2}{2\delta t_{RW}}.$$

A GRW algoritmus két dimenziós esetben is ugyanúgy működik, mint az egydimenziós esetben, azaz - ha N -nel jelöljük a cellában lévő részecskék számát - azt írjuk elő, hogy $r \in (0, 1]$ esetén rN részecske ugorjon ki egy időlépés alatt a cellából, azaz $(1 - r)N$ részecske maradjon a cellában. Ehhez az algoritmushoz tartozó sztochasztikus folyamat legyen a következő: Egy adott részecske mozgását egy diszkrét paraméterű sztochasztikus folyamatnak tekinthetjük:

$$\{\tilde{\xi}_{t_k} : k \in \mathbb{N} \cup \{0\}\},$$

ahol $\tilde{\xi}_{t_k} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^2$ valószínűségi változó és

$$\tilde{\xi}_{t_k} (\text{„egy részecske az } (i, j)\text{-edik cellában van a } t_k \text{ időpontban} \text{”}) := (x_i, x_j).$$

Nyilván $P(\tilde{\xi}_{t_k} = (x_i, x_j))$ jelöli annak a valószínűségét, hogy a részecske a t_k időpontban az (i, j) -edik cellában van.

A diffúziós állandót is ugyanúgy számoljuk, mint egy dimenzióban, azaz az össz elmozdulásnégyzetet elosztjuk a részecskeszámmal és az időlépés kétszeresével. Az előbbi gondolatmenetet végigvezetve, hasonlóan kapjuk az egydimenziós esetnek megfelelő összefüggés, miszerint, ha feltesszük, hogy a RW és a GRW algoritmusok diffúziós állandói

megegyeznek és D_{GRW} -al jelöljük a GRW diffúziós állandóját, akkor r -et a következő formulával kaphatjuk meg:

$$r = \frac{2D_{RW}\delta t_{GRW}}{(\delta x_{GRW})^2}. \quad (3.6)$$

Ekkor belátható, hogy mindkét algoritmus esetén, ha

$$\lim_{\delta x_{RW}, \delta t_{RW} \rightarrow 0} \frac{r(\delta x_{RW})^2}{2\delta t_{RW}} = D_{RW}$$

és

$$\lim_{\delta x_{GRW}, \delta t_{GRW} \rightarrow 0} \frac{r(\delta x_{GRW})^2}{2\delta t_{GRW}} = D_{GRW}$$

határértékek végesek és nyilván

$$D := D_{RW} = D_{GRW}, \quad (3.7)$$

akkor határátmenetet véve

$$P(\xi_t = (x, y) | \xi_0 = (0, 0)) = P(\tilde{\xi}_t = (x, y) | \tilde{\xi}_0 = (0, 0)) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left\{-\frac{(x^2 + y^2)}{4Dt}\right\}.$$

Tehát megkaptuk a két dimenziós normális eloszlás sűrűségfüggvényét.

Bevezetve a $p(t, x, y) = P(\xi_t = (x, y) | \xi_0 = (0, 0))$ jelölést a $p : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ függvény megoldása a

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right)$$

disztribúciós értelemben vett diffúziós egyenletnek, ahol D jelöli a (3.7)-ben definiált diffúziós állandót és $p(t, 0) = \delta_{(0,0)}$ a kezdeti feltétel. Itt $\delta_{(0,0)}$ jelöli a $(0, 0)$ pontra koncentrált Dirac-disztribúciót.

3.1.5. Szimuláció a GRW algoritmus alapján két dimezióban

A szimulációhoz, adott D diffúziós állandó esetén megválasztjuk a megfelelő r , δx_{GRW} és δt_{GRW} értékeket a (3.7) képlet alapján.

Jelöljük $n(i, j, k)$ -val a részecskék számát a t_k időpontban az (x_i, x_j) cellában. Ekkor a $k + 1$ -edik lépésben az (x_i, x_j) cellában lévő részecskékkel a következők történnek:

- A $n(i, j, k)$ darab részecskéből $\lfloor (1 - r)n(i, j, k) \rfloor$ részecskét a cellában hagyunk.

- A maradék $\lceil rn(i, j, k) \rceil$ részecskéből ki kell választani azokat, akik vízszintesen, illetve akik függőlegesen ugranak tovább. Nyilván egy részecske ugyanolyan valószínűséggel ugrik tovább vízszintesen, mint függőlegesen, így a vízszintesen továbbugró részecskék száma egy $(\lceil rn(i, k) \rceil, \frac{1}{2})$ paraméterű binomiális eloszlású valószínűségi változó lesz. Annak a valószínűsége, hogy m részecske ugrik vízszintesen:

$$b_{\lceil rn(i, j, k) \rceil}(m) := \binom{\lceil rn(i, j, k) \rceil}{m} \frac{1}{2^{\lceil rn(i, j, k) \rceil}}.$$

Legyen $m \in \overline{\lceil rn(i, k) \rceil}$ esetén

$$F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m) = \sum_{l=0}^m b_{\lceil rn(i, k) \rceil}(l).$$

Nyilván $0 < F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m) \leq 1$. Ekkor generálva egy $\eta \in [0, 1]$ véletlen számot, pontosan akkor ugorjon m részecske vízszintesen, ha $F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m-1) \leq \eta < F_{\lceil rn(i, k) \rceil}(m)$, a maradék $\lceil rn(i, k) \rceil - m$ részecske pedig ugorjon függőlegesen.

- A vízszintesen ugró m részecske esetén, bármely részecske $\frac{1}{2}$ valószínűséggel jobbra, $\frac{1}{2}$ valószínűséggel balra ugrik; az egyes irányokba elmozduló részecskék száma így szintén egy $(m, \frac{1}{2})$ paraméterű binomiális eloszlású valószínűségi változó lesz. Annak a valószínűsége, hogy J részecske ugrik jobbra:

$$\binom{m}{J} \frac{1}{2^m}.$$

Egy véletlen szám segítségével döntjük el itt is - az előbb leírt módon -, hogy J értéke mennyi legyen. A maradék $m - J$ részecske balra ugrik.

- Ugyanígy kiválasztjuk - egy véletlen szám segítségével - a függőlegesen ugró $\lceil rn(i, k) \rceil - m$ részecskéből, hogy hány ugorjon felfelé, illetve lefelé, hiszen ez is binomiális eloszlást mutat.

A két dimenziós esetben, három véletlen szám generálására van szükség az egy cellából történő részecskék elmozdulásának meghatározásához.

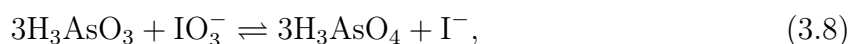
3.2. A sztochasztikus modellhez tartozó szimuláció

3.2.1. A jodát-arzénessav reakció

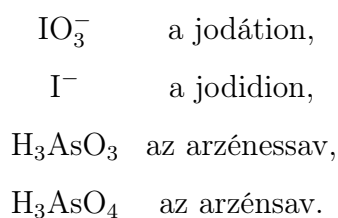
A modellezés során a legfontosabb törekvésünk a reakciófront felhasadásának bemutatása, amit több konkrét reakció-diffúzió rendszerben megfigyeltek már. Az egyik ilyen - már lejegyzett [8] - rendszer a jodát-arzénessav reakció, amelynek szimulációját a továbbiakban tárgyaljuk.

A fejezetben figyelembe fogjuk venni az anyagok különböző mértékegységeit. Ennek előnye, hogy a modellezés során használt idő és helyfüggő mennyiségeknek fizikai jelentés tulajdonítható, és a kapott végeredményt is interpretálni tudjuk.

A jodát-arzénessav reakció sémája a következő:



ahol



6. Megjegyzés. A (3.8)-ben szereplő reakció egy több lépésben kapott reakciólánc összesítése.[8]

Reakciókinetikai elemzéssel a [9] cikkben arra a következtetésre jutottak, hogy a jodid- és a jodátion változását leíró differenciálegyenlet rendszer az alábbi alakú:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\text{IO}_3^-]}{\partial t} &= D_{\text{IO}_3^-} \cdot \nabla^2[\text{IO}_3^-] - r([\text{IO}_3^-], [\text{I}^-]), \\ \frac{\partial[\text{I}^-]}{\partial t} &= D_{\text{I}^-} \cdot \nabla^2[\text{I}^-] + r([\text{IO}_3^-], [\text{I}^-]), \end{aligned} \quad (3.9)$$

ahol

$$r([\text{IO}_3^-], [\text{I}^-]) = (k_a + k_b \cdot [\text{I}^-]) \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2$$

a reakciót modellező tag, a reakcióban szereplő paraméterek értéke pedig:

$$k_a = 4.5 \cdot 10^3 \cdot \text{M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_b = 4.5 \cdot 10^8 \cdot \text{M}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{és} \quad [\text{H}^+] = 10^{-2.35} \text{M},$$

konstans (és $\text{M} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$). $D_{\text{IO}_3^-}$ és D_{I^-} jelöli a megfelelő ionokhoz tartozó diffúziós állandókat, melyeknek értéke megegyezik:

$$D = 2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}.$$

Azonban ismeretes, hogy a front felhasadásának feltétele az, hogy a két anyagfajta diffúziós állandója lényegesen különbözzön egymástól. Ezt a kísérlet során úgy érik el, hogy α -cyclodextrin gélben hajtják végre a reakciót. Ez a gél a jodidion aktivitását jelentősen csökkenti, ugyanis az α -cyclodextrin a jodidionok nagy részét megköti, így azok nem tudnak részt venni a reakcióban. A (3.9) egyenletet - amelyben a α -cyclodextrin nem hatott a reakcióra - átírjuk a szabad jodidionokra, amelyek koncentrációja az eredeti össz jodidion koncentráció $\frac{1}{\nu}$ -szerese. Így kapjuk az alábbi rendszert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\text{IO}_3^-]}{\partial t} &= D_{\text{IO}_3^-} \cdot \nabla^2[\text{IO}_3^-] - r([\text{IO}_3^-], [\text{I}^-]), \\ \frac{\partial[\text{I}^-]}{\partial t} &= \frac{D_{\text{I}^-}}{\nu} \cdot \nabla^2[\text{I}^-] + \frac{r([\text{IO}_3^-], [\text{I}^-])}{\nu}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Minél nagyobb az α -cyclodextrin kezdeti koncentrációja, annál nagyobb lesz a $\nu > 1$ konstans az egyenletben, hiszen annál kevesebb szabad jodidiont kapunk. Így lényegében a (3.10) egyenlet egy olyan reakció-diffúzió rendszert ír le, melyben nincs anyagmaradás (a szabad jodidiont tekintve), és a szabad jodidionok diffúziós együtthatójának a $D_{\text{I}^-} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{\nu}$ értéket, míg a jodátion diffúziós együtthatójának a $D_{\text{IO}_3^-} = 2 \cdot 10^{-5}$ értéket tekinthetjük. A diffúziós együtthatók hányadosa tehát $\frac{1}{\nu}$. Fontos megemlíteni, hogy az 2.2. fejezetben a diffúziós állandók együtthatóját a megfelelő cikk alapján D -vel jelöltük, azonban most - mivel egy konkrét kémiai reakciót vizsgálunk konkrét együtthatókkal - a diffúziós állandó jelölését $\frac{1}{\nu}$ -ra kell változtatnunk, hiszen a mostani rendszerben az egyik egyenlet reakciós tagját is le kell osztanunk ν -vel.

