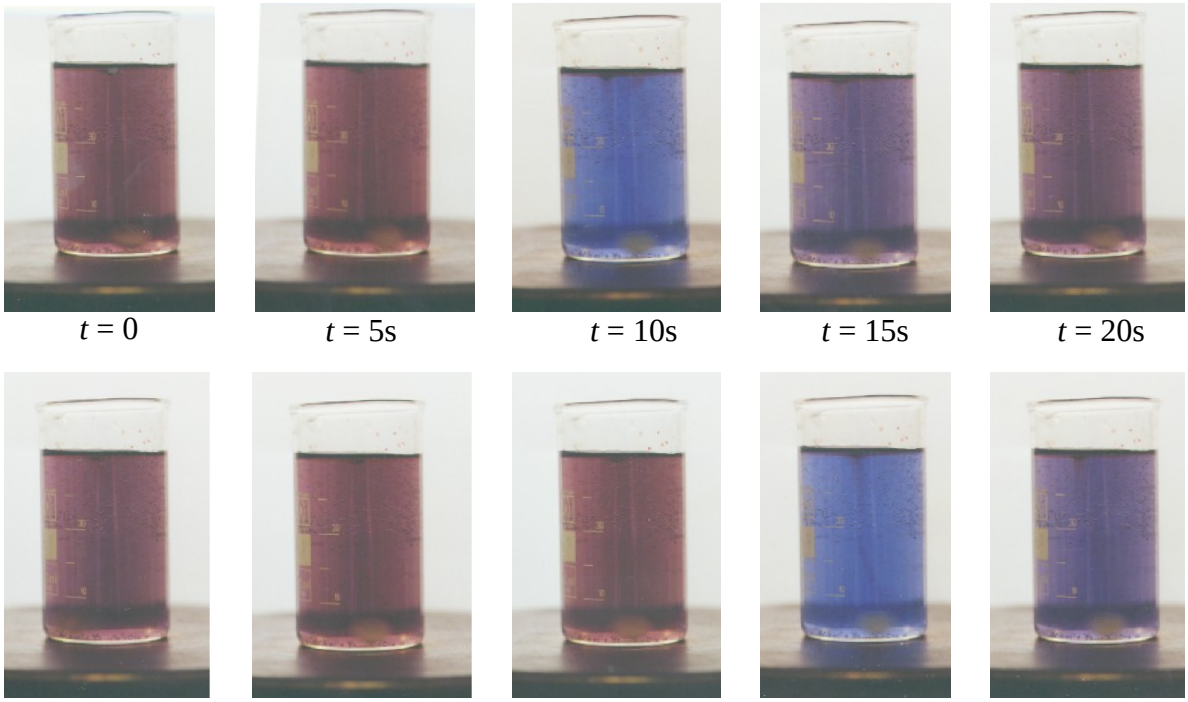
Reaktions-Diffusions-Systeme

Jan Krieger, Sommerakademie Ftan 2004

Motivation:

Belousov-Zhabotinsky-Reaktion



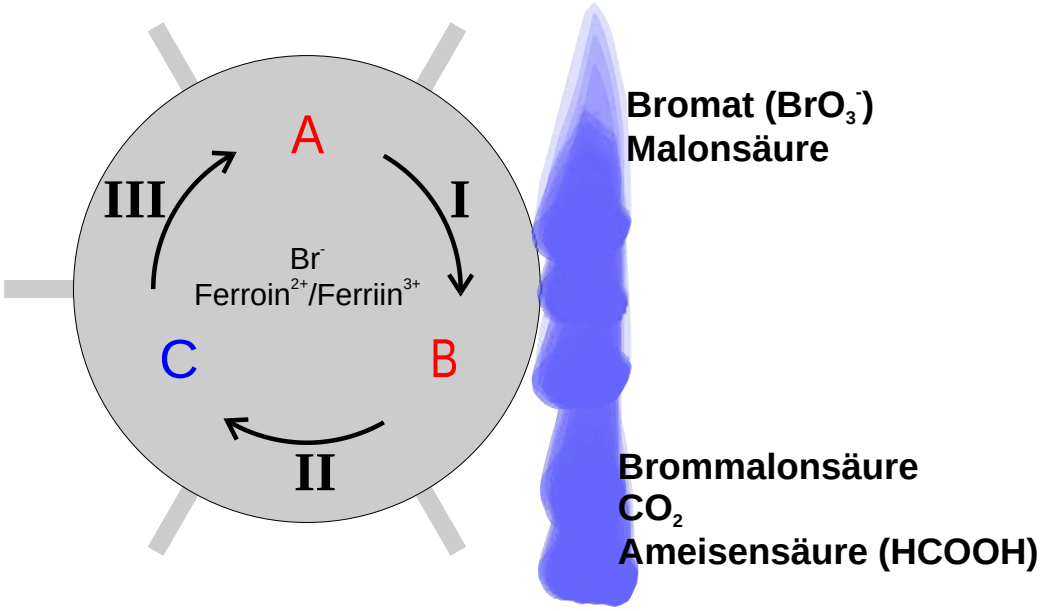
Motivation: BZR I (zeitlich)

$$2Br^- + BrO_3^- + 3H^+ + 3HMal \rightarrow 3HBrMal + H_2O$$

$$BrO_3^- + 4\,\text{Ferroin}^{2+} + HMal + 5H^+ \rightarrow 4\,\text{Feriin}^{3+} + HBrMal + 3H_2O$$

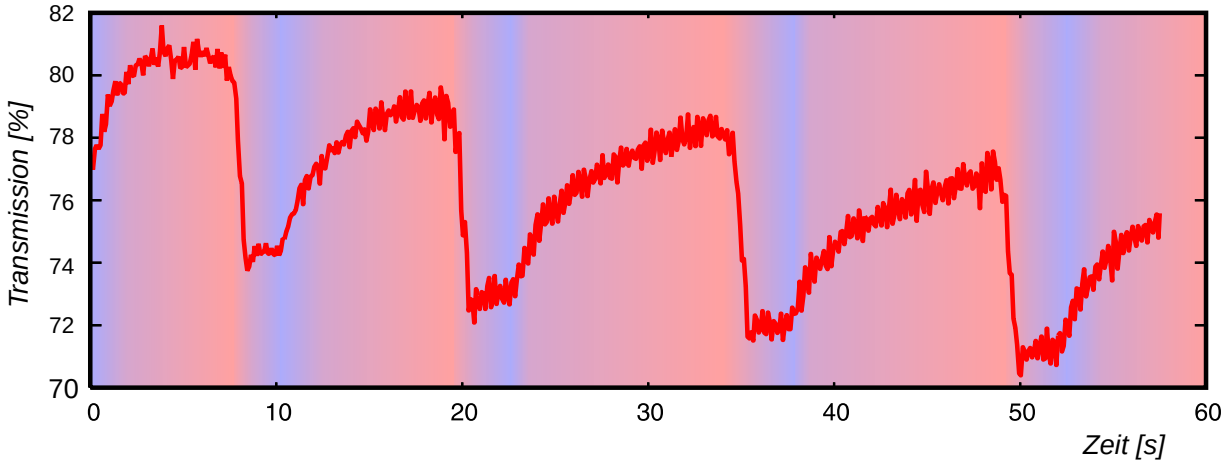
$$4\,\text{Feriin}^{3+} + HBrMal + H_2O \rightarrow 4\,\text{Ferroin}^{2+} + HCOOH + 2CO_2\uparrow + 5H^+ + Br^-$$

