

Spot on Verhalten von Fronten in Reaktions-Diffusions-Systemen

Philipp Seibt (p.seibt@uni-muenster.de)

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
23. November 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Experiment	1
3	Warum tut sich überhaupt was?	2
4	Stationäre Zustände des Systems	3
5	Lösungen für die Fronten	5
5.1	Lösung nahe der Front	5
5.2	Lösung weit entfernt von der Front	6
6	Diskussion	7
7	Ausblick	9
7.1	Spot splitting	9
7.2	Magnetismus	9
7.3	Weitere Systeme	9

1 Einleitung

Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschreiben verschiedenste physikalische Systeme: von der Dynamik spezieller Reaktionstypen über Halbleiter-Resonatoren bis hin zum Ferromagnetismus. Besonders interessant ist dabei das zeitliche Verhalten von Reaktionsfronten. In dieser Arbeit werde ich die Reaktions-Diffusions-Gleichungen zunächst nutzen, um die Musterbildung in so genannten FIS-Reaktionen in einer Dimension zu erklären. Anschließend werde ich das Prinzip der Behandlung in zwei Dimensionen erläutern und einen Ausblick geben, welche breiten Anwendungsbereich die Gleichungen haben. Die grundsätzliche Kenntnis von Reaktions-Diffusions-Gleichungen wird vorausgesetzt. Eine Einführung in die Thematik sowie fortgeschrittene Themen findet man zum Beispiel in [2].

2 Das Experiment

Chemische Reaktionen können unterschiedlichste Muster hervorbringen. Anfang der 90er Jahre führte eine Gruppe am Center for Nonlinear Dynamics der University of Texas, Texas, Experimente mit so genannten „FIS-Reaktionen“ durch. Der Name wird klar, wenn man sich die beteiligten Verbindungen anschaut:

- ...ferrat
- ...iodat
- ...sulfit

Der Versuchsaufbau war dabei stets wie in Abbildung 1 gezeigt. Die beteiligten Chemikalien wurden mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit F in den Reaktor eingebracht. Die tatsächliche Reaktion hat im Polyacrylamid-Gel stattgefunden und wurde mit einer Videokamera gefilmt. Die FIS-Reaktion hatte zwei stabile Zustände:

- Hoher pH-Wert (weiß)
- Niedriger pH-Wert (schwarz)

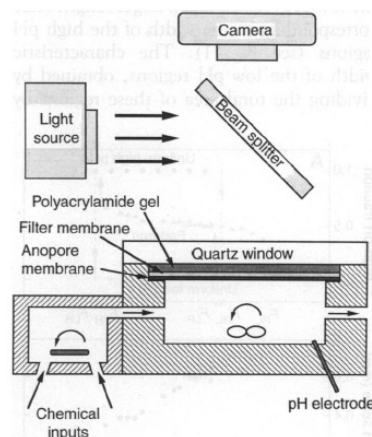


Abbildung 1: Versuchsaufbau für FIS-Reaktionen. Abb. aus [6]

Die Grenze zwischen weißen und schwarzen Gebieten im Reaktor bezeichnen wir als Reaktionsfront. Abhängig von der Fließgeschwindigkeit F wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht.

1. $F \approx 150$ ml/h: Ein schwarzer Punkt erscheint in der Mitte des Reaktors, wird größer bis er einen bestimmten Radius erreicht und ändert sich danach nicht mehr.
2. $F > 150$ ml/h: Die Front beginnt sich zu bewegen, der Durchmesser des Punktes beginnt zu oszillieren. Dies zeigt Abbildung 2.
3. $F > 260$ ml/h: Ein kleiner werdender schwarzer Punkt verschwindet komplett. Der Reaktor ist vollständig weiß.