7. Megjegyzés. *A konstansokat az egyenletbe behelyettesítve a következőt kapjuk:*

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[\text{IO}_3^-]}{\partial t} &= 2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \nabla^2[\text{IO}_3^-] - \\
&\quad - (4.5 \cdot 10^3 \text{M}^{-3} \text{s}^{-1} + 4.5 \cdot 10^8 \text{M}^{-4} \text{s}^{-1} \cdot [\text{I}^-]) \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{IO}_3^-] \cdot (10^{-2.35} \text{M})^2, \\
\frac{\partial[\text{I}^-]}{\partial t} &= \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}}{\sigma} \cdot \nabla^2[\text{I}^-] + \\
&\quad + \frac{(4.5 \cdot 10^3 \text{M}^{-3} \text{s}^{-1} + 4.5 \cdot 10^8 \text{M}^{-4} \text{s}^{-1} \cdot [\text{I}^-]) \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{IO}_3^-] \cdot (10^{-2.35} \text{M})^2}{\sigma}.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

A jodát- és a jodidion koncentrációját $\text{M} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ -ben adjuk meg, azért a (3.11) rendszerben szereplő mértékegységekre igaz az alábbi:

$$\text{Ms}^{-1} = \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{Mcm}^{-2} \pm (\text{M}^{-3} \text{s}^{-1} \text{M}^2 + \text{M}^{-4} \text{s}^{-1} \text{M}^3) \text{M}^2, \tag{3.12}$$

azaz a mértékegységek valóban minden tagban azonosak, így a kiírásukkal a továbbiakban nem foglalkozunk.

A (3.11) egyenlet reakciót modellező részében (*reakciós tag*) egy másodfokú és egy harmadfokú tag is szerepel. A szimulációk igazolják, hogy a másodfokú tag a front stabilizálásában játszik szerepet [10], és a hozzá tartozó k_a együttható is nagyságrendekkel kisebb a harmadfokú tag k_b együtthatójánál, így a továbbiakban a másodfokú tagot elhagyjuk, és a következő rendszer viselkedét fogjuk vizsgálni:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[\text{IO}_3^-]}{\partial t} &= 2 \cdot 10^{-5} \cdot \nabla^2[\text{IO}_3^-] - 4.5 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4.7} \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{IO}_3^-], \\
\frac{\partial[\text{I}^-]}{\partial t} &= \frac{2 \cdot 10^{-5}}{\nu} \cdot \nabla^2[\text{I}^-] + \frac{4.5 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4.7} \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{IO}_3^-]}{\nu}.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

A (3.13)-ban szereplő egyenletekben a mértékegységeket elhagytuk.

Ez az egyenletrendszer képezi a folytonos modellünk alapját.

3.2.2. A folytonos szimuláció leírása

A továbbiakban olyan determinisztikus rendszert szeretnénk vizsgálni, melyben van anyagmegmaradás, de a diffúziós együtthatók hányadosa továbbra is $\frac{1}{\nu}$. Ezt úgy érjük el, hogy a jodátion kezdeti koncentrációját $\frac{1}{\nu}$ -szeresére csökkentjük, míg a jodidion kezdeti koncentrációját változatlanul hagyjuk. A megváltoztatott rendszer felírásához vezessük be a következő jelöléseket:

$a(t, x, y) :=$ a jodátion koncentrációja a t időpontban az (x, y) helyen ,

$b(t, x, y) :=$ a jodidion koncentrációja a t időpontban az (x, y) helyen .

Emellett a jodátionra egyszerűen A anyagként fogunk hivatkozni, míg a jodátionra B anyagként.

A (3.13) egyenletrendszer az új jelölésekkel a következő:

$$\begin{aligned}\frac{\partial a}{\partial t}(t, x, y) &= 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 a(t, x, y) - 9 \cdot 10^3 \cdot b^2(t, x, y) a(t, x, y), \\ \frac{\partial b}{\partial t}(t, x, y) &= \frac{2 \cdot 10^{-5}}{\nu} \nabla^2 b(t, x, y) + \frac{9 \cdot 10^3 \cdot b^2(t, x, y) a(t, x, y)}{\nu},\end{aligned}\quad (3.14)$$

és a kezdeti feltételek a megfelelő résztartományokon $a(0, x, y) = 0.048$ M és $b(0, x, y) = 0.048$ M.

Ha a b függvényt változatlanul hagyjuk, és vesszük az a függvény $\frac{1}{\nu}$ -szorosát, azaz $\bar{a}(t, x, y) := \frac{1}{\nu} a(t, x, y)$ és $\bar{b}(t, x, y) := b(t, x, y)$ jelölésekkel írjuk fel a (3.14) egyenletrendszert, akkor a következő adódik - kihasználva, hogy ekkor $a(t, x, y) = \nu \cdot \bar{a}(t, x, y)$:

$$\begin{aligned}\nu \cdot \frac{\partial \bar{a}}{\partial t}(t, x, y) &= 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 \nu \bar{a}(t, x, y) - 9 \cdot 10^3 \cdot \bar{b}^2(t, x, y) \cdot \nu \cdot \bar{a}(t, x, y), \\ \frac{\partial \bar{b}}{\partial t}(t, x, y) &= \frac{2 \cdot 10^{-5}}{\nu} \nabla^2 \bar{b}(t, x, y) + \frac{9 \cdot 10^3 \cdot \bar{b}^2(t, x, y) \cdot \nu \cdot \bar{a}(t, x, y)}{\nu}.\end{aligned}$$

Vagyis az első egyenletet ν -val osztva, a másodikban a törtet egyszerűsítve az egyenletünk:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{a}}{\partial t}(t, x, y) &= 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 \bar{a}(t, x, y) - 9 \cdot 10^3 \cdot \bar{b}^2(t, x, y) \bar{a}(t, x, y), \\ \frac{\partial \bar{b}}{\partial t}(t, x, y) &= \frac{2 \cdot 10^{-5}}{\nu} \nabla^2 \bar{b}(t, x, y) + 9 \cdot 10^3 \cdot \bar{b}^2(t, x, y) \bar{a}(t, x, y).\end{aligned}\quad (3.15)$$

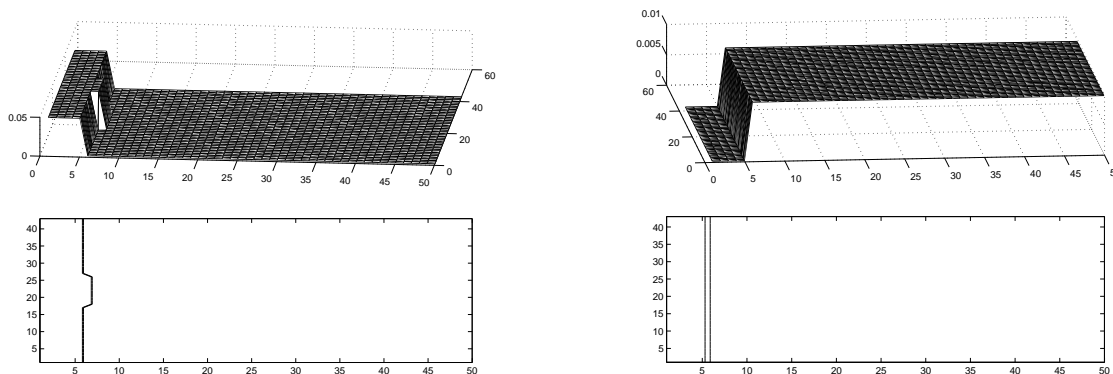
Tehát a jodátion - vagyis az A anyag - kezdeti értékét megváltoztatva $\bar{a}(0, x, y) = \frac{0.048}{\nu}$ -ra, a módosított egyenletekben már lesz anyagmegmaradás, viszont a diffúziós állandók hányadosa $\frac{1}{\nu}$ marad. A (3.14) és (3.15) egyenletek megoldásai csak konstans szorzóban térnek el (a jodidion koncentrációja változatlan, a jodátioné $\frac{1}{\nu}$ -szoros). Ez az egyenletrendszer már olyan alakú, mint a 2.2. fejezetben tárgyalt, - de itt $D = \frac{1}{\nu}$ jelöli a diffúziós hányadost, - ezért a továbbiakban a (3.15) egyenletre - az egységes jelölés kedvéért - a

$$\begin{aligned}\frac{\partial a}{\partial t}(t, x, y) &= 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 a(t, x, y) - 9 \cdot 10^3 \cdot b^2(t, x, y) a(t, x, y), \\ \frac{\partial b}{\partial t}(t, x, y) &= D \cdot 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 b(t, x, y) + 9 \cdot 10^3 \cdot b^2(t, x, y) a(t, x, y)\end{aligned}\quad (3.16)$$

alakban fogunk hivatkozni, ahol $D = \frac{D_B}{D_A} = \frac{1}{\nu}$, $a(t, x, y)$ és $b(t, x, y)$ a megfelelő koncentráció függvények és a kezdeti feltételek: $a(0, x, y) = D \cdot 0.048$, $b(0, x, y) = 0.048$.