$$3BrO_3^- + 5HMal + 3H^+ \rightarrow 3HBrMal + 2HCOOH + 4CO_2 + 5H_2O$$



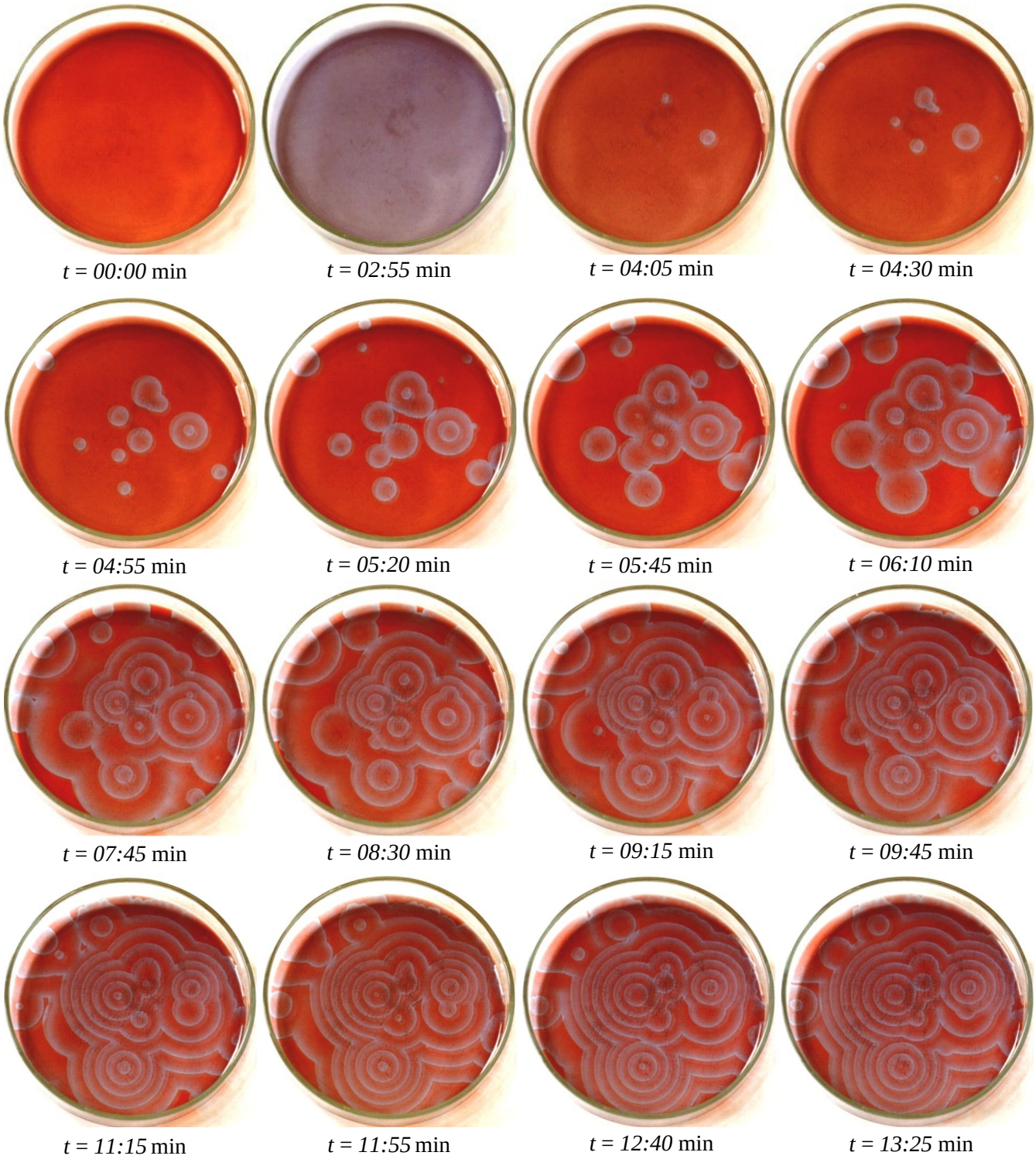
A: Bromid (Br^-) + Ferroin
B: Ferroin (kein Bromid)
C: Ferriin (kein Bromid)

I: Bromid wird verbraucht
II: $Ferroin^{2+}$ wird zu $Ferriin^{3+}$ umgewandelt
III: $Ferriin^{3+}$ wird wieder zu $Ferroin^{2+}$, Bromid entsteht



- zuerst entdeckte homogene, oszillierende Reaktion
- um 1950 gefunden von BORIS PAVLOVICH BELOUSOV, weiter untersucht von A. M. ZHABOTINSKY
- Phänomene:
  - periodische Farbwechsel
  - Ausbildung von chemischen Wellen (Ringe und Spiralen) im ungerührten System
- System ist weit vom Gleichgewicht entfernt (*far from equilibrium*)
- Experiment:
  - gerührter Ansatz, Durchflussreaktor
  - ungerührter Ansatz in Petrischale (dünne Schicht), großer Edukt-Überschuss
- Ablauf der Reaktion:
  - Bromid hemmt Reaktion II
  - Anfangs: viel Bromid und Ferroin
  - Reaktion I verbraucht Bromid. Reaktion II wird durch Bromid gehemmt
  - sobald kein Bromid mehr: Reaktion II oxidiert Ferroin ($\rightarrow$ Farbwechsel)
  - Ferroin und Bromid werden von Reaktion III wieder zurückgebildet.
- Messdaten:
  - Transmissionsmessung im roten Spektralbereich
    $\rightarrow$ hohe Transmission: rote Lösung
    $\rightarrow$ niedrige Transmission: blaue Lösung

Motivation: BZR II (räumlich)



- Ansatz in Petrischale
- hohe Edukt-Konzentration, viel Ferroin $\rightarrow$ tiefere Farben
- Initialisierung über heißen Draht
- Spiralen auch möglich
- Muster entstehen aus Zusammenspiel von lokaler Reaktion und Diffusion ($\Rightarrow$ wichtiges Prinzip)

Modellierung von Reaktionen

- **Reaktionsgleichung:**

$$\alpha\, A \;+\; \beta\, B \;\underset{v_r}{\overset{v_h}{\rightleftarrows}}\; \gamma\, C \;+\; \delta\, D$$

A, B: Edukte; C, D: Produkte
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: Anzahl der beteiligten Teilchen

$\Rightarrow$ **Reaktionsgeschwindigkeiten:**

$$\begin{aligned} v_{hin} &= k_h \cdot c(A)^\alpha \cdot c(B)^\beta \\ v_{rück} &= k_r \cdot c(C)^\gamma \cdot c(D)^\delta \end{aligned}$$

$[v] = 1\frac{\text{umgesetzte Teilchen}}{\text{Zeit}}$ $c(A)$: Konzentration von Stoff A

$\Rightarrow$ **Massenwirkungsgesetz:**

$$\begin{aligned} v_h &= v_r \quad \text{(Gleichgewicht)} \\ K &= \frac{k_h}{k_r} = \frac{c(C)^\gamma \cdot c(D)^\delta}{c(A)^\alpha \cdot c(B)^\beta} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ **Ratengleichungen:**

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}c(C)}{\mathrm{d}t} &= \gamma \cdot k_h \cdot c(A)^\alpha \cdot c(B)^\beta \\ \frac{\mathrm{d}c(D)}{\mathrm{d}t} &= \delta \cdot k_h \cdot c(A)^\alpha \cdot c(B)^\beta \end{aligned}$$

