

### FACULTEIT BIO-INGENIEURSWETENSCHAPPEN

Academiejaar 2009–2010

## ONTWIKKELING EN VALIDATIE VAN DISCRETE SPATIO-TEMPORELE MODELLEN TER BESCHRIJVING VAN SCHEIKUNDIGE PROCESSEN

Pieter Van der Weeën

Promotor: Prof. dr. B. De Baets Tutor: ir. Jan M. Baetens

Scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van MASTER IN DE BIO-INGENIEURSWETENSCHAPPEN OPTIE CHEMIE EN BIOPROCESTECHNOLOGIE De auteur en promotor geven de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen ervan te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting uitdrukkelijk de bron te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

The author and supervisor give the permission to use this thesis for consultation and to copy parts of it for personal use. Every other use is subject to the copyright laws, more specifically the source must be extensively specified when using from this thesis.

Gent, juni 2010

De promotor,

Prof. dr. Bernard De Baets

De auteur,

Pieter Van der Weeën

## Woord vooraf

What is success? I think it is a mixture of having a flair for the thing that you are doing; knowing that it is not enough, that you have got to have hard work and a certain sense of purpose. (- Margaret Thatcher -)

Het lijkt onwerkelijk dat het er bijna opzit. Vijf jaar geleden begon ik aan mijn opleiding om ooit in de verre toekomst bio-ingenieur te worden. Maar die verre toekomst staat nu voor de deur en ik verlang ernaar om die deur te openen en een nieuw hoofdstuk in mijn leven te beginnen. Vooraleer ik echter die stap zet, wil ik toch even omkijken en iedereen bedanken die mij geholpen heeft om de sleutel tot die deur te vinden.

In de eerste plaats wil ik Prof. dr. Bernard De Baets bedanken om mij de kans en de middelen te geven om dit werk te voltooien. Het kader waarbinnen ik kon werken aan mijn thesis was fantastisch en de raad en inzichten die ik van u kreeg tijdens de feedbacksessies zeer welkom. Natuurlijk gaat ook een dikke merci uit naar ir. Jan Baetens. In het begin kon ik niet eens zelf goed uitleggen wat mijn thesis inhield, maar dankzij jouw inzichten en kennis (en ongelofelijk veel tijd en geduld) ben ik er toch in geslaagd mijn thesis tot een succesvol einde te brengen. Tinne, ook jij mag niet vergeten worden! Jouw hulp in het laboratorium (en ook in mijn moeilijke momenten) zijn een niet te onderschatten steun geweest tijdens het maken van mijn thesis en daarom: dank u!

Naast de mensen die mij geholpen hebben bij het inhoudelijke aspect van de thesis, zijn er ook mensen die mij als persoon ondersteund hebben gedurende de periode die ik gewerkt heb aan deze thesis. Ik wil hierbij zeker en vast de andere thesisstudenten van de vakgroep vermelden. We hebben samen oneindig vaak gevloekt op 'No full text available', allerhande foutmeldingen en onze vele PEBCAC-problemen, maar ook samen veel gelachen en plezier gemaakt. Het is dan ook meer dan logisch dat jullie hier wat thesisruimte krijgen: bedankt Dries, Jan, Katrijn, Miet en Natascha! Ook al is het een enorm cliché, wil ik toch zeker ook mijn ouders bedanken. Deze thesis was natuurlijk nooit tot stand gekomen, indien jullie elkaar meer dan 28 jaar geleden niet ontmoet hadden, maar wat veel belangrijker is, is dat jullie altijd in mij en mijn kunnen geloofd hebben en nooit vragen gesteld hebben bij mijn studiekeuzes en de mogelijke kosten die deze keuzes met zich meebrachten. Als laatste zeg ik ook nog: 'Dank je Tom'. Ik weet dat ik niet altijd even makkelijk was om mee om te gaan dit laatste jaar, maar toch heb jij mij steeds opgevangen. Dank je!

## Samenvatting

Chemische processen zijn spatio-temporele processen die in het verleden veelal door middel van (partiële) differentiaalvergelijkingen ((P)DV) beschreven werden. Dit valt te verklaren door hun rigoreuze wiskundige formulering van macroscopische wetmatigheden, die toch resulteert in relatief eenvoudige vergelijkingen. De studie van spatio-temporele processen is belangrijk, aangezien deze processen overal rondom ons plaatsvinden. Het gebruik van PDV heeft echter ook nadelen zoals de vele vereenvoudigingen en benaderingen die gemaakt moeten worden. Er wordt in deze scriptie een alternatief voor de studie van deze processen aangewend, namelijk de cellulaire automaten (CA).

Vooreerst worden in deze scriptie de basisconcepten rond cellulaire automaten bestudeerd, waarna dieper ingegaan wordt op de chemische spatio-temporele processen die aan bod komen in deze scriptie en aan de hand van dewelke cellulaire automaten bestudeerd worden. Verder wordt kort ingegaan op verschillende soorten optimalisatietechnieken en het principe achter parallel programmeren, omdat beiden aangewend worden in deze scriptie. Na deze meer theoretische achtergrond, worden drie soorten chemische spatio-temporele processen meer in detail bekeken.

Als eerste proces komt de Belousov-Zabotinskyreactie, een chemische oscillator, aan bod. Twee cyclische CA-modellen, namelijk het Greenberg-Hasting model en het Hodgepodgemodel, en één PDV-gebaseerd model, het Oregonator model werden geïmplementeerd ter beschrijving van deze reactie. Op basis van deze modellen werd een beperkte bifurcatieanalyse uitgevoerd op het Greenberg-Hasting model en werd een relatie gezocht tussen het CA-gebaseerde en minder tijds-intensieve Greenberg-Hasting model en het PDV-gebaseerde en meer tijdsintensieve Oregonator model.

De reactie van CaCO<sub>3</sub> met HCl vormt het tweede spatio-temporeel proces in deze scriptie waarbij CA vergeleken werden met PDV. Er wordt eerst beschreven hoe de experimentele gegevens bekomen en verwerkt werden, waarna meer uitleg gegeven wordt omtrent drie verschillende CAgebaseerde modellen, een CA-model met asynchrone update, een blok CA-model en een CAmodel voorgesteld door Chopard, alsook over de methode die gehanteerd werd in deze scriptie om modellen te parametriseren met behulp van een geobserveerde meetreeks, zijnde Particle Swarm Optimization. Het blok CA-model werd geparametriseerd met behulp van de geobserveerde meetreeks door verandering van de sleutelparameter, hetgeen kon gedaan worden met een hoge correlatie. Vervolgens werden twee stelsels van PDV opgesteld die tevens de reactie van CaCO<sub>3</sub> met HCl beschrijven. Tevens worden in dit onderdeel van de scriptie de PDV-gebaseerde modellen geparametriseerd met behulp van de geobserveerde meetreeks, hetgeen leidde bij het PDV-model op basis van de klassieke snelheidsvergelijking tot een lagere correlatie tot de geobserveerde meetreeks en bij het PDV-model op basis van het blok CA-model tot een hogere correlatie tot deze meetreeks dan met het blok CA-model. Tenslotte werd op basis van gesimuleerde resultaten met de PDV en het blok CA-model gezocht naar een relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het model. Hieruit bleek dat een lineaire of een exponentiële relatie in staat is de relatie tussen beiden te beschrijven.