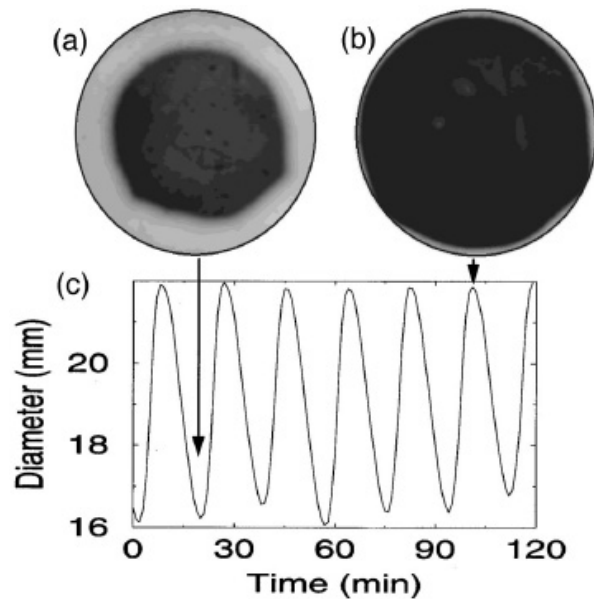


Abbildung 2: Unter bestimmten experimentellen Bedingungen fängt die Reaktionsfront an, zu oszillieren. Abb. aus [3]

Frage Wie können wir die oszillierenden Spots theoretisch beschreiben?

Idee Benutze Reaktions-Diffusions-Gleichungen und suche einen Zusammenhang zwischen der Fließgeschwindigkeit F , der Entfernung der Front vom Rand d und der Frontgeschwindigkeit c . Wir benutzen dafür den folgenden Satz von Reaktions-Diffusions-Gleichungen:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u - u^3 - v + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \epsilon(u - a_1 v - a_0) + \delta \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (2)$$

u und v sind hierbei die Konzentrationen der beteiligten Reaktionsprodukte. Wir assoziieren den Parameter a_0 mit der Fließgeschwindigkeit F . Der Lösung wollen wir uns in vier Schritten nähern:

1. Warum tut sich überhaupt was?
2. Stationäre Zustände des Systems
3. Frontlösung
4. Diskussion

3 Warum tut sich überhaupt was?

Betrachten wir zunächst ein vereinfachtes System, bei dem die Konzentration v konstant ist. Dann verschwindet die zweite DGL und wir erhalten ein System mit der folgenden Energie:

$$E = -\frac{u^2}{2} + \frac{u^4}{4} + vu. \quad (3)$$

Die Energie ist im Fall $v = 0$ symmetrisch, wie es in Abbildung 3 gezeigt ist. Sowohl bei $u \approx +1,2$ als auch für $u \approx -1,2$ ist die Energie minimal. Je ein Energieminimum repräsentiert einen stabilen Zustand (weiß bzw. schwarz) unserer FIS-Reaktion. Nehmen wir jetzt an, das System befinde sich im Zustand $u \approx +1,2$ und ändern dann (in einem Gedankenexperiment) schlagartig die Konzentration von v auf $v = 0.5$. Die Energie nimmt dann die Form der roten Kurve an und die Symmetrie wird gebrochen. Der

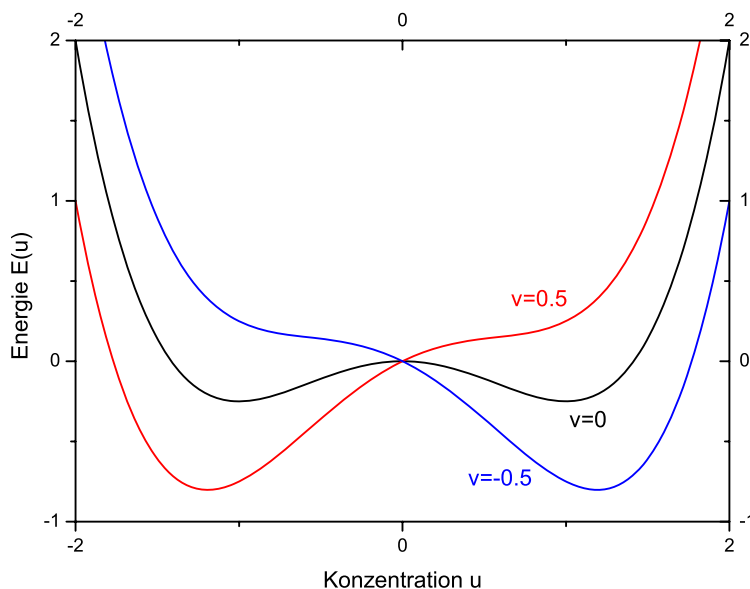


Abbildung 3: Die Energie des Systems für verschiedene konstante Werte von v .

vorher energetisch günstige Zustand wird ungünstig und das System wird nun auf das Energieminimum $u \approx -1,3$ zulaufen.