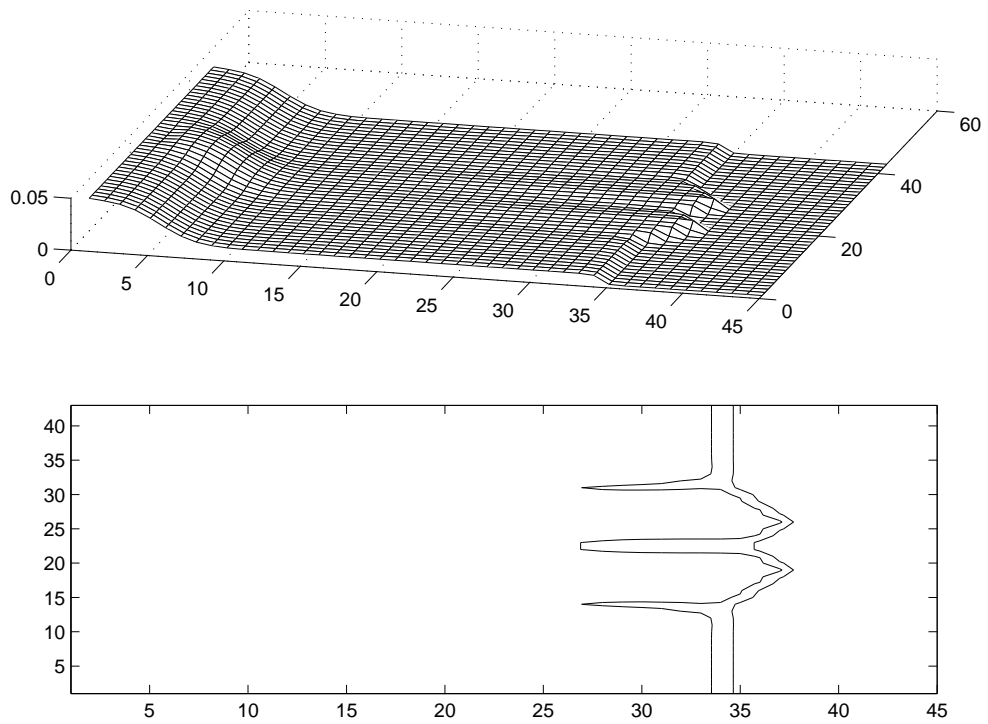
A kísérletek során a (3.16)-ban megadott reakciót néhány centiméteres tartományokon hajták végre. Ennek megfelelően a numerikus modellezésben a tartományt egy 43×45 rácspontból álló rácson diszkretizáljuk, ahol a h rácshossz 0,0625 cm-nek felel meg, azaz a rács egy 2.625×2.75 cm-es tartományhoz tartozik.

Az időbeli diszkretizációt az explicit Euler-módszerrel végezzük, az időlépés $h = 0.1$ s. A kezdeti feltételek a következők: a jodidion koncentrációja egy $2,5 \times 0.25$ cm-es résztartományon legyen 0.048 M valamilyen kis kezdeti perturbációval, amire azért van szükség, mert a számítógép kerekítési hibái miatt a belső zaj nem elég erős. Vagyis a szimulációban a rács első 11 oszlopában, valamint a 6-odik oszlopban a 18-edik rácsponttól a 26-odik rácspontig szintén 0.048 M, a többi rácspontban 0 M. A jodátion kezdeti koncentrációja a kísérletnek megfelelően a rács első 11 oszlopában legyen 0 M, a többi rácspontban 0.048 M. A rácsot a kezdeti koncentrációkkal mutatja a 3.1. ábra.

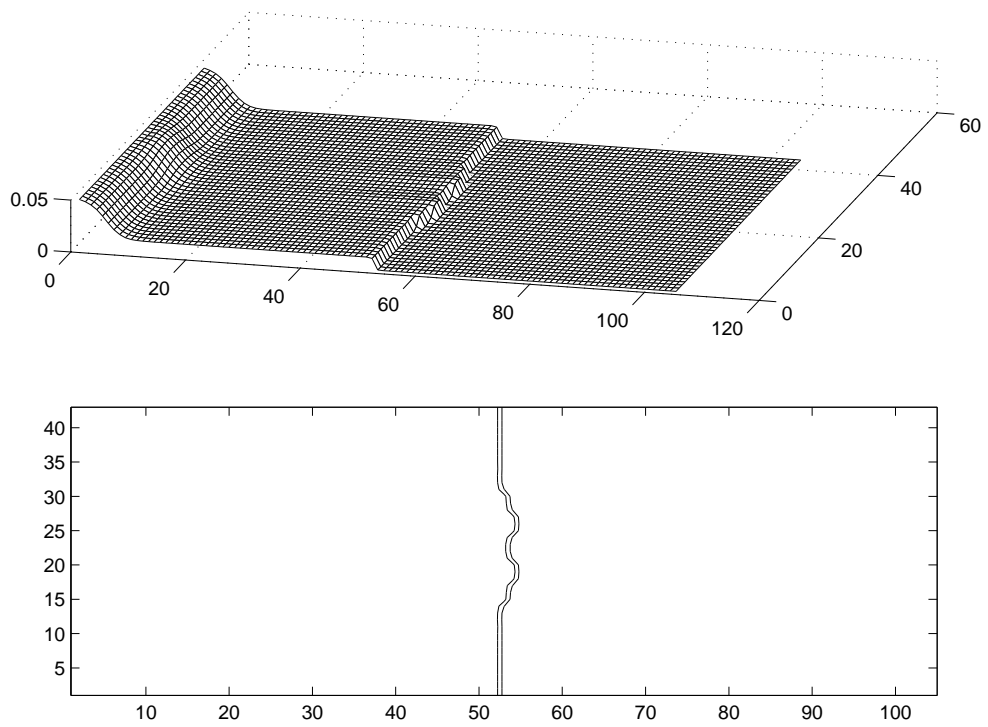


3.1. ábra. (a) A jodidion kezdeti koncentrációja kis perturbációval. (b) A jodátion kezdeti koncentrációja.

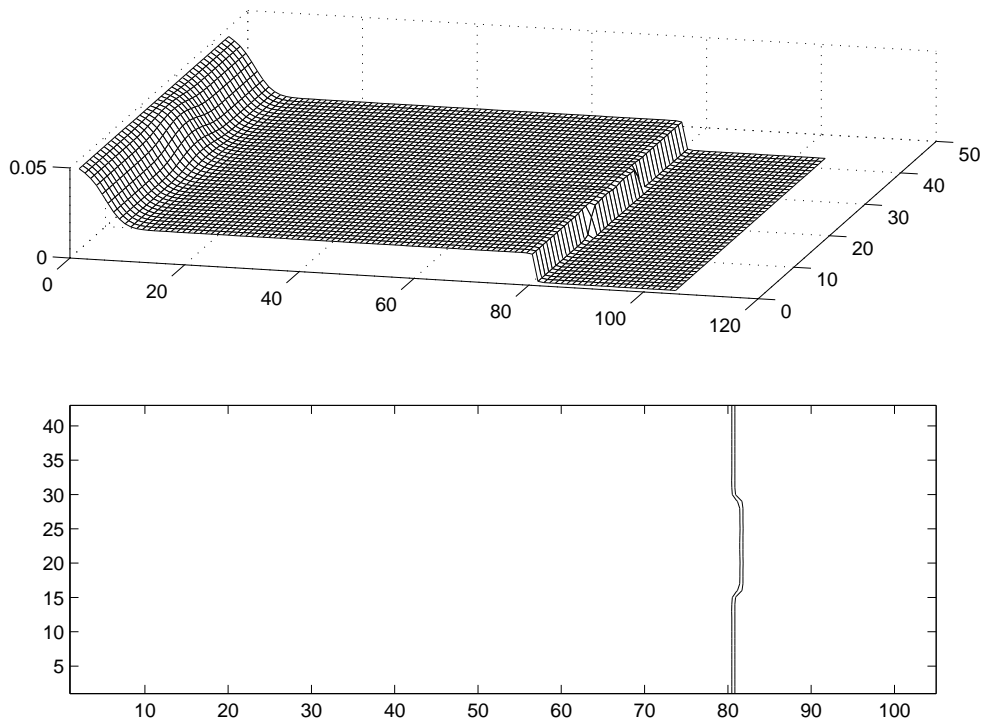
Említettük, hogy itt is - mint a 2.2. fejezetben - a diffúziós hányadostól, azaz a D értékétől függ, hogy felhasad-e a front. Látható, hogy $D = 0.17$ -nél még teljesen felhasad, $D = 0.2$ -nél alig láthatóan behullámzik, míg $D = 0.3$ -nál kisumul (szinte egyenessé válik) a front. Azaz az utazóhullám megoldás $D = 0.17$ -nél instabil, míg $D = 0.3$ -nál már stabil (3.2., 3.3., 3.4. ábrák).



3.2. ábra. A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.17$, $t_{\max} = 20000$.



3.3. ábra. A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.2$, $t_{\max} = 20000$.



3.4. ábra. A jodidion koncentrációja és a szintvonalak, $D = 0.3$, $t_{\max} = 20000$.

8. Megjegyzés. Az ábrák azt is megmutatják, hogy csökkenő ν mellett - azaz növekvő D mellett - nő a front sebessége, ami a jodidion nagyobb koncentrációjának következménye.

Látható, hogy a kísérletek eredményei egybevágóak a 2.2. fejezetben leírt eredményekkel, ugyanis ahogy a D diffúzióshányados értékét csökkentjük, a front instabillá válik. Azonban itt a diffúziós együtthatót kicsit kisebbre kell választanunk, ha konkrét felhasadást szeretnénk elérni, ami annak köszönhető, hogy bár anyagmegmaradás most és a 2.2. részben tárgyalt esetben is van, a kezdeti feltételek kicsit mások, hiszen 2.2. fejezetben analitikusan vizsgálták egy általánosan felírt rendszert, most viszont egy konkrét kémiai jelenség alapján készült a szimuláció.

9. Megjegyzés. Fontos megemlíteni, hogy az explicit Euler módszer akkor lesz stabil, ha $\frac{\delta t}{(\delta x)^2} \leq \frac{1}{4D}$ teljesül a különböző reakció-diffúzió egyenletek szimulálásánál. Erre a szimulációk során figyeltünk.