Het derde en laatste spatio-temporeel proces dat bestudeerd werd, was een diffusieproces. Hierbij werden twee verschillende experimenten opgezet waarbij tijdreeksen van data geregistreerd werden, namelijk de diffusie van keukenzout en de diffusie van Chinese inkt, beide in gedistilleerd water. Beide experimenten konden beschreven worden aan de hand van voortschrijdend gemiddelde cellulaire automaten, waarbij er voor beide experimenten een relatie gezocht werd tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het model. Hieruit bleek dat dit bereikt kon worden met een exponentiële relatie van dezelfde vorm voor beide diffusie-experimenten. Deze exponentiële relatie was bovendien gelijkaardig aan de relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het model ter beschrijving van de reactie tussen HCl en  $CaCO_3$ .

# Lijst met afkortingen en symbolen

Afkorting	Voluit		
AIC	Akaike Informatie Criterium		
BMA	bromomalonzuur		
BZ	Belousov-Zabotinsky		
CA	cellulaire automaten		
CCA	continue cellulaire automaten		
DV	differentiaalvergelijkingen		
UP	uitdovend patroon		
exp1	exponentieel verband (1)		
exp2	exponentieel verband (2)		
FKN	Field-Koros-Noyes		
GH	Greenberg-Hasting		
LC	limietcyclus		
lin	lineaire relatie		
MA	malonzuur		
CA Model 1	CA model beschreven in Sectie 5.2		
CA Model 2	CA model beschreven in Sectie 5.3		
CA Model 3	CA model beschreven in Sectie 5.4		
PDV Model 1	continu model beschreven in Sectie 5.5		
PDV Model 2	continu model beschreven in Sectie 5.5		
OP	organische producten		
OG	periodiek gedrag, onregelmatig patroon		
PDV	partiële differentiaalvergelijkingen		
PG	periodiek gedrag, golfpatroon		
PSO	Particle Swarm Optimalisatie		
RSS	residuële som van kwadraten		
TG	transitiegedrag		
VGCA	voortschrijdend gemiddelde cellulaire automaten		

Symbool	Uitleg
A	reagens
$[A]^{eq}$	evenwichtsconcentratie A
a	$2k_4Uk_3^{-1}I^{-1}$
В	reagens
$[B]^{eq}$	evenwichtsconcentratie B
b	$k_4 k_5 JV k_3^{-2} I^{-2}$
C	concentratie
$C_{1}, C_{2}$	leerfactor PSO
$c_i$	cel van de tessellatie
$c_{i,j}$	cel van 2D-tessellatie
D	diffusiecoëfficiënt
d	dimensie
$\epsilon_1$	stoichiometrische constante
$\epsilon_2$	$2k_1k_4k_2^{-1}k_3^{-1}$
$\epsilon_3$	$k_5 J k_3^{-1} I^{-1}$
$\epsilon_4$	$2k_4k_5Jk_2^{-1}k_3^{-1}I^{-1}$
E	periode
EM	maximaal aantal evaluaties
$\Phi$	familie van functies die de dynamica van de cellen van de tessellatie stuurt
$\phi_i$	een functie uit de familie van functies $\Phi$
F	flux
f	reactieterm
$\gamma$	mobiliteit
G	excitatiesnelheid
g	reactieterm
gbest	beste functiewaarde van gehele zwerm in PSO
$\eta$	aantal te schatten parameters
H	aantal partikels in PSO
h	partikel in PSO
l	aantal datapunten
Ι	[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
J	[BMA] + [MA]
ĸ	omschalingsfactor
$K_{eq}$	evenwichtsconstante
<i>k</i>	aantal toestanden
$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$	reactieconstante
Λ	transitiefunctie bij homogene CA
$\mathcal{L}$	aftelbaar oneindige tessellatie

Symbool	Uitleg
$\mathcal{L}^*$	compacte deelverzameling van $\mathcal L$
L	eenheid van lengte
l	reactiesnelheidsconstante
lbest	beste functiewaarde in PSO van subset van de zwerm
lokaal	lokaal minimum
M	drempelwaarde voor excitatie
MAX	maximaal aantal iteraties
m	doelfunctie
$\nabla$	verandering per eenheid van plaats
N	omgevingsfunctie van een cel van de tessellatie
$N^*$	vast aantal buren voor een cel van de tessellatie
n	mol
Ω	zoekruimte
$\Omega^*$	deelruimte van de zoekruimte
ω	aantal plaatsen
0	[HOBr]
OGV	ondergrens van verbetering
P	reactieprobabiliteit
$P_C$	P bij model volgens Chopard
$P^*$	reactieprobabiliteit voor PDV-Model 2
$P_{\rm dif}$	diffusieprobabiliteit
$P_{\rm mix}$	mengingsprobabiliteit
$P_N$	P bij CA-Model 1 met von Neumann omgeving
p	probabiliteit
$Q_1, Q_2$	minimaal niveau voor excitatie
$ ho_1, ho_2$	willekeurige variabele uit het interval $[0, 1]$
R	aantal geëxciteerde cellen
r	straal
r	spatiale coördinaat
$\sigma$	reactiesnelheid
S	eindige verzameling van $k$ toestanden
$S_e$	exciteerbare toestanden
$S_g$	geëxciteerde toestanden
$S_h$	herstellende toestanden
$S_{hg}$	toestanden die hoogste excitatieniveau aanduiden
s	outputfunctie die toestand van cel $c_i$ geeft op de t-de tijdstap
$s_0$	functie die initiële toestand toekent aan elke cel van de tessellatie
τ	lineaire grootte van een d-dimensionele hyperkubische tessellatie

Symbool	Uitleg
T	conhoid you tiid
1	
t	tijdstap
$t^*$	transitietijd
tMax	aantal tijdstappen
v	reactiesnelheid
U	[HBrO <sub>2</sub> ]
u	concentratie reagens
V	$[Ce_4^+]$
v	concentratie reagens
$v_c$	willekeurig punt in de zoekruimte
$\mathbf{v}_h$	snelheid van een deeltje $h$ in PSO
$v_n$	nieuw punt in de zoekruimte
W	$[Br^{-}]$
w	$Wk_2k_3^{-1}I^{-1}$
$\mathbf{x}_h$	positie van deeltje $h$ in PSO
$\zeta$	coördinatiegetal
Ζ	aantal cellen in omgeving in hoogste excitatietoestand
ZM	maximaal aantal maal van voorkomen zelfde beste globale oplossing
$\mathbf{z}_{g}$	beste positie van de gehele zwerm in PSO
$\mathbf{z}_h$	beste persoonlijke positie van deeltje $h$ in PSO
$zbest_h$	persoonlijk beste oplossing van deeltje $h$ in PSO