Jetzt wollen wir wieder Diffusion und Reaktion von v zulassen und erhalten dadurch unser ursprüngliches System von Reaktions-Diffusions-Gleichungen zurück. Können wir weiterhin stabile Zustände finden? Der nächste Abschnitt wird zeigen, dass dies immer noch möglich ist.

4 Stationäre Zustände des Systems

Wir wollen jetzt stationäre, homogene Lösungen unseres DGL-Systems finden. Bei unserer Analyse stützen wir uns größtenteils auf [4].

Idee Alle Ableitungen müssen verschwinden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= u - u^3 - v + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \Leftrightarrow 0 &= u - u^3 - v \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= \epsilon(u - a_1 v - a_0) + \delta \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \\ \Leftrightarrow 0 &= u - a_1 v - a_0 \end{aligned} \quad (5)$$

Diese beiden Gleichungen können wir nun nach v auflösen und grafisch auftragen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4. Die Schnittpunkte der beiden Kurven sind die stationären Lösungen. Unser System hat also drei stationäre, homogene Zustände. Eine Stabilitätsanalyse, die wir an dieser auslassen, zeigt, dass die Lösung $(u, v) = (0, 0)$ immer instabil ist. Das bedeutet, dass bereits kleine Störungen das System aus dem Gleichgewicht bringen. Die Lösungen $(u, v) = (u_+, v_+)$ und $(u, v) = (u_-, v_-)$ sind hingegen stabil. Tritt in einem solchen Zustand eine kleine Störung auf, pendelt sich das System nach kurzer Zeit wieder im vorherigen Zustand ein. Wir können die stationären, homogenen Zustände (u_+, v_+) und (u_-, v_-) auf unsere FIS-Reaktion übertragen. Sie werden uns in der folgenden Analyse als Randbedingungen dienen. Der Zustand (u_+, v_+) wird dabei mit der weißen Farbe, (u_-, v_-) mit der schwarzen Farbe assoziiert. Details zeigt Tabelle 1.

Die Randbedingungen lassen sich auch im Phasenraum einzeichnen und sind Grundlage für die folgende

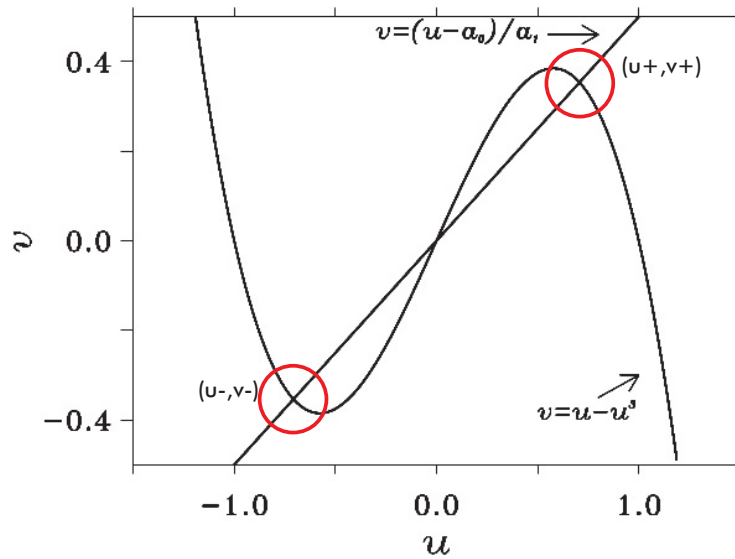


Abbildung 4: Phasenraum unserer Reaktions-Diffusions-Gleichungen. Die Schnittpunkte sind stationäre, homogene Zustände des Systems. Die eingekreisten Schnittpunkte sind stabil. Abb. aus [4].