Beispiel: Brüsselator

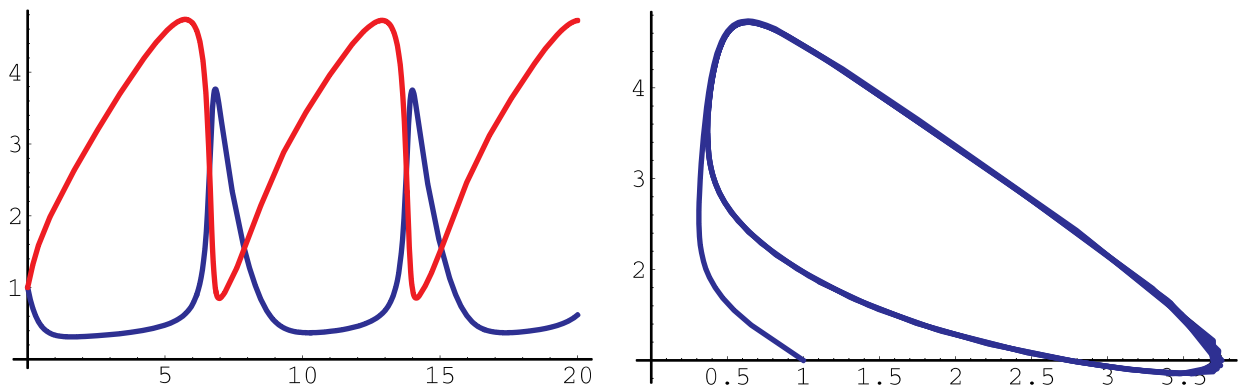
- Einfaches Modell zur Beschreibung von oszillierenden Reaktionen

$$
\begin{aligned}
\mathrm{A} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{X} \\
\mathrm{B} + \mathrm{X} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{Y} + \mathrm{D} \\
2\mathrm{X} + \mathrm{Y} &\xrightarrow{k_3} 3\mathrm{X} \qquad \textit{(autokatalytsich)} \\
\mathrm{X} &\xrightarrow{k_4} \mathrm{E}
\end{aligned}
$$

- Ratengleichungen:

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} &= k_1 A - k_2 B X + k_3 X^2 Y - k_4 X \\
\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} &= k_2 B X - k_3 X^2 Y
\end{aligned}
$$

- numerische Lösung für $A = 1$; $B = 3$;
  $X_0 = Y_0 = 1$; $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$:



- entwickelt von Ilya Prigogine und Lefever (1968) an der Brussels School of Thermodynamics

- einfaches Modell, um Übergang zu oszillierendem Zustand in far-from-equilibrium-Systemen zu modellieren.

- Brüsselator zeigt fast alle Eigenschaften, die sich in realen Systemen beobachten lassen (chemische Wellen, Oszillationen ...)

- *aber:* unrealistisch, da Schritt II so in der Natur nicht vorkommen kann

- $\mathsf{A}, \mathsf{B} = const$ und $\mathsf{D}, \mathsf{E} = 0$ werden konstant gehalten (Durchflussreaktor)
  X, Y oszillieren

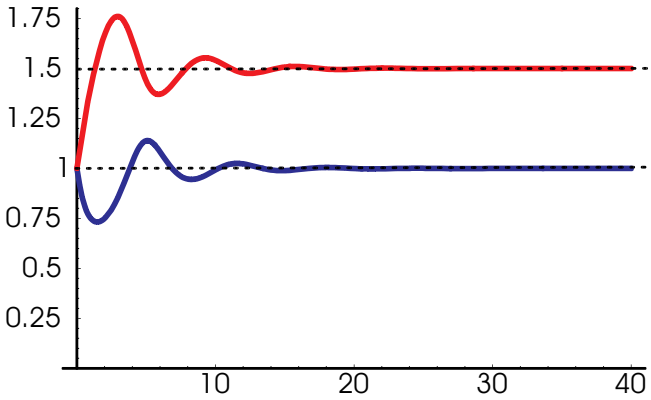
- Gesamtreaktion $\mathsf{A} + \mathsf{B} \xrightarrow{[\mathsf{X}][\mathsf{Y}]} \mathsf{D} + \mathsf{E}$

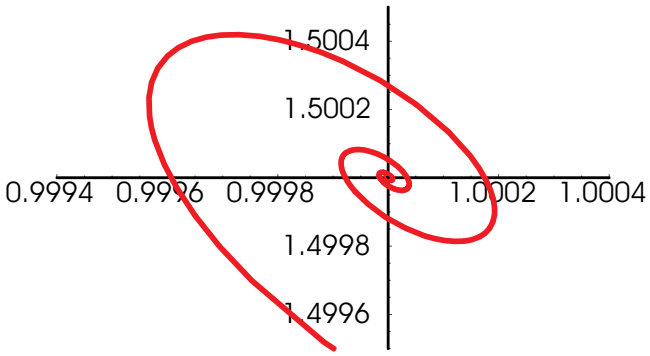
Einschub: Stabilität des Brüsselators

- stationäre Zustände ($\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} = 0$):

$$X_s = \frac{k_1}{k_4} \cdot A; \qquad Y_s = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \cdot \frac{B}{A}$$

Mit $A = 1.0$; $B = 1.5$ ergibt der Brüsselator:





- Stabilitätsmatrix:

$$\begin{pmatrix} k_2 B - k_4 & k_3 X_s^2 \\ -k_2 B & -k_3 X_s^2 \end{pmatrix}$$

Eigenwerte:

$$\lambda_\pm = \frac{1}{2}\left(\underbrace{k_2 B - k_3 X_s^2 - k_4}_{\text{Realteil}} \pm \underbrace{\sqrt{(k_3 X_s^2 + k_4 - k_2 B)^2 - 4 k_3 k_4 X_s^2}}_{\text{Imaginärteil}} \right)$$

instabil für

$$\boxed{B > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} X_s^2 = \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2}\frac{k_1^2}{k_4^2} A^2}$$

- Stabilitätsmatrix, allgemein (Jacobi-Matrix):
  - betrachte Differentialgleichungssystem $\dot{\vec{x}} = \frac{\mathrm{d}\vec{f}}{\mathrm{d}\vec{x}} = \vec{f}(\vec{x}, t)$ mit stationärem Punkt $\vec{x}_s$
  - Jacobi-Matrix: $\vec{\nabla}\vec{f}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \dots\dots\dots & \\ \dots\dots\dots\dots & & \end{pmatrix}$
  - betrachte Störung $\vec{\delta}(t) \ll 1$ linearer Ordnung:

$$\vec{x}_s \mapsto \vec{x}_s + \vec{\delta}(t)$$

  - Einsetzen in DGl ergibt:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\delta}}{\mathrm{d}t} = f(\vec{x}_s + \vec{\delta}, t) \overset{Taylor}{=} \vec{\nabla}\vec{f} \cdot \vec{\delta}$$

  - sind die Eigenwerte $\lambda_i = const$ und die Eigenvektoren $\vec{\Psi}_k = \vec{const}$ von $\vec{\nabla}\vec{f}$ bekannt ($\vec{\nabla}\vec{f} \cdot \vec{\Psi}_k = \lambda_k \cdot \vec{\Psi}_k$), so erhält man als Lösung für $\vec{\delta}$ aus dem exp-Ansatz:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\delta}}{\mathrm{d}t} = \vec{\nabla}\vec{f} \cdot \vec{\delta} = \lambda_k \vec{\delta}$$