# Inhoudsopgave

1	Inleiding			1
2	Doe	lstelling	gen en overzicht	2
	2.1	Doelst	ellingen	2
	2.2	Overzi	icht	2
3	Mod	lelleren	van scheikundige processen	4
	3.1	Cellula	aire automaten	4
		3.1.1	Situering en definitie	4
		3.1.2	Fenomenologie	9
		3.1.3	Toepassingen	11
		3.1.4	Identificatie van transitiefuncties	11
	3.2	Model	leren van scheikundige processen	12
		3.2.1	Klassieke benadering	12
		3.2.2	Modellen gebaseerd op cellulaire automaten	13
		3.2.3	Type reactie: Chemische, periodieke oscillator	15
	3.3	Optim	alisatietechnieken	19
		3.3.1	Hill-climbing	19
		3.3.2	Genetische algoritmes	20
		3.3.3	Particle Swarm Optimalisatie	20
	3.4	Paralle	el programmeren	22
4	Mod	lellering	g van de Belousov-Zabotinsky reactie	24
	4.1	Softwa	are en hardware	24
	4.2	Cyclis	che CA	24
		4.2.1	Het Greenberg-Hasting model	25
		4.2.2	Het Hodgepodgemodel	26
	4.3	Het Or	regonator model	28
	4.4	Vergel	ijking van het Greenberg-Hasting model en het Oregonator model	31
	4.5	Conclu	usie	34

5	Para	ametrisa	atie van modellen voor chemische reacties	35
	5.1	Experi	mentele data	35
		5.1.1	Proefopzet	36
		5.1.2	Dataverwerking	36
	5.2	Het asy	ynchroon CA model	37
	5.3	Het blo	ok CA model	41
		5.3.1	Het model	41
		5.3.2	Vergelijking van het CA model met asynchrone aanpassing en het blok CA model	43
		5.3.3	Parametrisatie: het principe	43
		5.3.4	Parametrisatie van het blok CA model	44
	5.4	Het CA	A model volgens Chopard	51
		5.4.1	Het model	51
		5.4.2	Vergelijking van het CA model met asynchrone aanpassing en het CA mo- del volgens Chopard	53
	5.5	De con	tinue modellen	54
		5.5.1	Continu model op basis van de klassieke reactiesnelheidsvergelijking	56
		5.5.2	Partiële differentiaalvergelijking op basis van CA model	56
		5.5.3	Parametrisatie van de continue modellen	59
	5.6	Relatie	tussen fysische tijd en een discrete tijdstap	62
	5.7	Conclu	isies	65
6	Vooi	rtschrij	dend gemiddelde cellulaire automaten	67
	6.1	Diffusi	e van zout in water	67
		6.1.1	Proefopzet	67
		6.1.2	Dataverwerking	68
	6.2	Diffusi	e van inkt in water	69
		6.2.1	Proefopzet	69
		6.2.2	Dataverwerking	70
	6.3	Het CC	CA model	72
		6.3.1	Diffusie van zout	72
		6.3.2	Diffusie van inkt	73
	6.4	Relatie	e tussen tijd en tijdstap: diffusie van zout in water	74
	6.5	Relatie	e tussen tijd en tijdstap: diffusie van inkt in water	76
	6.6	Conclu	sie	77

7	Alge	mene conclusies en verder werk	79
	7.1	Algemene conclusies	79
	7.2	Verder werk	80

# Lijst van figuren

3.1	Regelmatige tessellaties in 2D	6
3.2	Onregelmatige tessellatie en grafenvoorstelling	6
3.3	Ordening van de cellen van een CA in 1D	7
3.4	Ordening van de cellen van een CA in 2D	8
3.5	Omgevingen bij een vierkante tessellatie in 2D	8
3.6	De vier CA-klassen	10
3.7	Aantal molecules A en B in functie van het aantal tijdstappen	15
3.8	Oscillatiecyclus van de BZ-reactie	16
3.9	Werking van een parallel ontwerp	22
4.1	Resultaat van een modelsimulatie met het GH model	25
4.2	Verschillende soorten patronen ontwikkeld voor een Moore omgeving $(r = 2)$ bij simulaties met het GH model	27
4.3	Resultaat van een simulatie met het Hodgepodgemodel	29
4.4	Omzetting van de continue ruimte tot een hyperkubisch rooster	29
4.5	Concentratie cerium en aantal deeltjes cerium in functie van de tijdstappen voor simulatie met het Oregonator model	32
4.6	Gesimuleerd aantal geëxciteerde molecules met het GH model in een centraal gelegen blok van $6 \times 6$ cellen	33
5.1	Benodigdheden voor de meting van de gewichtsafname bij reactie van CaCO <sub>3</sub> en HCl	37
5.2	Cumulatieve massa $CO_2$ gevormd bij reactie van $CaCO_3$ en HCl in functie van de tijd	38
5.3	Diffusie in een Moore omgeving voor het CA model met asynchrone aanpassing	38
5.4	Reacties die kunnen plaatsvinden bij een bepaalde reactieprobabiliteit $P$ in een Moore omgeving voor het model met asynchrone aanpassing	39
5.5	Gesimuleerd resterend aantal HCl molecules in elke tijdstap voor het model met asynchrone aanpassing	40

5.6	Gesimuleerd resterend aantal HCl molecules in elke tijdstap voor het model met asynchrone aanpassing voor verschillende omgevingen	42
5.7	Aanduiding van de cellen $c_{i,j}$ van de tessellatie die in elke tijdstap met een proba- biliteit $P$ een reactiestatus 1 krijgen	42
5.8	Verschuivingen bij het blok CA model	42
5.9	Toestanden van de cellen in een tessellatie voor simulaties op verschillende tijd- stappen met het blok CA model	43
5.10	Vergelijking van een simulatie met het CA model met asynchrone aanpassing en blok CA model	44
5.11	Cumulatief absoluut verschil in gesimuleerde gevormde massa $CO_2$	46
5.12	Parametrisatie van blok CA model aan de hand van gesimuleerde data zonder ruis .	47
5.13	Gesimuleerde data met het blok CA model met en zonder ruis	49
5.14	Parametrisatie van blok CA model aan de hand van gesimuleerde data met ruis	49
5.15	Gesimuleerde gevormde hoeveelheid $CO_2$ met CA Model 2 na parametrisatie	50
5.16	Gesimuleerde gevormde hoeveelheid $CO_2$ met CA Model 2 na parametrisatie met andere relatie tijd - tijdstap	50
5.17	Gesimuleerde gevormde hoeveelheid CO <sub>2</sub> met 3D-variant van CA Model 2 na parametrisatie	52
5.18	Verschuivingen bij het CA model volgens Chopard	52
5.19	Gesimuleerde gevormde massa $CO_2$ voor model met asynchrone aanpassing en model volgens Chopard met $P_C = P_N = 0.1$	55
5.20	Gesimuleerde gevormde massa $CO_2$ voor model met asynchrone aanpassing en model volgens Chopard met $P_C = 0.125$ en $P_N = 0.1 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	55
5.21	Gesimuleerde gevormde massa $CO_2$ voor CA Model 1 en CA Model 3 met $P_C = 0.1$ en $P_N = 0.00833$	56
5.22	Experimentele data en simulatie met PDV Model 1	60
5.23	Fasevlak voor reactiegedeelte van (5.15)	61
5.24	Experimentele data en simulatie met PDV Model 2	61
5.25	Experimentele data en simulaties met CA Model 2, PDV Model 1 en PDV Model 2	62
5.26	Lineaire relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap	65
5.27	Exponentiële relatie (3 parameters) tussen fysische tijd en een discrete tijdstap	66
5.28	Exponentiële relatie (2 parameters) tussen fysische tijd en een discrete tijdstap	66
6.1	Opstelling voor de weerstandsmetingen	68
6.2	Diffusiemetingen op 0.15 m van het membraan uitgedrukt in geleidbaarheid in functie van tijd	69