3.2.3. A sztochasztikus szimuláció leírása

A dolgozat fő célja a 2.2. szakaszban tárgyalt folytonos modellhez hasonló sztochasztikus modell megvalósítása. Ehhez csak a diffúziót modellezzük sztochasztikusan, a reakció modellezése determinisztikus marad.

Tekintsük a folytonos modell esetén is használt rácsot a 2.625×2.75 cm-es tartományon, 43×45 rácsponttal.

A *kezdeti feltételeket* is hasonlóan határozzuk meg, azonban itt már az egyes rácspontokban nem a koncentrációt adjuk meg, hanem a részecskeszámot. A kezdeti felételeket is ugyanazon a rácson diszkretizáljuk, de a diffúzió és a véletlen hatások modellezését a rácspontokban diszkrét részecskékkel végezzük. Az itt használt részecskeszám azonban nem egyezik meg a valódival. Ezért a kapott eredmény ugyanúgy interpretálható, mint a determinisztikus esetben, ha az ottani kezdeti koncentrációnak a sztochasztikus modellben szereplő kezdeti részecskeszámot feleltetjük meg. Ez nem okoz problémát a folytonos modellnél említett megjegyzés miatt, miszerint tetszőlegesen beállíthatjuk a kezdeti feltételeket csak az arányra kell vigyáznunk, amit a folytonos modellben is használtunk a kezdeti feltétel megadásakor.

A *reakciós tag szorzóját* a megadott kezdeti feltételekhez ezek után beállítjuk úgy, hogy a folytonos szimulációnak megfelelő szimulációt kapjunk.

Példa: Legyen a kezdeti feltételünk az A anyag esetén 0 illetve $D \cdot 150000$ részecske a megfelelő résztartományon. A B anyag részecskeszáma 150000 a megfelelő résztartományokon egy kis kezdeti perturbációval. Ekkor a folytonos modell kezdeti feltételeihez képest itt 3125000 -szeres mennyiséget vettünk, azaz a (3.15) egyenletrendszer megoldásainak 3125000 -szerese kielégíti a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{a}}{\partial t}(t, x, y) &= 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 \tilde{a}(t, x, y) - \frac{9 \cdot 10^3}{(3125 \cdot 10^3)^2} \cdot \tilde{b}^2(t, x, y) \tilde{a}(t, x, y), \\ \frac{\partial \tilde{b}}{\partial t}(t, x, y) &= D \cdot 2 \cdot 10^{-5} \nabla^2 \tilde{b}(t, x, y) + \frac{9 \cdot 10^3}{(3125 \cdot 10^3)^2} \cdot \tilde{b}^2(t, x, y) \tilde{a}(t, x, y). \end{aligned} \quad (3.17)$$

egyenletrendszert, ahol

$$\begin{aligned} \tilde{a}(t, x, y) &:= 3125 \cdot 10^3 \cdot \bar{a}(t, x, y), \\ \tilde{b}(t, x, y) &:= 3125 \cdot 10^3 \cdot \bar{b}(t, x, y). \end{aligned}$$

Tehát a (3.17) rendszerre is futatthatjuk a szimulációt.

10. Megjegyzés. A GRW algoritmus miatt tértünk át a modellben a koncentrációról a részecskeszámra, hiszen az algoritmus az egyes részecskék helyváltoztatását határozza meg.

A sztochasztikus modellben egy fontos újdonság, hogy - a folytonos modellel ellentétben - a reakciós és a diffúziós lépéseket nem egyszerre végezzük el, hanem egymás után két lépésben. Erre azért van szükség, mert a reakciós lépést továbbra is az explicit Euler módszerrel hajtjuk végre, míg a diffúziót a GRW algoritmus szerint modellezzük a 3.1.4. fejezetben leírt módon.

A sztochasztikus algoritmus főbb lépései a következők:

- a folytonos modellben használt bemeneti paraméterek megadása,
- kiszámítjuk a r_A és r_B értékeket, azaz az egy cellából kiáramló részecskék arányát a folytonos modell reakció-diffúzió egyenlete alapján,
- t_{\max} lépésen keresztül felváltva futattjuk az alábbiakat:
 - az adott r_A , r_B , δ_x és δ_t értékekre végrehajtjuk a szimulációt a GRW algoritmus alapján mindkét anyag esetén, így modellezve a diffúziót,
 - az explicit Euler-módszerrel végrehajtunk egy reakciós lépést.

11. Megjegyzés. Az GRW algoritmus során, az A és a B anyag esetén is ugyanazt a programban megadott δ_x és δ_t paramétereket használjuk, így a diffúziós állandók eltérése miatt a r_A , r_B értékek lesznek felelősek, hiszen $D = \frac{D_B}{D_A} = \frac{r_B(\delta_x)^2}{2\delta t} / \frac{r_A(\delta_x)^2}{2\delta t} = \frac{r_B}{r_A}$, a 3.1.4. fejezetben leírtak alapján .

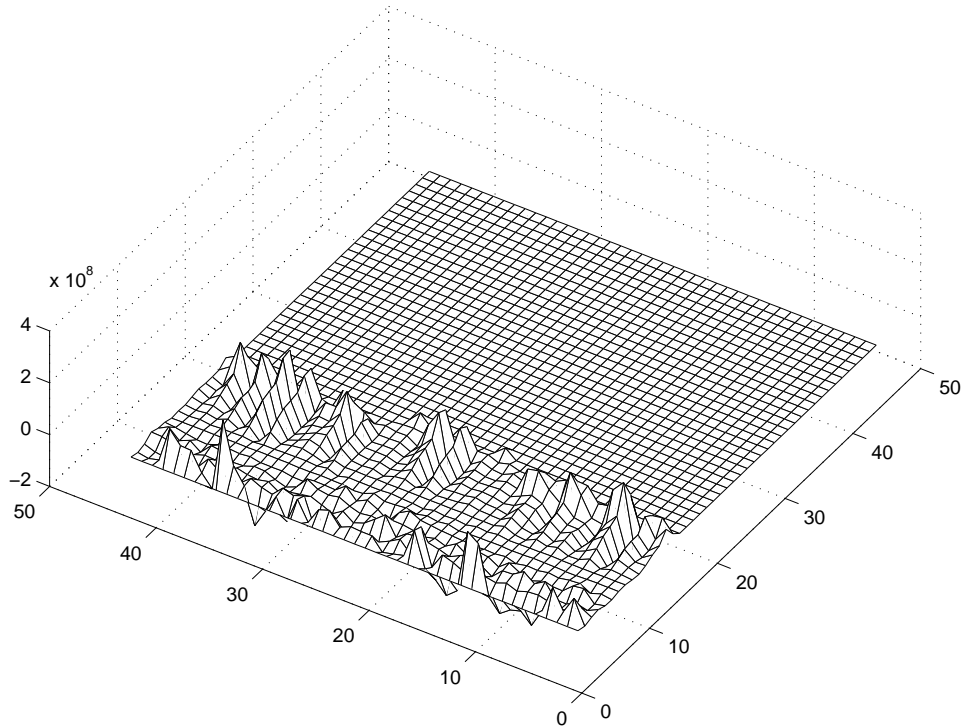
A modellezés során használt programok pontos leírása a Függelékben olvasható.

3.3. Az eredmények értékelése

Ebben a fejezetben a folytonos és a sztochasztikus szimulációval kapott eredményeket vetjük össze.

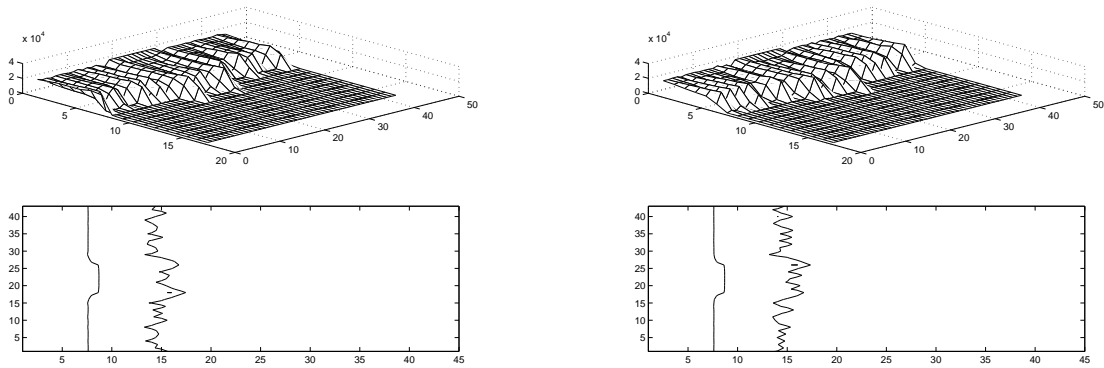
A GRW algoritmus segítségével létrejött sztochasztikus szimulációval kapott eredmények azt mutatják, hogy a folytonos modellben tapasztalt viselkedés és a sztochasztikus

modellel kapott viselkedés kvalitatív módon nem változik. Ennek bemutatására, a szimulációval kapott ábrák tulajdonságainak hasonlóságát vizsgáljuk különböző bemeneti paraméterek esetén.

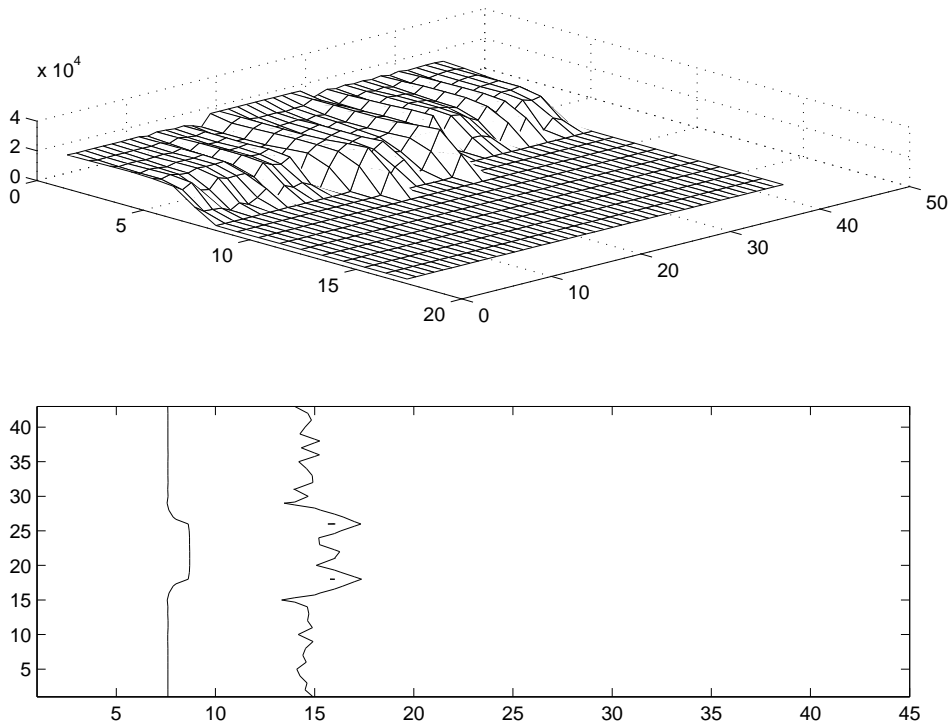


3.5. ábra. A sztochasztikus szimuláció szórása $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$.