Lösung	Zeit t	Farbe	pH-Wert
(u_+, v_+)	∞	weiß	hoch
(u_-, v_-)	$-\infty$	schwarz	niedrig

Tabelle 1: Übertragung der stationären, stabilen Lösungen auf die FIS-Reaktion.

Idee Lösungen für Fronten verbinden immer die beiden stationären, stabilen Zustände (u_+, v_+) und (u_-, v_-)
 Dies zeigt Abbildung 5, in der eine mögliche Lösung des DGL-Systems eingezeichnet ist.

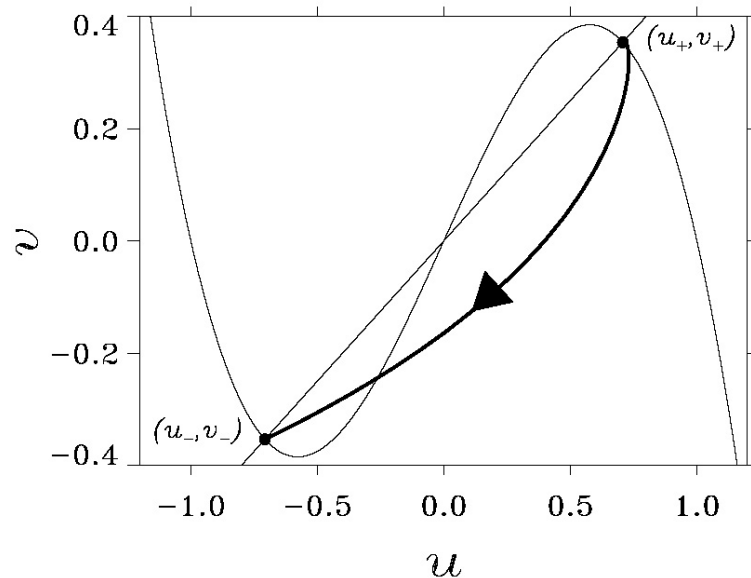


Abbildung 5: Lösungen von Fronten müssen immer die beiden stationären, homogenen Lösungen verbinden. Abb. aus [4].

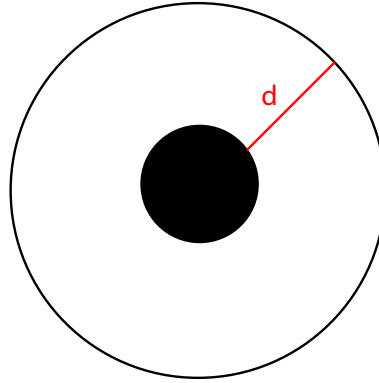


Abbildung 6: Skizze des Versuchs zur Illustration des Lösungsweges.

5 Lösungen für die Fronten

Nachdem wir uns nun mit Hilfe der stationären, homogenen Lösungen Randbedingungen für unser Problem beschafft haben, können wir nun die Dynamik zwischen diesen beiden Lösungen beschreiben. Zur Erinnerung: Wir suchen einen Zusammenhang zwischen der Frontgeschwindigkeit c und dem Abstand zum Rand d (siehe Abb. 6), um damit die Oszillationen zu erklären. Die Fließgeschwindigkeit F soll als Parameter dienen. Folgende Gleichungen haben wir zu lösen:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u - u^3 - v + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \epsilon(u - a_1 v - a_0) + \delta \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (7)$$

Bei unserer Lösung orientieren wir uns an [5]. Wir wollen die Differentialgleichungen an zwei verschiedenen Orten lösen:

- Nahe der Front
- Weit weg von der Front

Zunächst führen wir dazu eine wichtige Transformation durch. Sie bietet sich bei Reaktions-Diffusions-Gleichungen immer dann an, wenn sich die Gestalt einer Front zeitlich nicht ändert.

Idee Transformiere in den „moving frame“ $z = x - ct$ mit Geschwindigkeit der Front c . Anschaulich bedeutet dies, dass wir uns in ein bewegtes Koordinatensystem hineintransformieren, indem sich die Position der Front nicht ändert. Die Reaktionsfront befindet sich dadurch immer bei $z = 0$. Das ist in Abbildung 7 für eine Dimension skizziert.