6.3	Diffusiemetingen uitgedrukt in concentratie in functie van de tijd	69
6.4	Opstelling voor de metingen van de straal van de inkt	70
6.5	Diffusie van Chinese inkt in gedistilleerd water	71
6.6	Aangroei van de straal van de inktwolk in functie van de tijd	71
6.7	Toestand van cellen in een vierkante tessellatie en relatieve zoutconcentratie in functie van tijdstappen voor simulatie met het VGCA model	74
6.8	Gesimuleerde diffusie van de inktdruppel op verschillende tijdstappen	74
6.9	Herschaalde modeldata voor simulatie met het VGCA model	75
6.10	Relatie tijd - tijdstap voor diffusie van zout	76
6.11	Herschaalde groei van de straal van de gesimuleerde inktwolk in functie van de	
	tijdstap	76
6.12	Relatie tijd - tijdstap voor diffusie van inkt	77

# Lijst van tabellen

3.1	Regeltabel van regel 30	9
3.2	Spatio-temporele modelvormen	10
4.1	Spatio-temporele dynamiek van simulaties met het GH model voor een Moore omgeving $(r = 1)$	26
4.2	Spatio-temporele dynamiek van simulaties met het GH model voor een Moore omgeving $(r = 2)$	27
4.3	Parameterwaarden voor simulatie met het Oregonator model	32
4.4	Piekhoogte en periode van simulaties met het Oregonator model en GH model	34
5.1	Parameterwaarden voor parametrisatie van het blok CA model aan gesimuleerde data zonder ruis met PSO	47
5.2	Parameterwaarden voor parametrisatie van CA Model 1 met de gesimuleerde data bekomen met CA Model 3	54
5.3	Coëfficiënten in stelsel (5.14) en analoge stelsels afgeleid gebruikmakend van de Moore omgeving voor de vierkante en hexagonale tessellatie	58
5.4	Parameterwaarden voor parametrisatie van PDV Model 1	59
5.5	$P_{\text{dif}}, P, \gamma$ en $\kappa$ voor verschillende tessellatiegroottes	63
5.6	Best passende relatie aan gesimuleerde data met CA Model 2	64

# Inleiding

Chemie is de studie van stoffen, van moleculen tot levende cellen. Chemie is een zeer abstract begrip, maar toch komen we er allemaal mee in aaraking in ons dagelijks leven: wat je eet en drinkt, wat je draagt, wat je op je huid smeert, de medicijnen die je neemt, de mobiele telefoon waarmee je belt, de energie die nodig is in huis en voor vervoer en nog zoveel meer. Het mag dan ook niet verbazen dat de verwerving van inzichten in chemische en biochemische stoffen en processen een groot onderzoeksdomein vormt. Chemische processen zijn spatio-temporele processen dewelke in het verleden veelal door middel van (partiële) differentiaalvergelijkingen ((P)DV) beschreven werden. Dit valt te verklaren doordat PDV voorzien in een rigoreuze wiskundige formulering van macroscopische wetmatigheden, die toch resulteert in relatief eenvoudige vergelijkingen. Toch bezitten PDV een aantal nadelen zoals de vele vereenvoudigen en benaderingen die gehanteerd dienen te worden. Daarom wordt de modellering van chemische, spatio-temporele processen benaderd vanuit een andere hoek in deze scriptie, namelijk met behulp van cellulaire automaten (CA).

Cellulaire automaten zijn een wiskundig formalisme waarbij het tijds-, ruimte- en toestandsdomein discreet zijn en waarbij, uitgaande van (een set van) relatief eenvoudige regels, complexe gedragingen ontwikkeld kunnen worden. Op deze manier kunnen CA een hulpmiddel zijn bij de modellering van de, tevens complexe, chemische processen. De interesse voor cellulaire automaten neemt toe en hun mogelijkheden worden steeds verder verkend. Wel zijn er nog steeds onopgeloste vragen, alsook een aantal beperkingen bij het gebruik ervan. Daarom werden in deze scriptie modellen, gebaseerd op cellulaire automaten, opgesteld voor de validatie en de parametrisatie van diffusieprocessen, een chemische oscillator en een reactie met tweede orde reactiekinetiek. Gaandeweg werden hierbij de mogelijkheden van cellulaire automaten in de chemie onderzocht en werd naar oplossingen gezocht voor de beperkingen/problemen die opdoken bij het modelleren van deze chemische processen aan de hand van cellulaire automaten.

2

## Doelstellingen en overzicht

### 2.1 Doelstellingen

Het hoofddoel van deze scriptie is het verkrijgen van inzicht in de mogelijkheden en de beperkingen van CA en leren hun mogelijkheden optimaal te benutten en met hun beperkingen om te gaan. Hiertoe werden verschillende soorten CA-gebaseerde modellen geïmplementeerd en bestudeerd. De verkregen inzichten werden vervolgens aangewend om verschillende chemische, spatio-temporele processen te modelleren en aldus een alternatief te bieden voor omvangrijke laboratoriumexperimenten.

Verder werd ook aandacht besteed aan het oplossen van het inverse probleem en de daarmee gepaard gaande modelidentificatie. Hierbij werd op basis van data, verzameld via experimenten in het laboratorium, een model geparametriseerd met behulp van heuristische optimalisatietechnieken. Er werd dan gezocht naar de waarde van één of meerdere sleutelparameters van het model om de gesimuleerde data zo goed mogelijk te laten aansluiten aan de geobserveerde meetreeks.

## 2.2 Overzicht

In deze scriptie wordt getracht spatio-temporele processen te modelleren met behulp van CA. Meer uitleg omtrent zowel CA als de spatio-temporele processen die bestudeerd werden, kan gevonden worden in Hoofdstuk 3. Voor het verder verloop van deze scriptie wordt afgeweken van de vooropgestelde indeling van de masterproef voor de afstudeerrichting chemie en bioprocestechnologie. Er werd geopteerd om materiaal en methoden en resultaten niet afzonderlijk te bespreken maar simultaan voor elk van de spatio-temporele processen, elk in een afzonderlijk hoofdstuk, aangezien dit ook de manier is waarop de verschillende processen benaderd werden in functie van deze scriptie. Elk hoofdstuk is steeds op dezelfde manier gestructureerd. Eerst wordt (indien van toepassing) de proefopstelling besproken, nodig om de meetgegevens te verzamelen alsook de verwerking van deze data tot een werkbare vorm. Vervolgens wordt dieper ingegaan op het CA-gebaseerde model. Hierbij wordt telkens uitleg gegeven bij de achtergrond van het model, de specifieke eigenschappen van het model en de modelvoorwaarden waaraan voldaan moet worden. Elk hoofdstuk eindigt tenslotte met een weergave en analyse van de resultaten. In Hoofdstuk 4 staat de modellering van de Belousov-Zabotinsky reactie, een typevoorbeeld van een chemische oscillator, centraal. De reactie van calciumcarbonaat met waterstofchloride en de modellering ervan, die zowel met CA-gebaseerde als PDV-gebaseerde modellen wordt benaderd, vormen het onderwerp van Hoofdstuk 5. In Hoofdstuk 6 wordt dieper ingegaan op de modellering van twee verschillende diffusieprocessen, namelijk de diffusie van Chinese inkt en van natriumchloride in gedistilleerd water. Tot slot worden in Hoofdstuk 7 de belangrijkste resultaten samengevat, hetgeen toelaat de vooropgestelde doelstellingen in te vullen en een aantal algemene conclusies te formuleren. In dit laatste hoofdstuk wordt tevens vooruitgekeken naar toekomstig werk dat kan verricht worden, uitgaande van de resultaten en conclusies van deze scriptie.