A sztochasztikus modellünket egy sztochasztikus folyamatnak is tekinthetjük, hiszen a szimuláció minden t időponthoz egy véletlen mátrixot rendel, melynek az (i, j) -edik eleme, az (i, j) -edik rácspontban lévő részecskeszám. A 3.5. ábra a $t = 20000$ időpontbeli valószínűségi változó - ami egy $\mathbb{R}^{43 \times 45}$ dimenziós valószínűségi változó - szórásnégyzetét mutatja, amit 25 véletlen szimuláció segítségével készítettünk (a szimulációk négyzetének az átlagából/várható értékéből kivontuk a szimulációk átlagának/várható értékének a négyzetét). Látható, hogy a szórásnégyzet elenyésző azon a területen, ahol a front felhasadását reméljük, azaz ebből arra következtethetünk, hogy a véletlen szimulációk - a véletlentől függetlenül - lényegében ugyanúgy fognak viselkedni a kritikus területen. Ezt támasztja alá a következő két ábra is, amik egy-egy véletlen szimuláció és 10 véletlen szimuláció átlagával kapott frontokat mutatnak, ezek kvalitatív tulajdonságai megegyeznek, egy enyhe felhasadás figyelhető meg. (3.6., 3.7. ábrák)



3.6. ábra. Két véletlen szimuláció eredménye $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$.



3.7. ábra. A sztochasztikus szimuláció várhatóértéke 5 szimuláció átlagából $D = 0.125$, $t_{\max} = 20000$.

12. Megjegyzés. Csak egy D értékre néztük meg a szórást, de feltételezzük, hogy minden esetben a kritikus tartományon jól fognak viselkedni az ábrák.

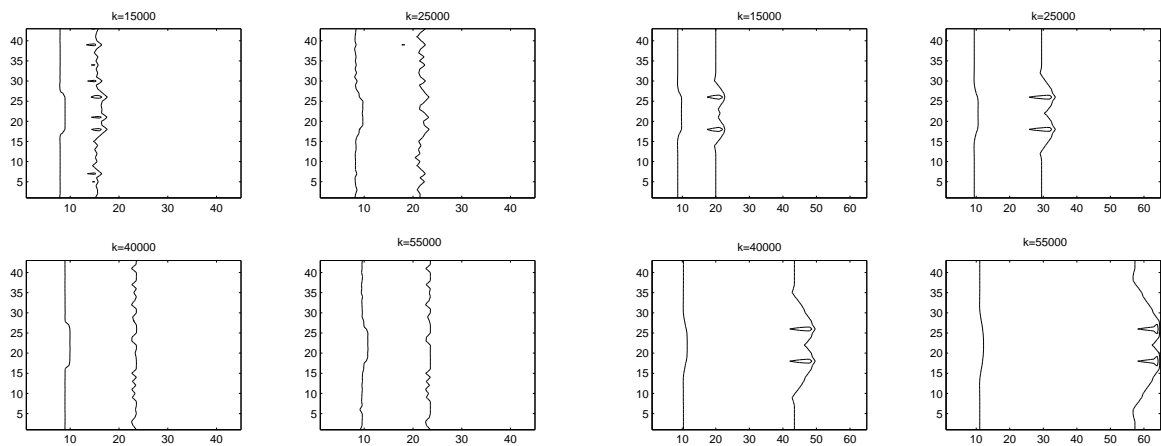
Mivel a sztochasztikus folyamatunk szórása „kicsi”, így egy darab véletlen szimuláció eredményéből is jól tudunk következtetni az egész rendszer sztochasztikus viselkedésére.

A dolgozat lényege az volt, hogy belássuk, hogy a reakciófront felhasadása csak a

diffúziós hányadostól függ, nem a modellezés módjától, azaz ha a diffúziós hányados elég kicsi, akkor a front felhasad, egyébként pedig nem, illetve egyre nagyobb lépésszám esetén a felhasadás is egyre erősebbé válik.

A következő vizsgálatokban olyan diffúziós állandókkal tekintjük a megoldásokat, melyekre a folytonos modellben felhasadást tapasztaltunk. Az a reményünk, hogy megegyező diffúziós hányadosra a sztochasztikus és a folytonos eset hasonló lesz, azonban ebben nem lehetünk biztosak, mert a sztochasztikus modellben figyelembe vesszük a különböző fluktuációkat.

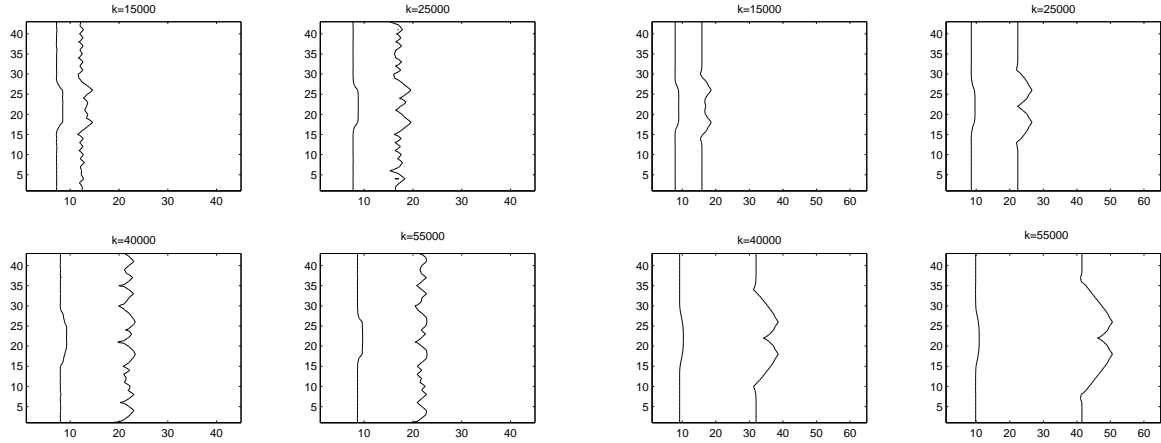
Az alábbi ábrák mindegyikében - különböző D diffúziós hányadosok esetén - a bal oldalon a sztochasztikus szimuláció eredményét láthatjuk $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$ értékek esetén, míg mellette jobb oldalon a folytonos szimuláció eredményét ugyanezen t_{\max} -ra.



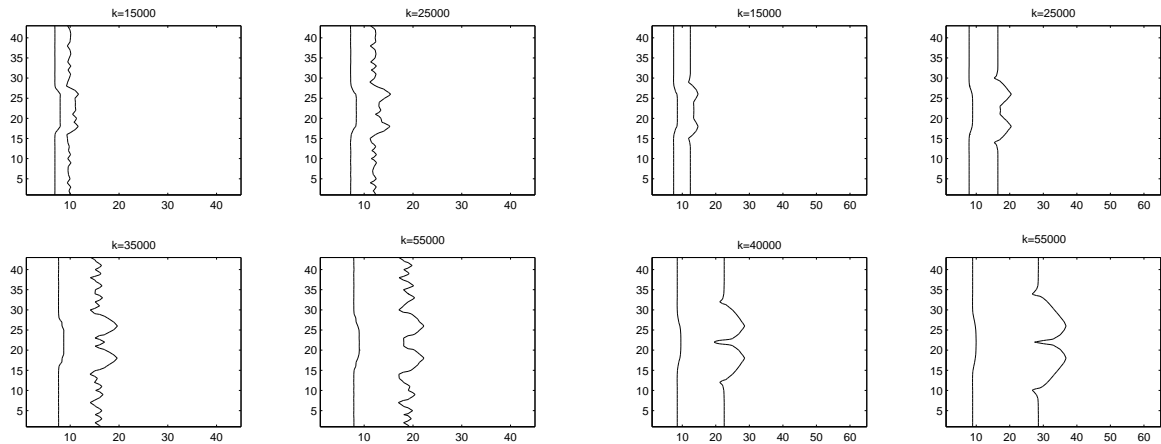
3.8. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.15$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.15$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.

A 3.8. ábrán megfigyelhető, hogy amíg a folytonos modell megoldása $D = 0.15$ -nél jól láthatóan felhasad, addig a véletlentől függő esetben csak enyhe egyenetlenségek tapasztalhatóak. Ez azért van így, mert habár az analitikus elmélet szerint a front ekkora diffúziós hányados esetén instabil, a valóságban valamilyen egyenetlenség miatt - amit a folytonos modellbe nem kalkuláltunk bele, - előfordulhat, hogy a felhasadás nem következik be. Ilyen fluktuáció lehet például az a véletlen eset, hogy kiszárad a gél egyik oldala, így nem képes magában tartani a reagenst. Ez rámutat arra is, hogy a reakciónk

nagyon érzékeny a véletlen hatásokra. A 3.9. ábránál is hasonló figyelhető meg, bár $t_{\max} = 25000$ időpillanatban még jelzi a rendszer az esetleges felhasadás lehetőségét, de végül egy teljesen random frontvonal alakul ki.