Die Transformation führt uns auf die folgenden Differentialgleichungen.

$$0 = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + c \frac{\partial u}{\partial z} + u - u^3 - v$$

$$0 = \delta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + c \frac{\partial v}{\partial z} + \epsilon(u - a_1 v - a_0)$$

Dies ist durch reines Hinsehen leider nicht zu glauben, durch einfaches Nachrechnen jedoch leicht zu überprüfen. Durch den moving frame haben wir jetzt zwei Differentialgleichungen gewonnen, die beide nur Ableitungen nach z enthalten. Diese können wir nun nahe der Front lösen.

5.1 Lösung nahe der Front

Für die Lösung betrachten wir den Fall $\epsilon/\delta \ll 1$. Nahe der Front hat v den konstanten Wert v_f . Dies setzen wir in die erste Gleichung ein, was uns auf ein nicht-lineares Eigenwertproblem führt. Mit Hilfe der Randbedingungen (vgl. Tabelle 1)

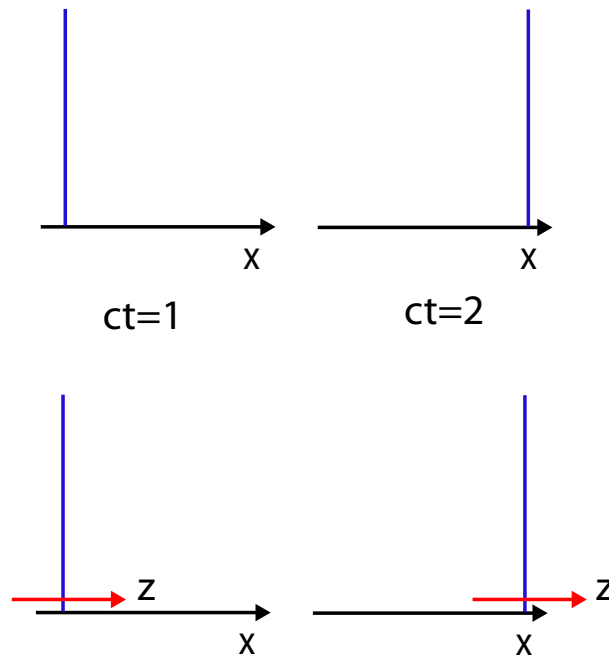


Abbildung 7: Der „moving frame“ z bewegt sich mit der Front mit.

- $u(z = -\infty) = u_+(v_f)$
- $u(z = \infty) = u_-(v_f)$

erhalten wir

$$v_f = -\frac{\sqrt{2}}{3}c. \tag{8}$$

5.2 Lösung weit entfernt von der Front

Auch hier betrachten wir $\epsilon/\delta \ll 1$. Das Problem kann in eine Lösung für v rechts der Front und links der Front umgeformt werden. Die Lösungen passt man an die Randbedingungen

- $v(z = \infty) = v_-$
- $\frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=-d} = 0$ (Diese Randbedingung ist entscheidend, denn sie ermöglicht erst den Zusammenhang zwischen c und d . Der Abstand d taucht in den Reaktions-Diffusions-Gleichungen nämlich nicht auf.)

an. An der Front ($z = 0$) müssen die beiden Lösungen und deren Ableitungen aus Stetigkeitsgründen übereinstimmen:

- $v(0) = v_f$
- Stetigkeit der Ableitungen bei $z = 0$

Dies führt auf folgende (etwas unübersichtliche) Gleichung für v_f :

$$v_f = -\frac{1}{q^2} \left[\frac{c}{\alpha} + a_0 + \left(1 - \frac{c}{\alpha} \right) \exp(\alpha d/\delta) \right] \tag{9}$$

mit $q^2 = a_1 + 1/2$ und $\alpha = \sqrt{c^2 + 4\epsilon\delta q^2}$.

Damit haben wir unser Ziel erreicht, denn durch Gleichsetzen der Gleichungen (8) und (9) erhalten wir folgende implizite Gleichung für $c(d)$:

$$-\frac{\sqrt{2}}{3}c = -\frac{1}{q^2} \left[\frac{c}{\alpha} + a_0 + \left(1 - \frac{c}{\alpha} \right) \exp(\alpha d/\delta) \right]. \tag{10}$$

6 Diskussion

Wir interessieren uns nun für die Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit F , die wir als Parameter betrachten. Wir müssen also die implizite Gleichung für verschiedene $a_0 \hat{=} F$ lösen.