3

## Spatio-temporele modellering van scheikundige processen

Tot op heden werden voor de beschrijving van spatio-temporele processen veelal (partiële) differentiaalvergelijkingen ((P)DV) aangewend. Dit valt te verklaren door hun rigoreuze wiskundige formulering van macroscopische wetmatigheden, die toch resulteert in relatief eenvoudige vergelijkingen [1]. Dit is ook het geval voor scheikundige processen, een vorm van spatio-temporele processen. Bij het gebruik van PDV dienen echter vaak vereenvoudigende veronderstellingen gemaakt te worden en dienen bovendien numerieke technieken aangewend te worden voor de benadering van begin-/randwaardeproblemen beschreven aan de hand van PDV. Gelet op deze tekortkomingen zal in deze scriptie de inzetbaarheid van cellulaire automaten (CA) voor het beschrijven van scheikundige processen nagegaan worden.

In dit hoofdstuk zullen de voornaamste concepten waarvan in deze scriptie gebruik gemaakt worden, duidelijk uiteengezet worden. Vooreerst worden alle facetten van de modelvorm die het onderwerp vormt van deze scriptie, namelijk CA, in detail besproken, waarna de toepasbaarheid voor het beschrijven van scheikundige processen aan bod komt.

## 3.1 Cellulaire automaten

### 3.1.1 Situering en definitie

Cellulaire automaten (CA) duiken voor het eerst op in de literatuur in de eerste helft van de 20ste eeuw, onder de naam 'cellular spaces' [2]. Dit vroege werk vormt de basis voor het onderzoek in dit domein, maar voor een echte doorbraak van CA binnen de academische wereld was het wachten tot de publicatie van Conway's *Game of Life* begin jaren '70 [3] en Wolframs's pionierswerk [4]. Een CA is een wiskundige modelvorm waarbij zowel het tijds-, ruimte- als toestandsdomein discreet zijn en waarbinnen de dynamica van een ruimtelijke entiteit mede bepaald wordt door naburige entiteiten [5, 6].

Meer formeel wordt een CA gedefinieerd in deze scriptie volgens Definitie 1 [7].

**Definitie 1.** (*Cellulaire automaat*) *Een CA is gedefinieerd als*  $C = \langle \mathcal{L}, S, s, s_0, N, \Phi \rangle$ , *waarbij* 

- $\mathcal{L}$  een aftelbaar, oneindige tessellatie is van een d-dimensionele Euclidische ruimte  $\mathbb{R}^d$ , bestaande uit cellen  $c_i$ ,  $i \in \mathbb{N}$ .
- *S* een eindige verzameling is van k toestanden, meestal  $S \subset \mathbb{N}$ .
- s: L × N→ S de outputfunctie is die de toestand van cel c<sub>i</sub> levert op de t-de, discrete tijdstap,
   i.e. s(c<sub>i</sub>, t).
- $s_0: \mathcal{L} \to S$  aan iedere cel  $c_i \in \mathcal{L}$  een initiële toestand toekent, i.e.  $s(c_i, 0) = s_0(c_i)$ .
- $N: \mathcal{L} \to \bigcup_{p=0}^{\infty} \mathcal{L}^p$  een cel  $c_i$  afbeeldt op een eindige sequentie  $N(c_i) = (c_{i_j})_{j=1}^{|N(c_i)|}$ , bestaande uit  $|N(c_i)|$  cellen  $c_{i_j}$ , ook gekend als de omgeving van  $c_i$ .
- $\Phi = (\phi_i)_{i \in \mathbb{N}}$  een familie van functies is

$$\phi_i \colon S^{|N(c_i)|} \to S,$$

*die de dynamica stuurt van*  $c_i$ ,

$$s(c_i, t+1) = \phi_i \left( \tilde{s} \left( N(c_i), t \right) \right),$$

waarbij 
$$\tilde{s}(N(c_i), t) = \left(s(c_{i_j}, t)\right)_{j=1}^{|N(c_i)|}$$

In de volgende alinea's zal op elk van de in de definitie vermelde onderdelen dieper ingegaan worden.

**Tessellatie** Een tessellatie is een verzameling van ruimtelijke figuren die de ruimte opvult zonder overlap of gaten. Meestal wordt gebruik gemaakt van een één-, twee- of driedimensionaal raster van cellen. Algemeen wordt gesproken van een regelmatige tessellatie indien alle  $c_i$  in  $\mathcal{L}$ steeds hetzelfde aantal buren hebben [8], zodat voor alle  $c_i \in \mathcal{L}$  geldt dat  $N(c_i) = N^*(c_i)$ . Onder de regelmatige tessellaties is de regelmatige tessellatie die opgebouwd is uit vierkanten (Figuur 3.1(a)), de meest voorkomende [9]. De fundamentele reden hiervoor is de eenvoudige computerimplementatie. Echter, voor de modellering van een aantal fysische processen, zoals infiltratie, vertoont de vierkante tessellatie toch belangrijke beperkingen, waarvan de belangrijkste is dat er (afhankelijk van de beschouwde  $N(c_i)$ ) aangenomen wordt dat cellen  $c_i$  uit  $N(c_{i,j})$  die enkel een hoekpunt delen met de centrale cel evenveel invloed uitoefenen als de cellen die een zijde gemeenschappelijk hebben met de centrale cel. Regelmatige tessellaties opgebouwd uit driehoeken of zeshoeken, zoals geïllustreerd in Figuur 3.1(b) en Figuur 3.1(c), worden gebruikt om aan dit probleem te verhelpen [8].

Ondanks de invoering van regelmatige tessellaties, opgebouwd uit drie- en zeshoeken en het veelvuldige gebruik van regelmatige tessellaties, zijn er toch bepaalde effecten die niet onthuld kunnen worden met een regelmatige tessellatie. Pijnpunten zijn onder andere het vaste aantal buren [8] en het gebrek aan isotropie [10] in de simulatieresultaten bekomen met CA modellen. Om hieraan tegemoet te komen, kunnen onregelmatige tessellaties beschouwd worden (Figuur 3.2(a)), een



Figuur 3.1: Regelmatige tessellaties in 2D opgebouwd uit: (a) vierkanten, (b) driehoeken en (c) zeshoeken

ontwikkeling die in belangrijke mate gedreven wordt vanuit de toepassingen. Het belangrijkste kenmerk van deze tessellaties is dat de cellen een verschillend aantal buren kunnen bezitten [8]. Bovendien omvat het de regelmatige tessellaties. Onregelmatige tessellaties kunnen, net als regelmatige tessellaties, voorgesteld worden op een vierkant rooster, maar dan met een verschillende omgeving voor elke cel [10]. Een tessellatie opgebouwd uit onregelmatige cellen kan makkelijk gecreëerd worden, maar is veel minder efficiënt om berekeningen mee uit te voeren [8, 10]. Hieraan kan soms verholpen worden door een grafenvoorstelling (Figuur 3.2(b)) te gebruiken [11]. Dit krachtig en elegant formalisme voorziet zowel in een zekere structuur waarbinnen CA gedefinieerd kunnen worden, evenals in een beschrijving van interacties tussen buren.