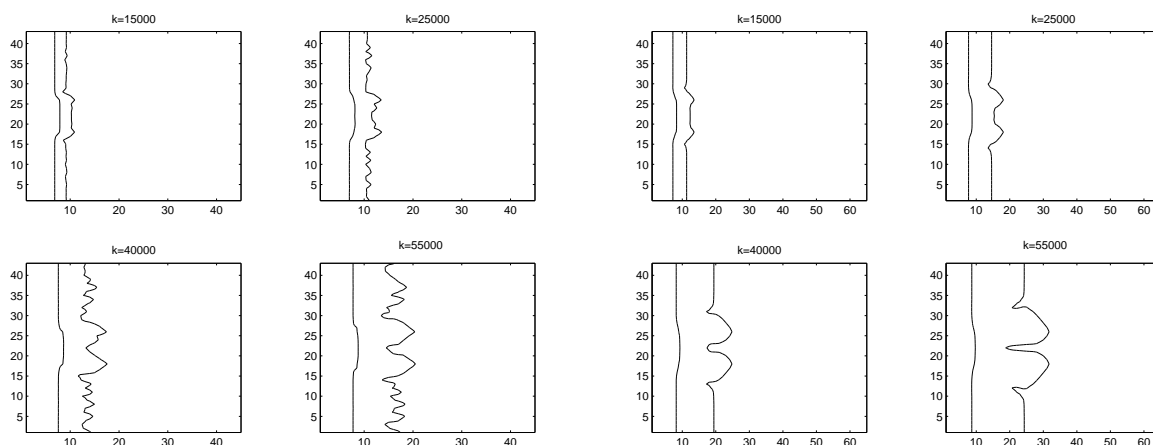
3.9. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.125$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.125$, $k = 15000, 25000, 40000, 55000$.



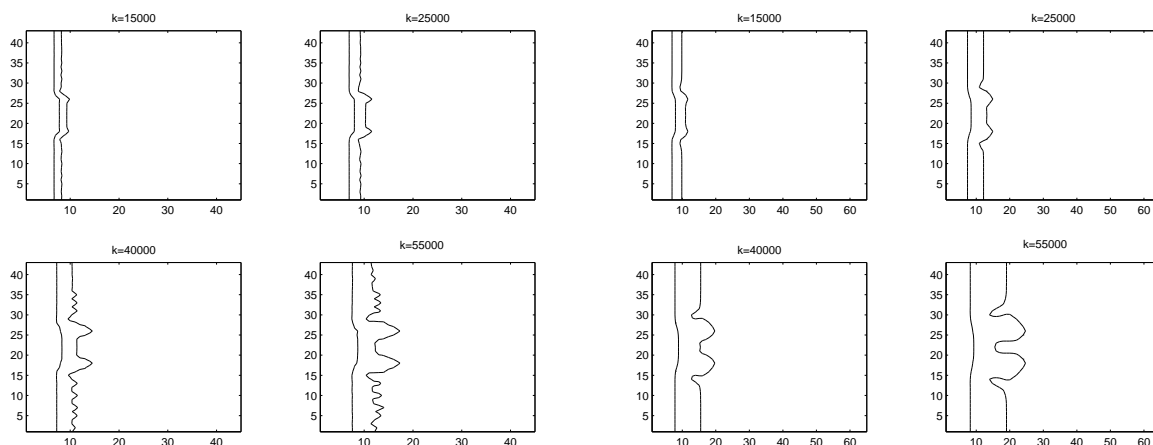
3.10. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.1$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.1$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.

A 3.10. ábrán láthatjuk először, hogy a sztochasztikus és a determinisztikus szimuláció eredménye szinte teljesen ugyanazt a viselkedést produkálja. Annyi az elérés, hogy a sztochasztikus esetben kicsit enyhébb a felhasadás mértéke, amint az a későbbi ábrákon is tapasztalni fogjuk. A 3.11., 3.12., 3.13. ábrák is ugyanazt az összefüggést mutatják a

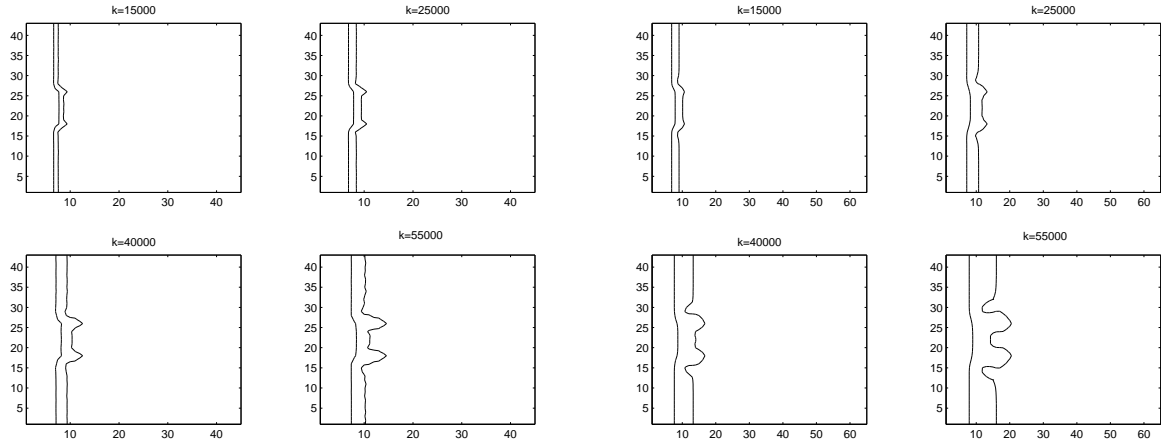
két eset között, egyre kisebb D -t választva. A frontok befűződnek, így teljesen instabilak az utazó hullám megoldások. Ebből arra következtethetünk, hogy ha elég „jó” diffúziós hányadost választunk, akkor a determinisztikus modell valóban szimulálja a valóságban végbemenő reakciót, hiszen követi a sztochasztikus modell viselkedését. Észrevehető, hogy a $D = 0.09, 0.075$ esetekben a legerősebb a befűződés.



3.11. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.09$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.09$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.

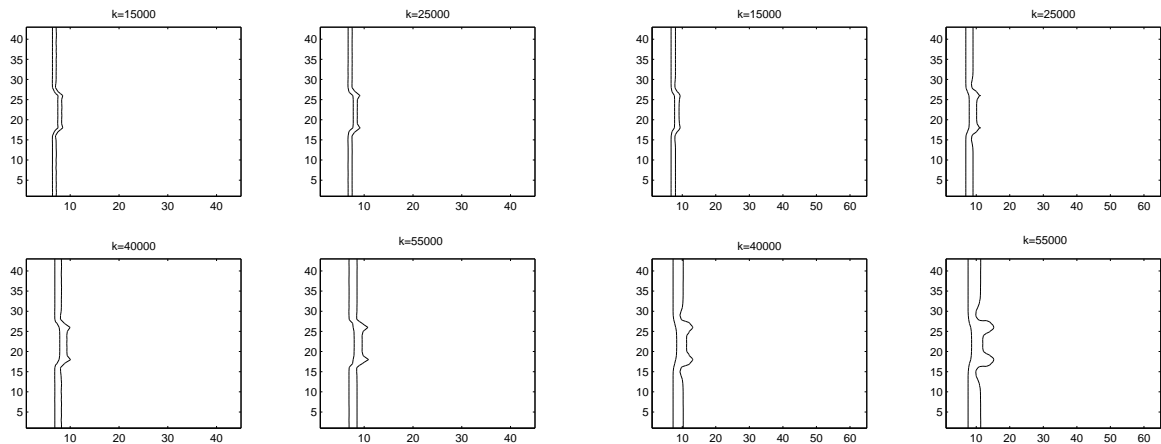


3.12. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.075$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.075$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.



3.13. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.065$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.065$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.

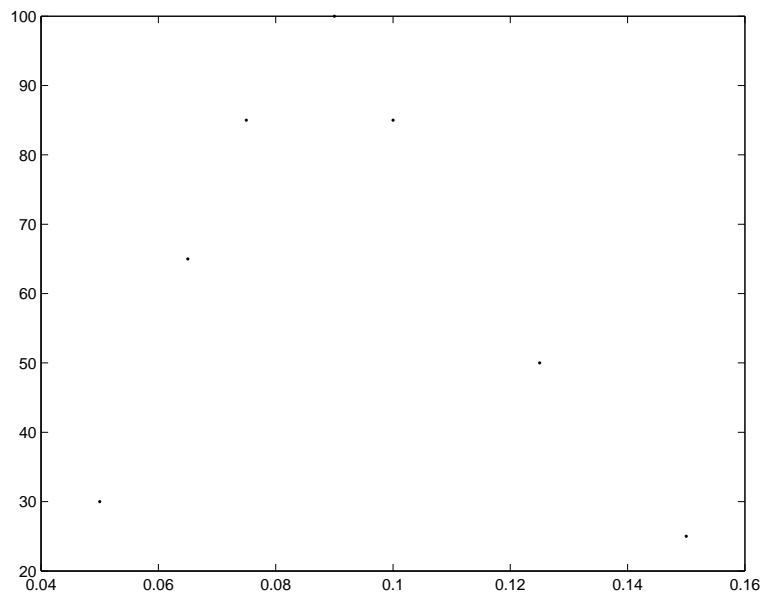
A 3.14. ábránál D -t már nagyon kicsire választottuk, ekkor a felhasadás mértéke csökken mindkét szimuláció szerint. Láthatóan, a sztochasztikus eset itt is érzékenyebb a fluktuációkra, így kevésbé hasad fel.



3.14. ábra. (a) A sztochasztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.05$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$. (b) A determinisztikus programmal kapott szintvonalak, $D = 0.05$, $t_{\max} = 15000, 25000, 40000, 55000$.

Tehát az ábrák azt mutatják, hogy a D függvényében a felhasadás mértéke a következőképpen változik: a folytonos esetben D -t növelve 0.05-től a front instabilitása egyre erőteljesebb, majd $D = 0.09$ -nél gyengülni kezd, végül teljesen stabillá válik. Ezt szemlélteti a 3.15. ábra, ami teljesen megegyezik a 2.2. fejezetben leírtakkal, és az ott található

2.3. ábrával, csupán a D_{krit} diffúziós hányados lesz más, ahol a maximum felvétetik a 2.2. részbeli elméleti rendszerrel szemben, és az intervallum, ahol a felhasadás bekövetkezik. Itt $D_{\text{krit}} = 0.9$, míg a 2.2. részben $D_{\text{krit}} = 0.14$, ami amiatt van, mert ott más együtt-hatókkal, és kezdeti feltételekkel szimuláltak. Azt állapítottuk meg, hogy az analitikus eredmény diffúziós állandójához képest, a mi szimulációnkban kisebb D -t kell választani, hasonló eredmény eléréséhez. Az ábrákból egyértelműen következik, hogy sztochasztikus szimuláció lényegében ugyanazt a viselkedést mutatja, mint a determinisztikus szimuláció, csak a sztochasztikus szimuláció érzékenyebb, mert érzékeli a rendszerben esetlegesen megjelenő fluktuációkat.