Die Lösung für $a_0 = -0.2$ zeigt Abbildung 8. Sie entspricht $F \approx 150$ ml/h und beschreibt die Entstehung eines schwarzen Spots in der Mitte des Reaktors. Die Lösung ist stabil. Der dünne Strich gehört dabei zu unserer analytischen Lösung. Der dicke Strich ist das Ergebnis einer numerischen Simulation, die in [5] ebenfalls vorgestellt wird.

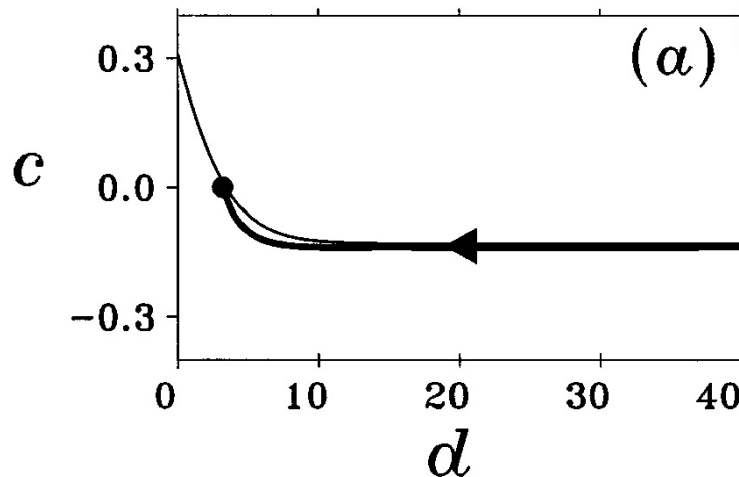


Abbildung 8: Entstehung eines Spots. Die dicke Linie repräsentiert eine numerische Simulation der Reaktions-Diffusions-Gleichungen, die dünne Linie ist die analytisch gewonnene Lösung. Abb. aus [5].

Wird die Fließgeschwindigkeit auf $F > 150$ ml/h erhöht, das entspricht $a_0 = -0.1$, erhalten wir das Ergebnis wie es in Abbildung 9 gezeigt ist. Betrachten wir zunächst das analytische Ergebnis, sehen wir, dass es die Oszillationen qualitativ vorhersagt. Wir erhalten eine nicht mehr eindeutige Lösung für $c(d)$. Das Diagramm ist jetzt von rechts nach links zu lesen. Oberhalb eines kritischen Abstandes ist c negativ. Der schwarze Kreis breitet sich in Richtung der Reaktorränder aus. An einem kritischen Abstand $d = d_{k1}$ angekommen, gibt es keine zugehörige Geschwindigkeit c mehr. Das System hat keine andere Wahl als auf den oberen Ast zu springen. Dies ist jedoch mit einem Vorzeichenwechsel von c verbunden. Der schwarze Kreis wird somit wieder kleiner bis $d = d_{k2}$ und das System wieder auf den unteren Ast springen muss. Wie man sieht, weicht die numerische Simulation deutlich von der analytischen Lösung ab. Dies liegt daran, dass wir die explizite Zeitabhängigkeit von u und v im moving frame vernachlässigt haben. Auch die numerische Simulationen zeigt jedoch Oszillationen.

Setzen wir $a_0 = -0.01$, können wir das Verschwinden des Spots bei hohen Fließgeschwindigkeiten $F > 260$ ml/h erklären. Dies zeigt Abbildung 10. Ähnlich wie bei den Oszillationen hat das System auch hier bei einem kritischen Abstand $d = d_k$ keine andere Wahl als auf den oberen Ast zu springen. Dieser divergiert jedoch, sodass der Reaktor komplett weiß zurückbleibt.