Rand- en beginvoorwaarden Vanuit praktisch oogpunt bemoeilijkt  $\mathcal{L}$ 's oneindigheid computersimulaties, waarbinnen slechts een eindig aantal  $c_i$  beschouwd kan worden. Bovendien vinden de toepassingen van CA in de biologische wetenschappen ook niet plaats in een oneindige ruimte. Bijgevolg wordt er in computersimulaties gebruik gemaakt van een eindige tessellatie van een compacte deelverzameling  $\mathbb{R}^d$ , aangeduid als  $\mathcal{L}^*$  die  $|\mathcal{L}^*|$  cellen bevat.  $\mathcal{L}^*$ 's eindigheid maakt randvoorwaarden, die het lot beschrijven van een cel die zich aan de rand van de tessellatie bevindt, onontbeerlijk wanneer CA gedefinieerd worden. Figuur 3.3 geeft een ordening van deze  $|\mathcal{L}^*|$  cellen weer in 1D, waaraan twee imaginaire cellen  $c_0$  en  $c_{|\mathcal{L}^*|+1}$  worden toegevoegd, respectievelijk aan het begin en aan het einde, om de implementatie van de randvoorwaarden mogelijk te maken. Drie belangrijke soorten randvoorwaarden worden onderscheiden, die voor een vierkante tessellatie als volgt kunnen weergegeven worden [9]:



**Figuur 3.2:** (a) Onregelmatige tessellatie van een compacte deelverzameling van  $\mathbb{R}^2$  en de bijhorende (b) grafenvoorstelling



**Figuur 3.3:** Ordening van de cellen van een CA in 1D met inclusie van twee imaginaire cellen  $c_0$  en  ${}^{C|\mathcal{L}^*|+1}$ 

- Absorberend:  $s(c_0, t) = 0$  en  $s(c_{|\mathcal{L}^*|+1}, t) = 0, \forall t$ .
- *Reflecterend*:  $s(c_0, t) = s(c_1, t)$  en  $s(c_{|\mathcal{L}^*|+1}, t) = s(c_{|\mathcal{L}^*|}, t), \forall t$ .
- *Periodiek*: Hier worden de overstaande randen met elkaar verbonden, met vorming van een torus in een driedimensionele ruimte. Dit is de meest gebruikte randvoorwaarde doordat voor elke cel c<sub>i</sub> dezelfde N(c<sub>i</sub>) gehanteerd kan worden: s(c<sub>0</sub>, t) = s(c<sub>|L\*|</sub>, t) en s(c<sub>|L\*|+1</sub>, t) = s(c<sub>1</sub>, t), ∀ t.

Verder wordt ook de ordening van een 2D CA voorgesteld in Figuur 3.4, aangezien deze van belang zal zijn voor de rest van de scriptie. Hierbij geldt dat voor een vierkante tessellatie  $i^* = j^* = \sqrt{|\mathcal{L}^*|}$ .

Discrete toestanden Elke cel kan slechts in één van *k* toestanden verkeren in het geval van CA, terwijl bij continue CA (CCA) het aantal toestanden oneindig beschouwd wordt [12]. Technisch gezien is een uniforme distributie van de verschillende discrete toestanden (al dan niet volgens een bepaalde wegingsfactor) de meest eenvoudige beginvoorwaarde. Ze is tevens de populairste in de literatuur, maar kan in de werkelijkheid enkel bereikt worden in laboratoriumexperimenten [9].

**Omgeving** Talrijke functies  $N(c_i)$  voor het vastleggen van de omgeving kunnen gedefinieerd worden, waarbij de von Neumann (Figuur 3.5(a)) en de Moore (Figuur 3.5(b)) omgeving de meest populaire zijn [4, 11]. Deze bevatten respectievelijk vijf en negen buurcellen. Dit betekent dat een von Neumann omgeving enkel die cellen als buur beschouwt die een zijde gemeenschappelijk hebben met de centrale cel, terwijl de Moore omgeving ook deze die een hoekpunt delen met de centrale cel omvat.

**Transitiefunctie** De functie  $\phi_i$  bepaalt de toestand waarin een cel zich bevindt op tijdstip t + 1aan de hand van de huidige toestand  $s(c_i, t)$  en de toestanden van de cellen in de omgeving  $N(c_i)$ van de cel  $c_i$ . Indien een 1D CA gedefinieerd wordt als een lineaire aaneenschakeling van cellen,  $|\mathcal{L}^*|$  in totaal (zie Figuur 3.3), kan de omgeving van een cel  $c_i$  als volgt beschreven worden:  $N(c_i) =$  $(c_{i-1}, c_i, c_{i+1})$ . Aangezien één cel langs de linkerzijde en één langs de rechterzijde van de centrale cel beschouwd worden, wordt gesproken van een omgeving met straal r gelijk aan één. Algemeen bevat de omgeving van een 1D CA dus 2r + 1 cellen hetgeen aanleiding geeft tot  $k^{k^{2r} + 1}$  mogelijke regels. Bij een 1D CA met r = 1 en  $k = 2 \left(S = \{0, 1\}\right)$ , bestaan er bijgevolg 256 verschillende  $\phi_i$ , ook regels genoemd, die elk benoemd kunnen worden met een nummer. Dit nummer wordt



Figuur 3.4: Ordening van de cellen van een CA in 2D



**Figuur 3.5:** Omgevingen bij een vierkante tessellatie in 2D: (a) von Neumann omgeving en (b) Moore omgeving

bekomen door de regels voor te stellen in een tabel en vervolgens via een binair telsysteem dit nummer te berekenen. De regeltabel van regel 30 wordt weergegeven in Tabel 3.1.

Hieruit kan het regelnummer als volgt afgeleid worden:

$$\phi_i (0,0,0) \times 2^0 + \phi_i (0,0,1) \times 2^1 + \phi_i (0,1,0) \times 2^2 + \phi_i (0,1,1) \times 2^3 + \phi_i (1,0,0) \times 2^4 + \phi_i (1,0,1) \times 2^5 + \phi_i (1,1,0) \times 2^6 + \phi_i (1,1,1) \times 2^7 = 30$$
(3.1)

Verder wordt ook opgemerkt dat niet elke cel  $c_i$  noodzakelijk een eigen transitiefunctie  $\phi_i$  heeft. Zo kan het zijn dat er slechts één transitiefunctie  $\Lambda$  is, die de dynamica van alle cellen van de tessellatie stuurt. Dergelijke CA worden homogeen genoemd [14]. Tenslotte wordt er ook geduid op het verschil tussen een synchrone en een asynchrone aanpassing van de toestand van de cellen  $c_i$  volgens  $\phi_i$ . Beide houden in dat de toestand van elke cel van de beschouwde tessellatie  $\mathcal{L}$  (of  $\mathcal{L}^*$ ) aangepast wordt in elke tijdstap, maar bij een synchrone aanpassing gebeurt dit voor alle cellen op hetzelfde moment, terwijl bij een asynchrone aanpassing elke cel apart geëvalueerd wordt [14].