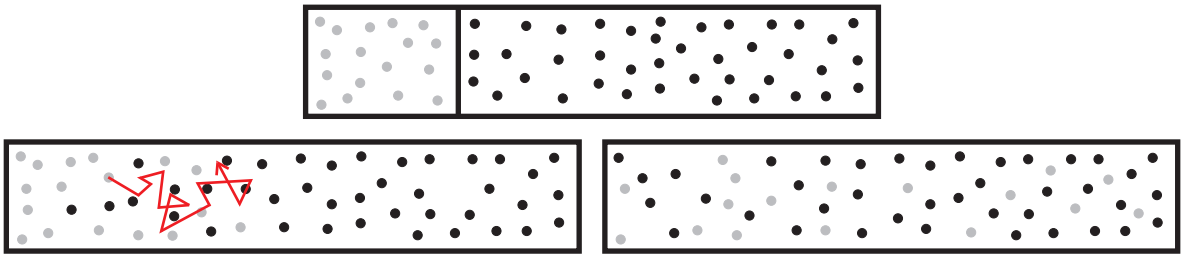
$$\vec{\delta} = e^{\lambda_k t}\vec{\Psi}_k$$

  - ist nun der Realteil der Eigenwerte negativ, so gilt: $\delta(t) \to 0 \;\; (t \to \infty)$ und die Lösung ist stabil

- zu Betrachtung von $\vec{\nabla}\vec{f}$ von Brüsselator:
  - λ_+ und λ_- sind komplex konjugiert $\Rightarrow \quad 2 \cdot \mathrm{Re}\,(\lambda_\pm) = \lambda_+ + \lambda_-$
  - $\lambda_+ + \lambda_- = k_2 B - k_3 X_s^2 - k_4$
  - mit $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$: $B > 1 + A^2$

Diffusion

- mikroskopisches Modell: **Random Walk**



- makroskopische Beschreibung:
  - **1. Fick'sches Gesetz** $\left(\left[\vec{j}\right] = 1\ \frac{\text{Teilchen}}{\text{Zeit}\cdot\text{Fläche}}\right)$:

$$\boxed{\vec{j} = -D \cdot \operatorname{grad} c(\vec{x}) = -D \cdot \vec{\nabla} c(\vec{x})}$$

  - **2. Fick'sches Gesetz**

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j} = D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c = D \cdot \vec{\nabla}^2 c}$$

aus Kontinuitätsgleichung und $\vec{j} = c \cdot \vec{v}$: $\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(c\vec{v}) = 0$
$c \equiv c(\vec{x}, t)$: Konzentration $\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{Volumen}}\right]$ $\vec{v}$: Flussgeschwindigkeit

  - **Gase:** $D = \frac{\Lambda \cdot \overline{v}}{3} = \frac{1}{c \cdot \sigma}\sqrt{\frac{8kT}{9\pi m}}$

Λ: mittlere freie Weglänge $\overline{v}$: mittlere Geschwindigkeit
σ: Stoßquerschnitt m: Teilchenmasse T: Temperatur

- Diffusion ist Nettotransport von Teilchen
  - Teilchen in Flüssigkeiten und Gasen haben stat. verteilte Richtungen und Geschwindigkeiten
  - nach Stöß wird Information über Richtung eliminiert
    $\rightarrow$ Random Walk

- Ausgleich eines Konzentrationsgradienten

  $\Rightarrow \vec{j} \propto \vec{\nabla} c(\vec{x})$

  - $\vec{\nabla} := \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}$
  - zeigt immer in Richtung des größten Gefälles, Senkrecht auf Äquipotentiallinien

- Kontinuitätsgleichung: $\vec{j} = \rho \cdot \vec{v}$: $\quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \vec{v}) = 0$
  - besagt, dass die Masse bei strömenden Flüssigkeiten/Gasen erhalten bleibt. Eine Dichteänderung in einem Volumenelement ist immer mit Ein-/Ausströmen gekoppelt
  - Divergenz: $\mathrm{div}\, \vec{j} = \vec{\nabla} \cdot \vec{j} := \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}$
  - $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{div}(\rho \vec{v}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} dV = -\frac{\partial}{\partial t}(dM)$

  $\Rightarrow$ $\mathrm{div}(\rho \vec{v}) dV$: pro Zeiteinheit aus dV ausströmende Masse

  $\Rightarrow$ $\mathrm{div}(\rho \vec{v})$ gibt Quellenstärke an

- Laplace-Operator: $\vec{\nabla}^2 = \mathrm{div}\, \mathrm{grad} := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- D für Gase aus Random-Walk-Modell

Einschub: Lösung der Diffusionsgleichung I

- eindimensionaler Fall (mit $D := D$):

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

- stationäre Lösung ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$): $\boxed{c(x) = c_{\text{offset}} + c_0 \cdot x}$

- allgemeinerer Ansatz: $c(x,t) = F(x) \cdot T(t)$

- Lösung: $\boxed{c(x,t) = c_{\text{offset}} + c_0 \cdot e^{-k^2 D \cdot t} \cdot \begin{cases} \sin(kx) \\ \cos(kx) \end{cases}}$

$\Rightarrow$ Modellierung beliebiger Konzentrationsverteilungen über Fourier-Reihe: $\frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} [a_k \cos(kx) + b_k \sin(kx)]$

- **Literatur:**

Boas, Mary L. (1983): **Mathematical Methods In The Physical Science**, 2. Auflage, New York - Brisbane - Toronto - Singapore: Wiley & Sons.

- allgemeine Umformungen mit Ansatz $c(x,t) = F(x) \cdot T(t)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \alpha = const.$$

$$F \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \quad |: F \cdot T$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{F}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \stackrel{!}{=} -k^2$$

- $k^2 = const.$, da linke Seite nur von t und rechte Seite nur von x abhängig. Man erhält zwei Gleichungen:

$$\boxed{\frac{1}{D \cdot T}\frac{\partial T}{\partial t} = -k^2} \qquad \boxed{\frac{1}{F}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = -k^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -k^2 D \cdot T \quad \Rightarrow \quad \underline{T(t) = e^{-k^2 D \cdot t}}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = -k^2 \cdot F \quad \Rightarrow \quad \underline{F(x) = \begin{cases} \sin(kx) \\ \cos(kx) \end{cases}}$$

- zusätzlich ist additiver Faktor möglich:

$$\boxed{c(x,t) = c_{\text{offset}} + c_0 \cdot e^{-k^2 D \cdot t} \cdot \begin{cases} \sin(kx) \\ \cos(kx) \end{cases}}$$

Dieser verschwindet, da in DGl nur Ableitungen auftauchen
$\rightarrow$ ermöglicht beliebige Verschiebung auf Konzentrationsaxe

Einschub: Lösung der Diffusionsgleichung II

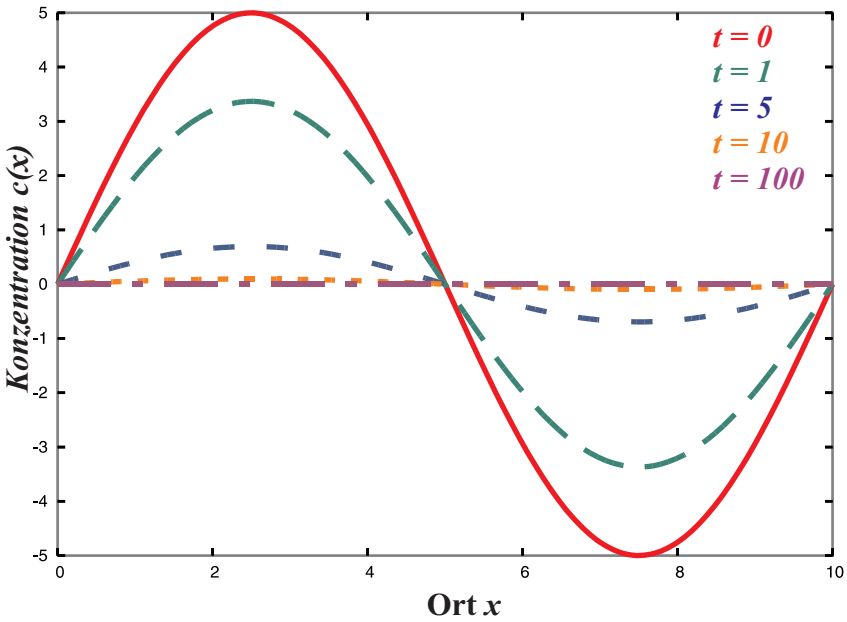
- Spezielle Randbedingungen für $t = 0$:
  $c(x = 0) = 0; \quad c(x = l) = 0$

$\Rightarrow$ cos-Anteil fällt weg

$\Rightarrow$ $\sin(kl) = 0 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{l}; \quad n \in \mathbb{N}$

$$\Rightarrow \boxed{c(x,t) = c_0 \cdot e^{-D(n\pi/l)^2 \cdot t)} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{l} \cdot x\right)}$$

- Beispiel für $n = 2; \quad l = 10; \quad c_0 = 5; \quad D = 1$



Reaktions-Diffusions-Systeme (RDS)

- räumlich ablaufende chemische Reaktionen lassen sich durch Reaktion und Diffusion beschreiben.