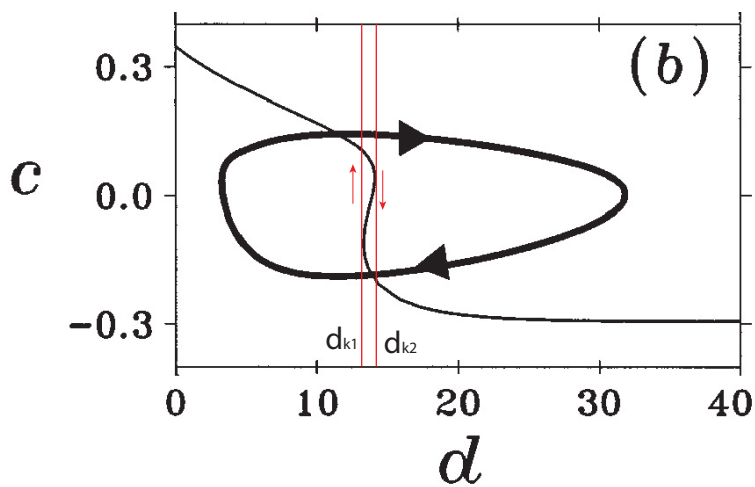


Abbildung 9: Lösung für $c(d)$ bei $a_0 = -0.1$, die die Oszillationen beschreibt. Alle anderen Angaben analog zu Abbildung 8.

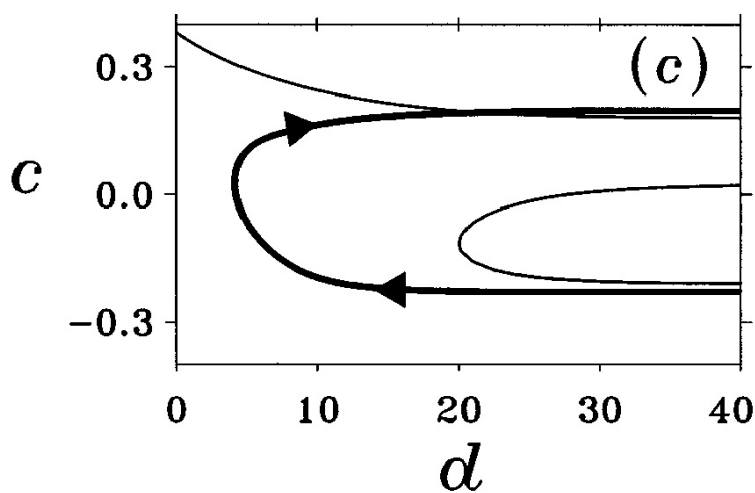


Abbildung 10: Bei $a_0 = -0.01$ bricht der Spot schließlich zusammen, was im Experiment hohen Fließgeschwindigkeiten entspricht. Alle anderen Angaben analog zu Abbildung 8.

7 Ausblick

Im Folgenden werde ich auf weitere Probleme eingehen, die sich mit den hier benutzten Reaktions-Diffusions-Gleichungen behandeln lassen.

7.1 Spot splitting

Statt in einer Dimension lassen sich die Gleichungen natürlich auch in zwei Dimensionen behandeln. Auf Grund der Symmetrie bieten sich für die Behandlung von Spots in zwei Dimensionen Polarkoordinaten an. Damit lassen sich die Spots wieder auf eine Dimension zurückführen und wir können unsere bereits benutzte Analyse anwenden. In diesem Fall berechnen wir jedoch einen Zusammenhang zwischen der Frontgeschwindigkeit c und der Krümmung des Spots κ . Für Details zur Rechnung sei auf [4] verwiesen. Die Rechnung führt auf das „Spot splitting“. Die Kreise oszillieren also nicht mehr, sondern teilen sich bei einer bestimmten kritischen Krümmung in zwei Kreise auf. Die Sequenz in Abbildung 11 verdeutlicht dies.