#### 3.1.2 Fenomenologie

Er bestaat een enorme verscheidenheid aan spatio-temporele patronen die CA kunnen ontwikkelen, maar er wordt aangenomen dat deze kwalitatief onderverdeeld kunnen worden in vier gedragsklassen [4, 15]. Een eerste groep omvat CA die evolueren naar een homogene toestand (Figuur 3.6(a)) of wiskundig uitgedrukt:

$$s(\cdot, t) = \mathbf{0} \lor \mathbf{1}, \forall t > t^*,$$

waarbij  $t^*$  de transitietijd voorstelt die nodig is om deze homogene toestand te bereiken. CA die gescheiden eenvoudige of periodiek optredende structuren ontwikkelen, worden ondergebracht in een tweede groep (Figuur 3.6(b)). Groep drie herbergt de CA die naar een chaotische toestand evolueren (Figuur 3.6(c)), terwijl CA die lokale, complexe doch interagerende structuren ontwikkelen

$s(c_{i-1},t)$	$s(c_i, t)$	$s(c_{i+1},t)$	$s(c_i, t+1)$
1	1	1	0
1	1	0	0
1	0	1	0
1	0	0	1
0	1	1	1
0	1	0	1
0	0	1	1
0	0	0	0

Tabel 3.1: Regeltabel van regel 30 [13]



**Figuur 3.6:** CA die vanuit willekeurige begincondities evolueren naar een (a) homogene toestand (regel 249), (b) eenvoudige of periodiek optredende structuren (regel 4), (c) chaotische toestand (regel 126) en (d) complexe, interagerende structuren (regel 110)

die aanwezig blijven gedurende de gehele ontwikkeling van de CA in een vierde en laatste groep gebundeld worden (Figuur 3.6(d)).

Naast deze subjectieve classificaties, kunnen CA ook kwantitatief bestudeerd worden met behulp van Lyapunov exponenten [16, 17], die voor CA het eerst door Wolfram geïntroduceerd werden [18]. Het doel was om een karakteristieke hoeveelheid instabiliteit in de dynamica van CA te vinden, analoog aan de Lyapunov exponenten die de instabiliteit meten van continue dynamische systemen bij perturbatie van de initiële condities. Systemen die negatieve Lyapunov exponenten bezitten, worden asymptotisch stabiel genoemd. Hoe kleiner een negative exponent, hoe stabieler het systeem daar de fasebanen in de faseruimte sneller naar mekaar toe bewegen. Een Lyapunov exponent gelijk aan nul wijst op een systeem dat zich in een soort steady state toestand bevindt, terwijl systemen met een positieve exponent onstabiel zijn.

Uiteraard zijn CA niet het enige wiskundige formalisme voor het beschrijven van spatio-temporele processen. Afhankelijk van het discreet of continu zijn van het tijd-, ruimte- en toestandsdomein, kunnen acht verschillende spatio-temporele modelvormen onderscheiden worden (Tabel 3.2) [9].

Ondanks het potentieel dat CA bieden, zijn er vele wetenschappers die CA verwerpen, omdat ze het werkkader te eenvoudig vinden. CA zijn namelijk intrinsiek simpel, maar desondanks ruim qua toepassingsmogelijkheden. Toch zijn er een aantal beperkingen die hun mogelijkheid om de echte, complexe wereld te modelleren, beperken [36].

Toestand	Ruimte	Tijd	Naam	Toepassingen
continu	discreet	discreet	coupled map lattice	[19, 20, 21]
continu	discreet	continu	reaction-dispersal network	[22]
continu	continu	discreet	reaction-dispersal network	[22]
continu	continu	continu	partial differential equations	[23, 24, 25]
discreet	continu	discreet	neighborhood models	[9, 26]
discreet	continu	continu	spatial point processes	[27, 28, 29]
discreet	discreet	discreet	cellular automata	[30, 31, 32, 33]
discreet	discreet	continu	interacting particle system	[34, 35]

 Tabel 3.2: Spatio-temporele modelvormen [9]

#### 3.1.3 Toepassingen

CA worden aangewend voor talrijke toepassingen in verschillende domeinen gaande van verkeer [30, 37], over economie [38] en politiek [39, 40] tot de toegepaste biologische wetenschappen [31, 33, 41, 42, 43, 44, 45]. De groeiende interesse voor CA is voornamelijk te danken aan de toepassingsmogelijkheden binnen de natuurwetenschappen [32]. Hydro- en thermodynamische processen kunnen beschreven worden met behulp van CA modellen die door middel van macroscopische wetmatigheden het gedrag van een systeem proberen na te bootsen [12]. Zo kan aangetoond worden dat bepaalde CA-gebaseerde modellen een benadering geven van de Navier-Stokes vergelijkingen [46]. Naast het beschrijven van complexe vloeistofstromingen, kunnen CA tevens aangewend worden voor het beschrijven van complexe warmteoverdrachtsfenomen, zoals warmteconductie [12].

Verder worden CA ook gebruikt in de microbiologie [31, 41]. Naast het modelleren van celgroei en het aanreiken van een mathematische benadering die het mogelijk maakt de plasmidetransfer te beschrijven, worden CA in de microbiologie aangewend voor het modelleren van biofilms. Biofilms zijn complexe ruimtelijke structuren die gebouwd worden door micro-organismen en opgebouwd zijn uit de micro-organismen zelf die ingebed zijn in een extra-polymerische substantiematrix. Deze laatste staat in voor de vasthechting van de biofilm aan het substraat en voor de bescherming van de micro-organismen in de biofilm. De eerste modellen lieten nutriëntdiffusie toe en linkten celgroei aan nutriëntconsumptie, maar onderhoud en afsterving werden niet in rekening gebracht [41]. Een recenter, hybride model, waarbij celgroei beschreven werd aan de hand van CA en diffusie door middel van PDV, hield wel rekening met meeste van eerder aangehaalde tekortkomingen [31]. Daarom wordt verwacht dat, ondanks enkele tekortkomingen, deze hybride modellen een uitstekend hulpmiddel kunnen zijn bij de studie van biofilmdynamiek. CA vinden ook steeds meer ingang binnen de medische wereld en dit zowel voor het modelleren van het immuunsysteem [42, 43] als van tumorgroei [33, 44, 45].

Ook voor de beschrijving van ruimtelijke diffusieprocessen worden CA modellen gebruikt [47, 48, 49, 50]. Deze processen worden gekarakteriseerd door een hoge graad van complexiteit wat ervoor zorgt dat de ontwikkeling van adequate modellen niet vanzelfsprekend is. Voorbeelden van dergelijke, alomtegenwoordige fenomenen zijn bosbranden, infectieziekten en insectenplagen. Verder kunnen de toepassingsmogelijkheden van CA binnen de hydrologie [51, 52, 53] en binnen de geografie ter simulatie van landdynamiek [54, 55] vermeld worden. Bij deze laatste kunnen CA modellen gebruikt worden als beslissingsondersteunend hulpmiddel ter voorkoming of behandeling van milieuproblemen zoals bodemverontreiniging, het broeikaseffect, bodemerosie, verlies aan biodiversiteit en schadelijke emissies.