$\Rightarrow$ ergänze Ratengleichung um Diffusionsterm:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = f(X, Y, ...) + D \cdot \vec{\nabla}^2 X; \qquad ...}$$

$X, Y, ...$:	Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer
$f(X, Y, ...)$:	stöchiometrische Ratengleichung
D:	Diffusionskonstante
$D \cdot \Delta X$:	Diffusionsgleichung

- eindimensionaler Fall:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = f(X, Y, ...) + D \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}; \qquad ...}$$

- analytische Lösung ist schwierig bis unmöglich

$\Rightarrow$ numerische Lösung mit zellulären Automaten

Stabilität des räumlichen Brüsselators I

- betrachte eindimensionalen Fall ($r \in [-L, L]$) mit den Randbedingungen ($c = X, Y$):

$$\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{x=-L} = \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{x=L} = 0$$

Fluss an den Rändern ist 0 $\Leftrightarrow$ kein Zu- oder Abfluss

- Gleichungen des Brüsselators:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + k_1 A - k_2 B X + k_3 X^2 Y - k_4 X \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + k_2 B X - k_3 X^2 Y\end{aligned}$$

stationäre Zustände:

$$X_s = \frac{k_1}{k_4} \cdot A; \qquad Y_s = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \cdot \frac{B}{A}$$

- Betrachte kleine Störungen $\delta X(r,t), \delta Y(r,t)$ der stationären Zustände. Durch Einsetzen von $X = X_s + \delta X$ in DGl erhält man (entsprechend dür Y) nach Taylor-Entwicklung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\delta X \\ \delta Y\end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial r^2}\begin{bmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix}\delta X \\ \delta Y\end{pmatrix} + \begin{bmatrix} k_2 B - k_4 & k_3 X_s^2 \\ -k_2 B & -k_3 X_s^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix}\delta X \\ \delta Y\end{pmatrix}$$

- **Literatur:**

Kondepudi, Dilip / Prigogine, Ilya (1998): **Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures**. New York - Weinheim: John Wiley & Sons.

Stabilität des räumlichen Brüsselators II

- mit dem Separationsansatz $\delta X(r,t) = \sin(Kr) \cdot \delta X(t)$, bzw. $\cos(Kr) \cdot \delta X(t)$ erhält man für die zeitliche Komponente:

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\delta X(t)\\ \delta Y(t)\end{pmatrix} = \begin{bmatrix} k_2 B - k_4 - K^2 D_x & k_3 X_s^2 \\ -k_2 B & -k_3 X_s^2 - K^2 D_y \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix}\delta X(t)\\ \delta Y(t)\end{pmatrix}$$

  Bemerkung: K muss den Randbedingungen genügen.

- Für $D_x = D_y = D$ ergibt sich ($\underline{\underline{M}}$: Reaktionsanteil mit Eigenwert ϵ):

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\delta X(t)\\ \delta Y(t)\end{pmatrix} = \left[-DK^2 \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{M}}\right] \cdot \begin{pmatrix}\delta X(t)\\ \delta Y(t)\end{pmatrix}$$

  $\Rightarrow$ da nun Eigenwert $\epsilon - DK^2$ ändert sich nichts an der bereits berechneten Stabilität (Realteil wird vermindert)

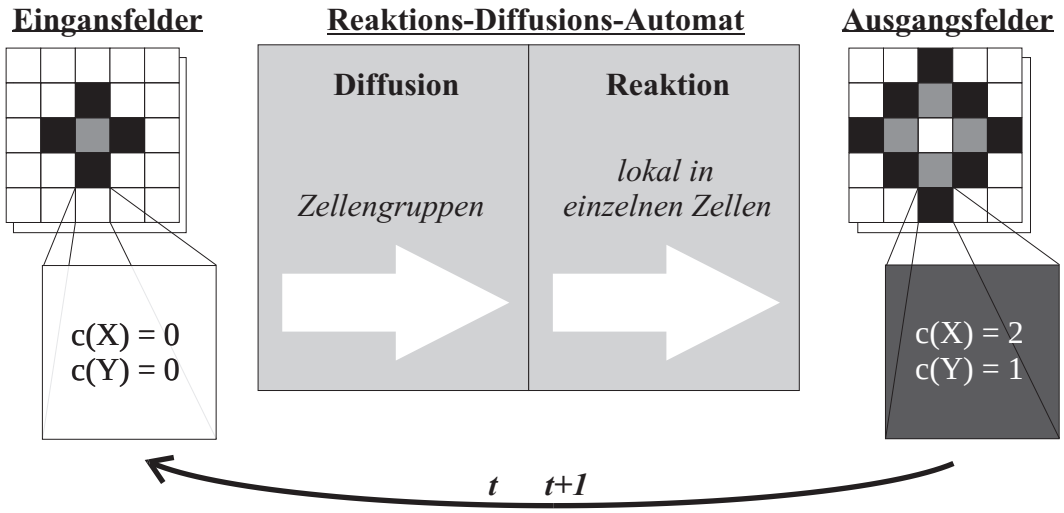
- $D_x \neq D_y$: Ist $\lambda = \lambda_{re} + i\lambda_{im}$ Eigenwert der obigen Matrix, so kann erhält man mit dem Eigenvektor $\vec{\Psi}$ als Lösung:

$$\begin{pmatrix}\delta X\\ \delta Y\end{pmatrix} = \vec{\Psi} \cdot \sin(Kr) \cdot e^{(\lambda_{re} + i\lambda_{im})t}$$

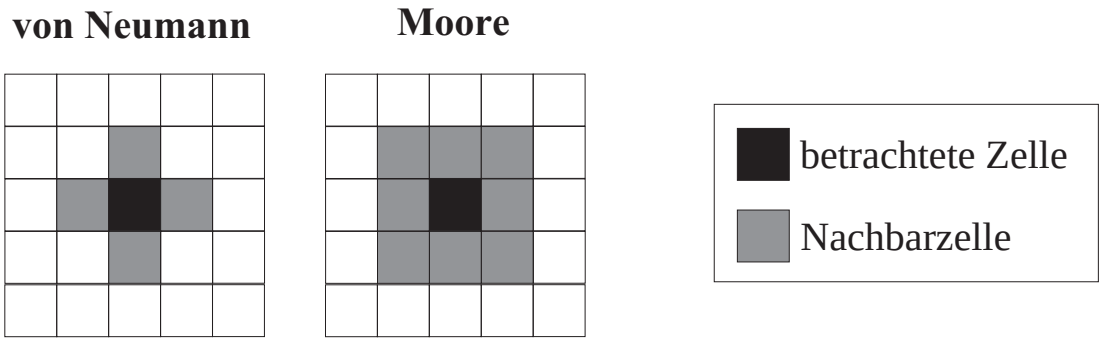
- Interpretation/vorausgesagte Phänomene:
  - $\lambda_{im} = 0$: keine zeitliche Oszillation, aber Wachstum $\rightarrow$ **Touring-Pattern**
  - $\lambda_{im} \neq 0$ und $\lambda_{re} > 0$: wachsendes, zeitlich oszillierendes Muster $\rightarrow$ **Welle (gedämpft/ungedämpft**)
  - für Musterbildung muss gelten: $D_x \neq D_y$