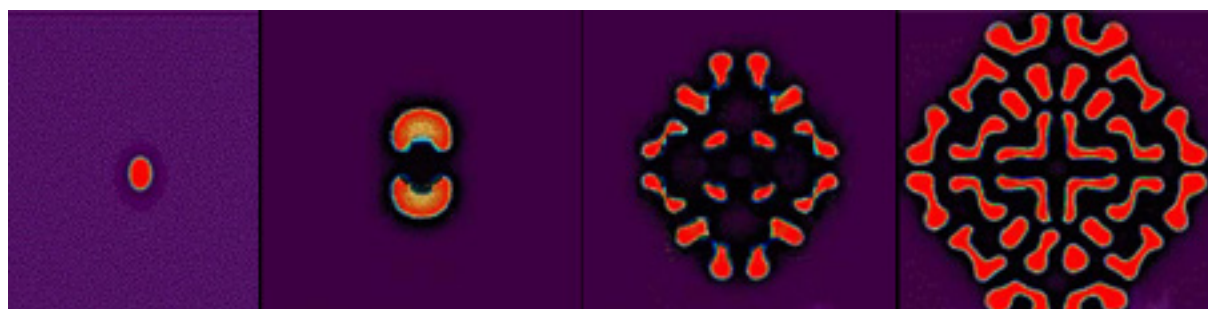


Abbildung 11: In zwei Dimension lässt sich das so genannte Spot splitting beschreiben. Die Zeit läuft in dieser Sequenz von links nach rechts. Ein Video ist in [1] zu finden.

7.2 Magnetismus

Erinnern wir uns an unsere energetischen Betrachtungen in Abschnitt 3. Dort hatten wir gefunden, dass die Energie unseres Reaktions-Diffusions-Systems wie folgt aussieht:

$$E(u) = -\frac{u^2}{2} + \frac{u^4}{4} + vu.$$

Für die freie Energie eines Ferromagneten gilt:

$$F = F_0 + \alpha(T - T_C)M^2 + BM^4 - MH$$

mit der Magnetisierung M , der Curie-Temperatur T_C und einem äußeren Magnetfeld H . Die Analogie ist offensichtlich für $u = M$ und $v = H$. Ein solcher Ansatz führt auf die Landau-Theorie der Phasenübergänge, die die spontane Magnetisierung eines Ferromagneten erklären kann. Als Ergebnis erhalten wir die berühmte Hysterese-Kurve eines Ferromagneten (Abbildung 12), die die Grundlage für die heutige Nutzung von Ferromagneten als Datenspeicher darstellt.

7.3 Weitere Systeme

Stichpunktartig seien an dieser Stelle noch zwei weitere Systeme erwähnt:

- Ursprung: Ausbreitung von elektrischen Signalen in Nervenfasern
- Halbleiter-Fabry-Perot-Resonator

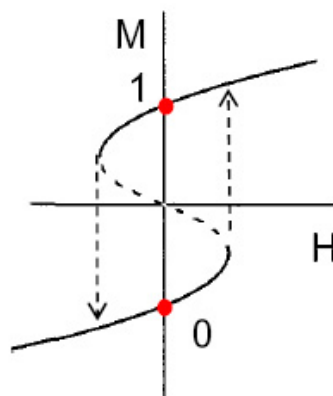


Abbildung 12: Magnetisierung M gegen ein äußeres Magnetfeld H bei einem Ferromagneten für $T < T_C$.

Literatur

- [1] <http://math.lanl.gov/hagberg/movies/fhn.html>.
- [2] Michael Cross and Henry Greenside. *Pattern formation and dynamics in nonequilibrium systems*. Cambridge University Press, 2009.
- [3] Qi Ouyang Ge Li and Harry L. Swinney. Transitions in two-dimensional patterns in a ferrocyanide-iodate-sulfite reaction. *J. Chem. Phys.*, 105:10830–10838, 1996.
- [4] Aric Arild Hagberg. *Fronts and patterns in reaction-diffusion equations*. PhD thesis, The University of Arizona, 1994.
- [5] D. Haim, G. Li, Q. Ouyang, W. D. McCormick, Harry L. Swinney, A. Hagberg, and E. Meron. Breathing spots in a reaction-diffusion system. *Phys. Rev. Lett.*, 77:190–193, Jul 1996.
- [6] Kyoung J. Lee, W. D. McCormick, Qi Ouyang, and Harry L. Swinney. Pattern formation by interacting chemical fronts. *Science*, 261(5118):192–194, 1993.