3.15. ábra. A felhasadás mértéke D függvényében a folytonos szimuláció alapján.

4. fejezet

Összefoglalás

- A dolgozatban egy autokatalitikus reakció frontjának terjedését vizsgáltuk többféle modell segítségével.
- A munka elején a tárgyaláshoz szükséges fogalmakat definiáltuk, és írtuk le elsősorban reakciókinetika és a stabilitásvizsgálat köréből.
- A kapott folytonos modellben szereplő állandók ismertetében olyan szimulációt hajtottunk végre egy MATLAB-programmal, amelyben szereplő mennyiségek interpretálhatóak.
- A rendszerben jelen levő véletlen hatásokat is figyelembevéve a fenti folyamat egy diszkrét sztochasztikus modelljét írtuk le, melynek fő eleme a részecskék mozgásának véletlen bolyongással való modellezése.
- A megfelelő szimulációt ismét egy MATLAB-programmal hajtottuk végre, ahol nagy számú részecske mozgását, reakcióját tudtuk modellezni.
- A két modellből kapott eredményt összehasonlítottuk, bár a kvalitatív kép, és az észlelt jelenség (a reakciófront felhasadása) megegyezett, a sztochasztikus szimuláció rávilágított, hogy az analitikus eredménynél nagyobb diffúziós hányados esetében lehet csak észlelni egyértelműen a front felhasadását.
- A munkához a kapcsolódó irodalom aktuális eredményeit használtuk fel.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Izsák Ferenc Tanár Úrnak, aki figyelmembe ajánlotta a témát, a dolgozat megírása folyamán segítséget nyújtott, és mindig a rendelkezésemre állt.

A. Függelék

Program a folytonos modell szimulációjához

Program a



reakciófrontjának vizsgalatához az explicit Euler módszer segítségével a MATLAB-programnyelvben a (3.16) egyenletrendszer megoldásainak közelítésére

A anyag: jodátion

B anyag: jodidion

Algorithm 1 Part 1

```
1: procedure FOLYTMODELL( $D, \delta_t, t_{\max}$ )  
2:   tic ▷ időmérés kezdete  
3:    $A = [\text{zeros}(43, 5), D \cdot 0.048 \cdot \text{ones}(43, 40)];$  ▷ kezdeti feltétel  
4:    $A_{\text{new}} = A;$   
5:    $B = [0.048 \cdot \text{ones}(43, 5), \text{zeros}(43, 40)];$  ▷ kezdeti feltétel  
6:    $B_{\text{new}} = B;$   
7:    $B(18 : 26, 6) = 0.048;$  ▷ kis perturbáció
```

Az időlépés t_{\max} lépésen keresztül, amely egy bemeneti paraméter:

Algorithm 2 Part 2

```
8:   for  $i \leftarrow 1, t_{\max}$  do
```

A tartomány minden pontjában kiszámítjuk az egyenlet jobb oldalán levő differenciáloperátor véges differencia approximációját, majd az explicit Euler-módszert felhasználva az eredeti értékhez hozzáadjuk, így végrehajtva az „időlépést”:

Algorithm 3 Part 3

```

9:         for  $i \leftarrow 2, 42$  do
10:            for  $j \leftarrow 2, 44$  do
11:                 $A_{\text{new}}(i, j) = A(i, j) + \delta_t \cdot \left( 2 \cdot 10^{-5} \cdot (-2A(i, j) + A(i, j + 1) + A(i, j - 1)) / 0.003906 + 2 \cdot 10^{-5} \cdot (-2A(i, j) + A(i + 1, j) + A(i - 1, j)) / 0.003906 - 9 \cdot 10^3 \cdot A(i, j) \cdot B(i, j) \cdot B(i, j) \right)$ ;
12:                 $B_{\text{new}}(i, j) = B(i, j) + \delta_t \cdot \left( D \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot (-2B(i, j) + B(i, j + 1) + B(i, j - 1)) / 0.003906 + D \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot (-2B(i, j) + B(i + 1, j) + B(i - 1, j)) / 0.003906 - 9 \cdot 10^3 \cdot A(i, j) \cdot B(i, j) \cdot B(i, j) \right)$ 
13:            end for
14:        end for

```

A vízszintes peremeken minden lépésben Neumann-féle peremfeltételt adunk meg mindkét anyagfajtára:

Algorithm 4 Part 4

```

15:        for  $j \leftarrow 2, 44$  do
16:             $A_{\text{new}}(1, j) = A_{\text{new}}(3, j)$ ;
17:             $A_{\text{new}}(43, j) = A_{\text{new}}(41, j)$ ;
18:             $B_{\text{new}}(1, j) = B_{\text{new}}(3, j)$ ;
19:             $B_{\text{new}}(43, j) = B_{\text{new}}(41, j)$ ;
20:        end for

```

A tartomány jobb és bal szélén pedig az eredetileg is megadott értékeket írjuk elő minden lépésben:

Algorithm 5 Part 5

```
21:   for  $i \leftarrow 1, 43$  do
22:        $A_{\text{new}}(i, 1) = 0;$ 
23:        $B_{\text{new}}(i, 1) = 0.048;$ 
24:        $A_{\text{new}}(i, 45) = D \cdot 0.048;$ 
25:        $B_{\text{new}}(i, 45) = 0;$ 
26:   end for
```

Az időlépés végrehajtása után az új értékekből álló mátrixot használjuk:

Algorithm 6 Part 6

```
27:    $A = A_{\text{new}};$ 
28:    $B = B_{\text{new}};$ 
29:   end for
30:   toc ▷ időmérés vége
```

Az eredmény, azaz a B mátrix és a szintvonalak ábrázolása:

Algorithm 7 Part 20

```
31:   subplot(2, 1, 1)
32:   mesh( $B$ )
33:   subplot(2, 1, 2)
34:    $v = [0.003, 0.0085, 0.11];$ 
35:   contour( $B, v$ ); ▷ a szintvonalak
36: end procedure
```

B. Függelék

Program a sztochasztikus modell szimulációjához

Program a



reakciófrontjának vizsgalatához a Global Random Walk algoritmus segítségével a MATLAB-programnyelvben a (3.17) egyenletrendszer megoldásainak közelítésére

Algorithm 8 Part 1

1: **procedure** SZTOC-MODELL1215(D, δ_t, t_{\max})

Az egy cellából δ_t idő alatt kiáramló A és B fajtájú részecskék arányának kiszámítása a folytonos modellbeli diffúziós állandók alapján:

Algorithm 9 Part 2

2: tic

▷ időmérés kezdete

3: $r_B = (2 \cdot \delta_t \cdot D \cdot 2 \cdot 10^{-5}) / 0.003906;$

4: $r_A = \frac{r_B}{D};$

A kezdeti feltételek megadása:

Algorithm 10 Part 3

```
5:   A = [zeros(43, 5), D · 150000 · ones(43, 40)];
6:   Anew = A;
7:   B = [150000 · ones(43, 5), zeros(43, 40)];
8:   Bnew = B;
9:   B(18 : 26, 6) = 150000; ▷ kis perturbáció
```

A BINO mátrixban tároljuk a megfelelő $(i, \frac{1}{2})$ paraméterű binomiális eloszlásokhoz tartozó értékeket. Az i -edik sorban $i+1$ nem nulla elem található, és a j -edik nem nulla elem az első j eloszlásérték összege:

Algorithm 11 Part 4

```
10:  for  $i \leftarrow 1, 300$  do
11:      BINO( $i, :$ ) = [0, binocdf([0 :  $i$ ],  $i, 1/2$ ), zeros(1, 301 -  $i$ )];
12:  end for
    BINO = [zeros(1, 303); BINO];
```

Az időlépés t_{\max} lépésen keresztül, amely egy bemeneti paraméter:

Algorithm 12 Part 4

```
13:  for  $i \leftarrow 1, t_{\max}$  do
```

A továbbiakban a diffúzió modellezésével foglalkozunk a Global Random Walk algoritmus alapján.

A következő mátrixokban tároljuk az egy idő lépés alatt jobbra, balra, fel és le ugró részecskék számát:

Algorithm 13 Part 5

```
14:      FugA = zeros(43, 45);
15:      VizA = zeros(43, 45);
16:      JobbA = zeros(43, 45);
17:      BalA = zeros(43, 45);
18:      FelA = zeros(43, 45);
19:      LeA = zeros(43, 45);
20:      FugB = zeros(43, 45);
21:      VizB = zeros(43, 45);
22:      JobbB = zeros(43, 45);
23:      BalB = zeros(43, 45);
24:      FelB = zeros(43, 45);
25:      LeB = zeros(43, 45);
```

Minden időlépésben véletlen mátrixokat generálunk, melyek eldöntik, hogy az adott részecskék merre ugorjanak:

R1- ami eldönti, hogy hány részecske megy vízszintesen

R2- ami eldönti, hogy hány részecske megy a vízszintesen közül jobbra

R3- ami eldönti, hogy hány részecske megy függőlegesen felfelé

Algorithm 14 Part 6

```
26:      RA1 = rand(43, 45);
27:      RA2 = rand(43, 45);
28:      RA3 = rand(43, 45);
29:      RB1 = rand(43, 45);
30:      RB2 = rand(43, 45);
31:      RB3 = rand(43, 45);
```

A tartomány minden pontjában kiszámítjuk az hány részecske ugorjon a megfelelő irányokba, mindkét mátrix esetén:

Algorithm 15 Part 7

32: **for** $i \leftarrow 1, 43$ **do**

33: **for** $j \leftarrow 1, 45$ **do**

Az A mátrix (i, j) cellájában lévő részecskék helyválttatásának meghatározása:

Algorithm 16 Part 8

34: **if** $A(i, j) > 0$ **then**

35: $M = \text{floor}((r_A) \cdot A(i, j));$ $\triangleright M$ részecske hagyja csak el a cellát

A cellából vízszintesen kiugró részecskék száma egy binomiális eloszlású valószínűségi változó. Kiszámítom, hogy az M részecskéből, hány ugorjon vízszintesen a 3.1.4.-ben leírt módon:

Algorithm 17 Part 9

36: **for** $m \leftarrow 2, M + 2$ **do**

37: **if** $BINO(M + 1, m - 1) \leq RA1(i, j) < BINO(M + 1, m)$ **then**

38: $VizA(i, j) = m - 2;$ \triangleright az (i, j) cellából vízszintesen kiugró részecskék száma

39: $FugA(i, j) = M - (m - 2);$ \triangleright a maradék a függőlegesen kiugró részecskék száma

40: **end if**

41: **end for**

Ugyanezzel a módszerrel kiválasztom, hogy a vízszintesen ugró részecskékből hány ugorjon jobbra:

Algorithm 18 Part 10

```

42:           for  $m \leftarrow 2, VizA(i, j) + 2$  do
43:               if  $BINO(VizA(i, j) + 1, m - 1) \leq RA2(i, j) <$ 
                    $BINO(VizA(i, j) + 1, m)$  then
44:                    $JobbA(i, j) = m - 2;$            ▷ az  $(i, j)$  cellából jobbra ugró
                   részecskék száma
45:                    $BalA(i, j) = VizA(i, j) - (m - 2);$    ▷ az  $(i, j)$  cellából balra
                   ugró részecskék száma
46:               end if
47:           end for

```

Szintén ezzel a módszerrel kiválasztom, hogy a függőlegesen ugró részecskékből hány ugorjon felfelé:

Algorithm 19 Part 11

```

48:           for  $m \leftarrow 2, FugA(i, j) + 2$  do
49:               if  $BINO(FugA(i, j) + 1, m - 1) \leq RA3(i, j) <$ 
                    $BINO(FugA(i, j) + 1, m)$  then
50:                    $FelA(i, j) = m - 2;$  ▷ az  $(i, j)$  cellából felfelé ugró részecskék
                   száma
51:                    $LeA(i, j) = FelA(i, j) - (m - 2);$    ▷ az  $(i, j)$  cellából lefelé
                   ugró részecskék száma
52:               end if
53:           end for
54:       end if

```

A B mátrix (i, j) cellájában lévő részecskék helyválttatásának meghatározása ugyanezt az eljárást alkalmazva:

Algorithm 20 Part 12

```

55:           if  $B(i, j) > 0$  then
56:                $M = \text{floor}((r_B) \cdot B(i, j));$        $\triangleright M$  részecske hagyja csak el a cellát
57:               for  $m \leftarrow 2, M + 2$  do
58:                   if  $BINO(M + 1, m - 1) \leq RB1(i, j) < BINO(M + 1, m)$  then
59:                        $VizB(i, j) = m - 2;$        $\triangleright$  az (i, j) cellából vízszintesen kiugró
                       részecskék száma
60:                        $FugB(i, j) = M - (m - 2);$        $\triangleright$  a maradék a függőlegesen
                       kiugró részecskék száma
61:                   end if
62:               end for

```

Az (i, j) cellából jobbra, balra, vízszintesen és függőlegesen kiáramló részecskék száma:

Algorithm 21 Part 13

```

63:           for  $m \leftarrow 2, VizB(i, j) + 2$  do
64:               if  $BINO(VizB(i, j) + 1, m - 1) \leq RB2(i, j) <$ 
                    $BINO(VizB(i, j) + 1, m)$  then
65:                    $JobbB(i, j) = m - 2;$             $\triangleright$  az  $(i, j)$  cellából jobbra ugró
                   részecskék száma
66:                    $BalB(i, j) = VizB(i, j) - (m - 2);$     $\triangleright$  az  $(i, j)$  cellából balra
                   ugró részecskék száma
67:               end if
68:           end for
69:           for  $m \leftarrow 2, FugB(i, j) + 2$  do
70:               if  $BINO(FugB(i, j) + 1, m - 1) \leq RB3(i, j) <$ 
                    $BINO(FugB(i, j) + 1, m)$  then
71:                    $FelB(i, j) = m - 2;$   $\triangleright$  az  $(i, j)$  cellából felfelé ugró részecskék
                   száma
72:                    $LeB(i, j) = FelB(i, j) - (m - 2);$     $\triangleright$  az  $(i, j)$  cellából lefelé
                   ugró részecskék száma
73:               end if
74:           end for
75:           end if
76:       end for
77: end for

```

„Eltoljuk” a $JobbA$, $BalA$, $FelA$, LeA , $JobbB$, ... stb. mátrixok értékeit, hogy azt mutassák például $JobbA$ esetén, hogy mennyi részecske fog bekerülni az adott cellába, úgy hogy jobbról ugrott. Emellett a vízszintes peremeken a periodikus peremfeltételt is beállítjuk:

Algorithm 22 Part 14

78: $JobbA = [\text{zeros}(43, 1), JobbA];$ \triangleright ennyi részecske fog kerülni (i, j) -be úgy, hogy jobbra ugrott $(i, j - 1)$ -ből

79: $JobbA(:, 46) = [];$

80: $BalA(:, 1) = [];$

81: $BalA = [BalA, \text{zeros}(43, 1)];$

82: $FelA = [FelA; FelA(1, :)];$ \triangleright periodikus peremfeltétel is: $FelA$ első sora az utolsóba került

83: $FelA(1, :) = [];$

84: $LeA = [LeA(43, :); LeA];$

85: $LeA(44, :) = [];$

86: $JobbB = [\text{zeros}(43, 1), JobbB];$

87: $JobbB(:, 46) = [];$

88: $FelB = [FelB; FelB(1, :)];$

89: $FelB(1, :) = [];$

90: $LeB = [LeB(43, :); LeB];$

91: $LeB(44, :) = [];$

Minden cella esetén kiszámoltuk a jobbra, balra, lefelé és felfelé ugró részecskék számát. Ezek után elvégezzük a diffúziós lépést:

Algorithm 23 Part 14

92: $A_{\text{new}} = A - VizA - FugA + JobbA + BalA + LeA + FelA;$

93: $B_{\text{new}} = B - VizB - FugB + JobbB + BalB + LeB + FelB;$

A tartomány jobb és bal szélén pedig az eredetileg is megadott értékeket írjuk elő minden lépésben:

Algorithm 24 Part 16

```
94:   for  $i \leftarrow 1, 43$  do
95:        $A_{\text{new}}(i, 1) = 0;$ 
96:        $B_{\text{new}}(i, 1) = 150000;$ 
97:        $A_{\text{new}}(i, 45) = D \cdot 150000;$ 
98:        $B_{\text{new}}(i, 45) = 0;$  ▷ (3)
99:   end for
```

Az időlépés végrehajtása a diffúzióra megtörtént, ezek után az új értékekből álló mátrixot használjuk:

Algorithm 25 Part 17

```
100:    $A = A_{\text{new}};$ 
101:    $B = B_{\text{new}};$ 
```

A tartomány minden pontjában az explicit Euler-módszert felhasználva elvégezzük a reakciós lépést:

Algorithm 26 Part 18

```
102:    $A_{\text{new}} = A - \delta_t \cdot ((9 \cdot (10^3) \cdot B \cdot A \cdot B) / (3125 \cdot 10^3)^2);$ 
103:    $B_{\text{new}} = B + \delta_t \cdot ((9 \cdot (10^3) \cdot B \cdot A \cdot B) / (3125 \cdot 10^3)^2);$ 
```

Az időlépés végrehajtása a reakcióra megtörtént, ezek után az új értékekből álló mátrixot használjuk:

Algorithm 27 Part 19

```
104:    $A = A_{\text{new}};$ 
105:    $B = B_{\text{new}};$ 
106:   toc ▷ időmérés vége
107:   end for
```

Az eredmény, azaz a B mátrix és a szintvonalak ábrázolása:

Algorithm 28 Part 20

108: subplot(2, 1, 1)

109: mesh(B)

110: subplot(2, 1, 2)

111: $v = [9375, 26562, 343740]$;

112: contour(B, v);

▷ a szintvonalak

113: **end procedure**

Irodalomjegyzék

- [1] P. Grindrod, *Patterns and Waves: The theory and Applications of Reaction-Diffusion Equations*, 1991, Oxford University Press.
- [2] J.H. Merkin, I.Z. Kiss, Dispersion curves in the diffusional instability of autocatalytic reaction fronts, *PHYSICAL REVIEW E* **72**, No. 026219, 2005.
- [3] Anatoly Malevanets, Agustí Careta. and Raymond Kapral, Biscala Chaos in Propagating Fronts, *PHYSICAL REVIEW E* **52**, 4724- 4735, 1995.
- [4] J. Dockery, L. Klapper, Finger formation in biofilm layers, *SIAM J. APPL. MATH.* **62** (3), 853-869, 2001.
- [5] Eduardo D. Sontag, Structure and Stability of Certain Chemical Networks and Applications to the Kinetic Proofreading Model of T-Cell Receptor Signal Transduction, *IEEE TRANSACTIONS ON AUTOMATIC CONTROL* **46** (7), 1028-1047, 2001.
- [6] J. Billingham and D. J. Needham, The Development of Travelling Waves in Quadratic and Cubic Autocatalysis with Unequal Diffusion Rates. I. Permanent Form Travelling Waves, *PHIL. TRANS. R. SOC. LOND. A* **334**, 1-24, 1991.
- [7] Calin Vamos, Nicolae Suci, Harry Vereecken, Generalized random walk algorithm for the numerical modeling of complex diffusion process, *J. COMPUT. PHYS.* **186** (2), 527-544, 2003.
- [8] Dezső Horváth, Kenneth Showalter, Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts of the iodate-arsenous acid reaction, *CHEM. PHYS.* **103** (6), 2471-2478, 1994.
- [9] H. A. Liebhaftsky, G. M. Roe, The detailed mechanism of the Dushman reaction explored by computer, *INT. J. CHEM.* **11** (7), 693-703, 1979.

- [10] Dezső Horváth, Valery Petrov, Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts, *CHEM. PHYS.* **98** (8), 6332-6343, 1993.