Zelluläre Automaten (CA)

- **Aufbau:**



- **Nachbarschaftsbeziehung:**



- mehrere unabhängige Felder/Spielbretter für die einzelnen Substanzen
- Diffusion für jede Subtanz getrennt
- Reaktion koppelt die Substanzen
- Nachbarschaftsmodelle $\rightarrow$ 3D mehr Möglichkeiten.
- diskrete Zeitschritte $\Rightarrow$ DGls müssen diskretisiert werden.

Diskretisierung

- Gleichungen müssen für Simulation diskretisiert werden

- einfachste Möglichkeit: Nutzung des Differentialquotienten

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}(t_0) = \lim_{h \to 0} \frac{f(t_0 + h) - f(t_0)}{h} = g(t)$$

$$\Rightarrow df(t) = g(t) \cdot dt$$

$$\Rightarrow f(t_0 + h) = f(t_0) + df(t) \cdot dt$$

$\Rightarrow$ Euler-Diskretisierung

$$\boxed{f_{t+1} = f_t + \Delta f \cdot \Delta t = f_t + g(t) \cdot \Delta t}$$

wichtig: Δt darf nicht zu groß gewählt werden, damit Verfahren stabil ist.

- Diskretisierung des Laplace-Operators (2-dimensional):

$$\vec{\nabla}^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} =$$
$$= \frac{f(x+h,y) + f(x,y+h) + f(x-h,y) + f(x,y-h) - 4f(x,y)}{h^2} + O(h^2)$$

- zu Laplace-Operator $\vec{\nabla}^2$:
  - betrachte die Taylor-Entwicklung von $f(x \pm h, y \pm h)$ und addiere:

$$
\begin{aligned}
f(x+h,y) &= f(x,y) + \frac{\partial f}{\partial x} \cdot h + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \cdot \frac{h^2}{2} + \text{Rest} \\
f(x-h,y) &= f(x,y) - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot h + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \cdot \frac{h^2}{2} + \text{Rest} \\
f(x,y+h) &= f(x,y) + \frac{\partial f}{\partial y} \cdot h + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \cdot \frac{h^2}{2} + \text{Rest} \\
f(x,y-h) &= f(x,y) - \frac{\partial f}{\partial y} \cdot h + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \cdot \frac{h^2}{2} + \text{Rest}
\end{aligned}
$$

  - erste Ableitungen fallen raus. Übrig bleibt:

$$
\begin{aligned}
f(x+h,y) + f(x-h,y) + f(x,y+h) f(x,y+h) = \\
= 4f(x,y) + h^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)
\end{aligned}
$$

  - umstellen nach $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)$:

$$
\begin{aligned}
&\vec{\nabla}^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \\
&= \frac{f(x+h,y) + f(x,y+h) + f(x-h,y) + f(x,y-h) - 4f(x,y)}{h^2}
\end{aligned}
$$

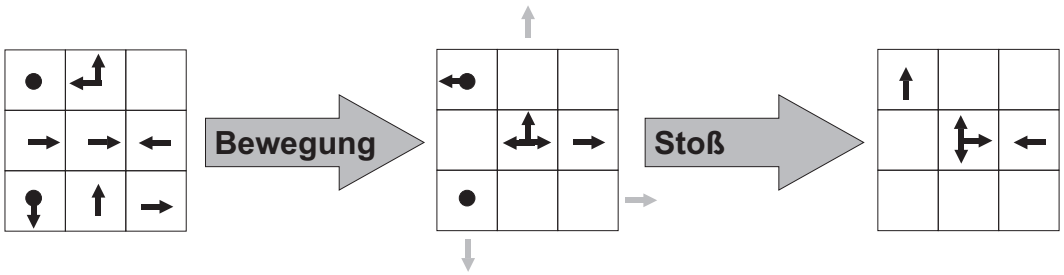
  - entspricht *von-Neuman-Nachbarschaft* auf CA. Darstellung als Konvolution:

$$
\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -4 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
$$

Diffusion und CA

- **diskretisiertes 2. Fisck'sches Gesetz** (makroskopisch): benutze diskretisierten Laplace-Opeator $\vec{\nabla}^2$.

- **Random-Walk** (mikroskopisch):
  - Lattice-Gas-Automata
  - Realität: zufällige Bewegung vieler Teilchen + Stöße $\Rightarrow$ Diffusion
  - Jede Zelle enthält Information, ob sich dort Teilchen mit bestimmter Geschwindigkeit aufhalten.
    mögliche Geschwindigkeiten: $(0,0), (\pm 1, 0), (0, \pm 1)$
  - zwei Schritte:



- Lattice-Gas-Automata:
  1. die Partikel werden bewegt (durch kopieren in die entsprechende Zelle)
  2. die Geschwindigkeiten werden zufällig neu vergeben (Stöße)

  – Jede Zelle speichert boolean (oder bit) für jede Richtung

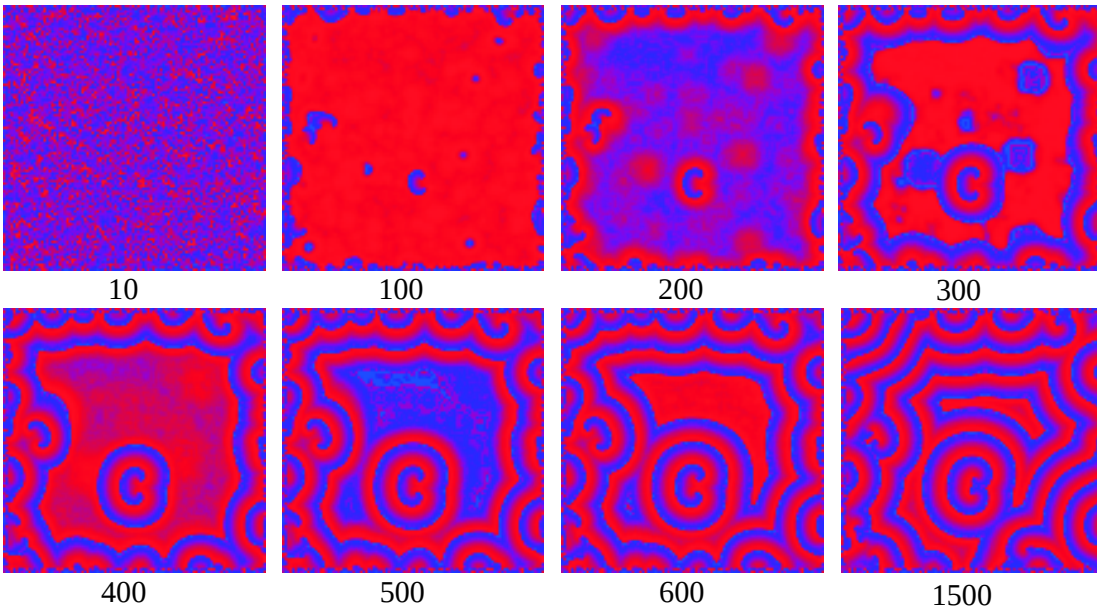
  $\Rightarrow$ Anzahl der Teilchen pro Zelle ist begrenzt

Beispiel: Brüsselator auf CA (2D)

- Programm auf Feld mit Höhe h und Breite b:

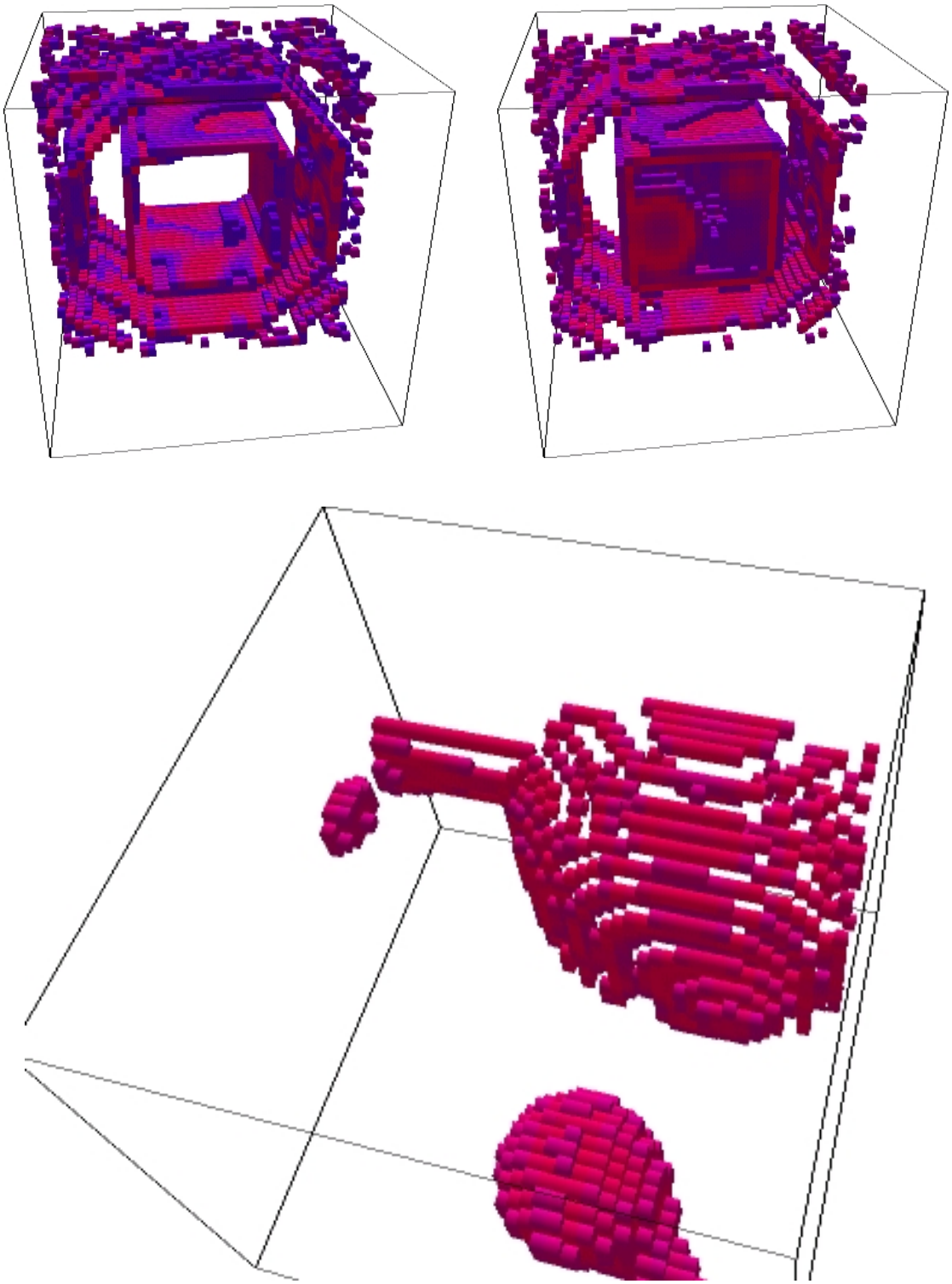
```
Inititalize;

loop {Zeitschritt t → t + 1}
  for i = 1 to b do
    for j = 1 to h do
      X_{t+1}[i,j] ← X_t[i,j] + (react_x(X_t, Y_t) + difuse_y(X_t, Y_t)) · dt
      Y_{t+1}[i,j] ← Y_t[i,j] + (react_y(X_t, Y_t) + difuse_y(X_t, Y_t)) · dt
    end for
  end for
  Plot Points;

end loop
```

- Ergebnisse:



- Programm zeigen
- A, B überall konstant
- zufällige Initialisierung mit Werten $0 \leq x(i,j) \leq startX$ bzw. $0 \leq y(i,j) \leq startY$
- nutzt makroskopisches Diffusionsmodell
- temporäres Feld wird zur Berechnung verwendet, damit nicht auf teilweise neuen und teilweise alten Daten gerechnet wird.
- verschiedene Randbedingungen möglich: Spiegelnd, Konstant 0, Konstant zufällig
- beobachtete Phänomene (in BZR beobachtet, von Theorie und Simulation vorausgesagt):
  - wandernde Wellen (löschen sich beim Aufeinandertreffen aus
  - Spiralen
  - stationäre Muster (Touring-Patterns)

Beispiel: Brüsselator in 3D



Übersicht

Bisher haben wir folgendes gesehen:

- RD-Systeme zeigen interessantes zeitliches und räumliches Verhalten (Oszillationen, Wellen, Spiralen ...)
- eignen sich zur Beschreibung von Musterbildung in chemischen Reaktionen
- Bedingungen für Musterbildung:
  - System fern vom Gleichgewicht
  - Rückkopplung im System (Autokatalyse/Inhibition)
  - Nichtlinearitäten in den Gleichungen (sonst immer $\exp$-Ansatz möglich
  - bei Diffusion: unterschiedliche Diffusionskonstanten

Biologische Musterbildung

Bilder fehlen aus Copyright-Gründen

Biologische Musterbildung

- folgende Beispiele basieren im wesentlichen auf den Arbeiten von *Prof. Hans Meinhardt*

- biologische Systeme sind sehr komplex

- aber mit einfachen RD-Systemen lassen sich gewisse Aspekte u.U. erklären, oder doch zumindest nachstellen

- Mechanismus:
  - biologische Prozesse basieren auf Wechselwirkung von Molekülen
  - gewisse Substanzen können als Signal z.B. für eine bestimmte Ausdifferenzierung von Zellen oder Pigmentierung dienen

  $\rightarrow$ Theorie sollte Musterbildung in den Signalsubstanzen beschreiben

- nach *Meinhardt, Gierer*:
  - es müssen Systeme aus mindestens zwei Substanzen vorliegen (Aktivator+Inhibitor)
  - **Aktivator** hat positive Rückwirkung auf die eigene Produktion (Autokatalyse)
  - **Inhibitor** hemmt die Autokatalyse des Aktivators und diffundiert schneller

  $\rightarrow$ Aktivator ist lokal stärker begrenzt als Inhibitor (lokal begrenzte Muster)

  $\rightarrow$ homogene Verteilungen beider Substanzen sind instabil gegenüber kleinsten Schwankungen

Beispiel: Schneckenmuster I

- Differentialgleichungen:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= s\left(\frac{a^2}{b} + b_a\right) - r_a a + D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= s a^2 - r_b b + D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} \end{aligned}}$$

a:	Aktivator
b:	Inhibitor
$D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}, D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$:	Diffusionsterme
r_a, r_b:	Zerfallsraten der Stoffe
b_a:	Grundproduktion (nötig, um bie niedrigen Aktivatorkonzentrationen die Autokatalyse in Gang zu bringen)
s:	Quelldichte = Fähigkeit der Zellen zur Autokatalyse

- Bedingungen für Musterbildung:
  - wie vorher: kurzreichweitige Aktivation/langreichweitige Inhibition ($D_a < D_b$)
  - Inhibitor b muss sehr schnell auf Änderungen beim Aktivator reagieren können $\rightarrow$ kurze Lebensdauer ($r_b > r_a$)

- **Anfangsbedingungen:**
  a, b sind anfangs räumlich konstant
  s wird leicht gestört ($\approx 1\%$)

- **Ergebnis:** es bilden sich zeitlich relativ stabile Muster aus

Beispiel: Schneckenmuster II

- zusätzlicher Inhibitor c erzeugt zeitliche Oszillationen

- Differentialgleichungen:

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial a}{\partial t} &= \frac{s}{c}\left(\frac{a^2}{b} + b_a\right) - r_a a + D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= \frac{r_b a^2}{c} + b_b - r_b b + D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= r_c a - r_c c + D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\end{aligned}}$$

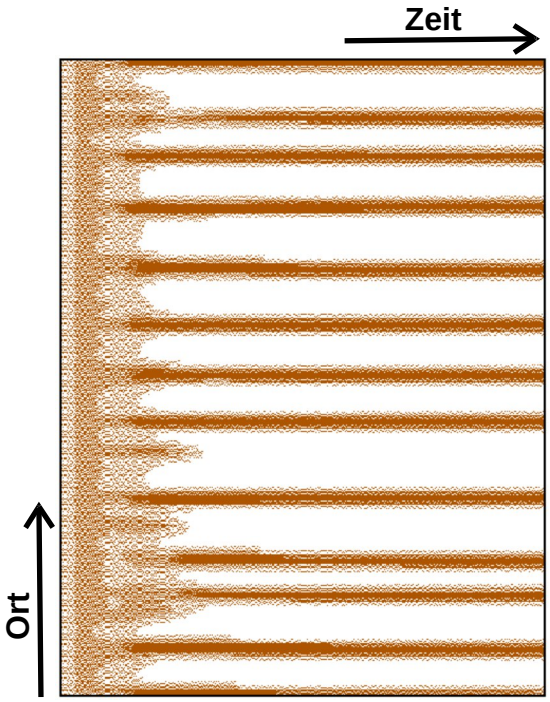
- Inhibitor b hat direkten Enifluss auf Aktivatorproduktion, aber nicht auf sich seine eigene Aktivatorproduktion

- Inhibitor c hemmt sowohl a, als auch b in ihrer Produktion

$\Rightarrow$ c beeinflusst die Region, in der Muster entstehen, nicht so sehr die AKtivatorkonzentration dort.

Beispiel: Schneckenmuster III

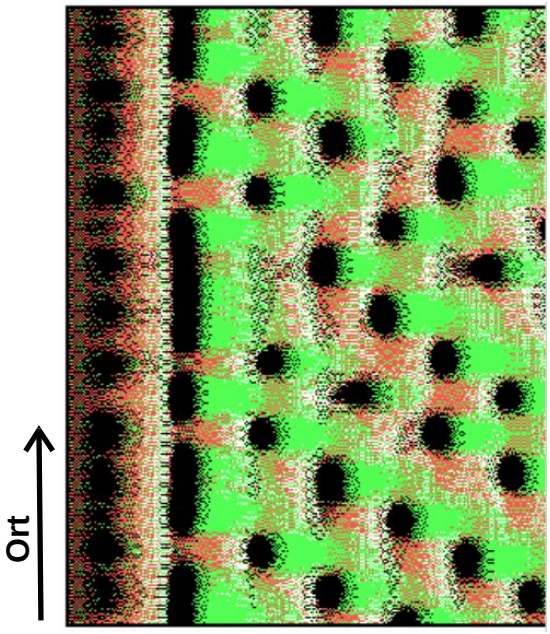
Aktivator / Inhibitor-Modell



Bilder können im Web heruntergeladen werden

Neptunea lyrata phoenicea

Aktivator / 2-Inhibitor-Modell



Natica stercusmuscarum

Persicula persicula

http://www.gastropods.com/2/Shell_6272.html
http://www.gastropods.com/1/Shell_3621.html
http://digilander.libero.it/conchiglieveneziane/gasteropodi/specie/NaticaStercusmuscarum.htm

Zusammenfassung

- Reaktions-Diffusions-Systeme modellieren Musterbildung in chemischen und biologischen Prozessen

- Eigenschaften der betrachteten Systeme:
  - weit vom Gleichgewicht entfernt
  - mehrere interagierende Substanzen
  - gegenseitige Hemmung und / oder Autokatalyse
  - zeitliche Oszillationen, räumliche Musterbildung

- allgemeine Form:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = f(X, Y, ...) + D \cdot \vec{\nabla}^2 X; \qquad ...}$$

- analytische Lösung nur für Spezialfälle möglich

  $\Rightarrow$ numerische Lösung mit zellulären Automaten (mikroskopisches/makroskopisches Diffusionsmodell)

- durch Modelle vorhergesagtes Verhalten tritt auch im Versuch auf: *chemische Wellen, Spiralen, stationäre Muster*

- bestimmte Musterbildungsprozesse aus der Natur (Schneckenschalen ...) lassen sich mit Reaktions-Diffusions-Systemen nachbilden.

Literatur

- *Boas, Mary L. (1983):* **Mathematical Methods In The Physical Science**, 2. Auflage, New York - Brisbane - Toronto - Singapore: Wiley.

- *Demtröder, Wolfgang (2002):* **Experimentalphysik 1. Mechanik und Wärme**, 3. Auflage, New York - Berlin - Heidelberg: Springer Verlag.

- *Kondepudi, Dilip / Prigogine, Ilya (1998):* **Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures**. New York - Weinheim: John Wiley & Sons.

- *Krieger, Jan (2001):* **Oszillierende Chemische Reaktionen am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion. Facharbeit aus dem Leistungskurs Chemie**. o.O. Werner-Heisenberg-Gymnasium Garching [`http://www.jkriegr.de/bzr/`]

- *Kuhnert, Lothar (Hrsg.) / Niedersen, Uwe (Hrsg.) (1999):* **Selbstorganisation chemischer Strukturen**, 2. Auflage, Frankfurt/ Main: Verlag Harri Klein.

- *Meinhardt, Hans (1982):* **Models of Biological Pattern Formation**. London - New York: Academic Press.

- *Meinhardt, Hans (1995):* **The Algorithmic Beauty of Sea Shells**. Berlin - Heidelber - New York: Springer Verlag.

- *Meinhardt, Hans (2001a):* **Computersimulationen biologischer Musterbildung**, in: Biologie in unserer Zeit 1 / 31, S. 48-53.

- *Meinhardt, Hans (2001b):* **Auf- und Abbau von Mustern in der Biologie**, in: Biologie in unserer Zeit 1 / 31, S. 22-29.

- *Walker, Jearl (1980):* **Oszillierende chemische Reaktionen**, in: Spektrum der Wissenschaft Mai / 1980, S. 131 - 137.

- *Weimar, Jörg R. (1997):* **Simulation with cellular automata**. Berlin: Logos-Verlag.

- *Zhabotinsky, A. M. (1964)* in: Biophysika 9, S. 306.

- `http://www.gastropods.com/`

- `http://www.eb.tuebingen.mpg.de/dept4/meinhardt/home.html`