#### 3.1.4 Identificatie van transitiefuncties

Net als bij de PDV-gebaseerde modellen kunnen, voor wat betreft CA-gebaseerde modellen, twee soorten problemen onderscheiden worden: het voorwaartse en het inverse probleem [32]. Het voorwaartse probleem is het meest eenvoudige en laat toe een CA te simuleren gegeven een bepaalde transitiefunctie  $\phi_i$ . Het voorwaartse probleem is geschikt om gedragingen te bestuderen die te berekenen zijn op basis van een tabel met transitiefuncties en het gedrag van de regel te karakteriseren bij herhaling vanuit een verzameling begincondities [32]. Vanuit experimenteel perspectief draagt het voorwaartse probleem bij tot het ontwerp van goede simulaties die adequaat het bestudeerde gedrag weergeven. Daarnaast zorgt de studie van het voorwaartse probleem voor een beter begrip van de bestudeerde processen evenals een goedkoop alternatief voor laboratoriumexperimenten.

Het inverse probleem probeert aan de hand van een beschrijving van de geobserveerde data, een (set van) transitiefunctie(s) te vinden die leiden tot deze data. Analoog aan de theoretische ontwikkelingen voor continue modellen wint ook het oplossen van inverse problemen voor CA modellen steeds meer aan belang [32]. Het uiteindelijk doel is om een verzameling van transitiefuncties te vinden die een kwantitatieve reproductie geeft van de observaties van een fysisch systeem zonder *a priori* kennis. Vaak stelt zich het probleem dat volledig inzicht in de onderliggende mechanismes niet voorhanden is. In dit geval moet gebruik gemaakt worden van de informatie die wel beschikbaar is om de verzamelingen van transitiefuncties die onderzocht dienen te worden in te perken en de overblijvende set van CA op een efficiënte manier te doorzoeken. In overeenstemming met PDV- en DV-gebaseerde modellen kunnen optimalisatietechnieken ook hier een uitkomst bieden (zie Sectie 3.3).

### 3.2 Modelleren van scheikundige processen

#### 3.2.1 Klassieke benadering

Fick's wetten Diffusie treedt op als een respons op een concentratiegradiënt, uitgedrukt als de verandering in concentratie per verandering van positie:  $\nabla C [n^1 L^{-4}]$ . De wet voor de beweging of flux  $F [n^1 L^{-2} T^{-1}]$  wordt gegeven door de eerste diffusiewet van Fick:

$$F = -D \nabla C, \tag{3.2}$$

waarbij  $D[L^2T^{-1}]$  de diffusiviteit voorstelt.

Beschouw vervolgens diffusie aan de voor- en achterkant van een volume. De tweede diffusiewet beschrijft de snelheid waarmee accumulatie of uitputting optreedt in dit volume. Deze snelheid is evenredig met de richtingscoëfficiënt van de raaklijn aan de concentratiegradiënt. De plaatselijke accumulatie (uitputting) wordt gegeven door de tweede diffusiewet van Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \,\nabla^2 C. \tag{3.3}$$

Reactie-diffusievergelijkingen Vele chemische systemen, waaronder exciteerbare media, kunnen beschreven worden door een stelsel PDV [56, 57]. Een belangrijk stelsel van PDV zijn de reactie-diffusievergelijkingen:

$$\begin{cases} \frac{du}{dt} = f(u, v, t) + D_u \nabla^2 u, \\ \frac{dv}{dt} = g(u, v, t) + D_v \nabla^2 v, \end{cases}$$
(3.4)

waarbij u(x, y, t) en v(x, y, t) toestandsvariabelen zijn die overeenstemmen met de concentraties van twee reagentia.  $D_u$  en  $D_v$  zijn de diffusiecoëfficiënten van de respectievelijke reagentia, waarbij  $D_u \neq 0$  en  $D_v$  gelijk kan zijn aan nul. Hierbij wordt vermeld dat D enkel buiten de Laplaciaan gebracht kan worden, indien D onafhankelijk van de positie is en bijgevolg is stelsel (3.4) slechts geldig voor homogene media waarbij  $D_u$  en  $D_v$  geen functie zijn van x en y. De functies f(u, v, t)en g(u, v, t) zijn reactietermen die de interactie tussen u en v beschrijven. De functie g(u, v, t)kan een monotone (al dan niet lineaire) functie zijn, terwijl de functie f(u, v, t) een niet-lineaire functie moet zijn met een sigmoïdale vorm [56].

#### 3.2.2 Modellen gebaseerd op cellulaire automaten

Stochastische CA Bij stochastische of probabilistische CA is de transitiefunctie  $\phi_i$  onderhevig aan een bepaalde probabiliteit. Een transitieregel  $\phi_i$  uit Definitie 1 kan dan als volgt geschreven worden:

$$s(c_i, t+1) = \begin{cases} \phi_i \left( \tilde{s} \left( N(c_i), t \right) \right) &, \text{met probabiliteit } p, \\ s(c_i, t) &, \text{met probabiliteit } 1-p. \end{cases}$$
(3.5)

*Kier et al.* [58] ontwikkelden een model om de interactie van  $H_2O$ -molecules te beschrijven aan de hand van stochastische CA [59, 60, 61]. Dit CA model wordt gekarakteriseerd aan de hand van drie parameters. Een eerste parameter drukt de probabiliteit uit dat twee molecules naar of van elkaar weg bewegen. Een tweede parameter is een maat voor de kleverigheid van twee molecules ten opzichte van elkaar. De bewegingsparameter is de derde parameter en drukt de probabiliteit uit dat een molecule beweegt naar een naburige cel van de tessellatie, wanneer deze niet bezet is.

Algemeen treden reacties op wanneer molecules botsen, waarbij atomen of atoomgroepen uitgewisseld worden [62]. De eenvoudigste fysicochemische reactie in waterig milieu is een eerste orde reactie. De snelheid  $\sigma$  [ $n^1L^{-3}T^{-1}$ ] van een dergelijke reactie is evenredig met de hoeveelheid aanwezig reagens A en kan gezien worden als het reactieve deel in het rechterlid van (3.4) [58]:

$$\sigma = l \ [A], \tag{3.6}$$

waarbij [A]  $[n^1L^{-3}]$  de concentratie van het reagens voorstelt en l  $[T^{-1}]$  de reactieconstante, een proportionaliteitsconstante die de probabiliteit aangeeft dat een reactie optreedt in een bepaalde tijdsperiode. CA modellen voor eerste-orde fenomenen zijn relatief eenvoudig: er dienen enkel regels gespecificeerd te worden die de beweging en transformatie van de verschillende reagentia sturen.

Het gebruik van stochastische CA voor het modelleren van reactiekinetiek kent vele toepassingen, waarvan *Kier et al.* [58] er een aantal beschrijven. Zo wenden zij CA aan om eerste-orde evenwichten te modelleren. Soms is de reactie  $A \rightarrow B$  irreversibel, maar meestal kan ook de omgekeerde reactie  $B \rightarrow A$  plaatsvinden. Hierdoor ontstaat op een zeker moment een dynamisch evenwicht waarbij evenveel A wordt omgezet in B, als dat er B terug omgezet wordt in A. Dit resulteert na een bepaalde tijd in een quasi gelijk blijvend aantal molecules A en B, ondanks dat de individuele molecules continu omgevormd worden. De evenwichtsconstante voor deze reactie wordt gedefinieerd als:

$$K_{eq} = \frac{[B]^{eq}}{[A]^{eq}},$$
(3.7)

met  $[A]^{eq}$  en  $[B]^{eq}$  de evenwichtsconcentraties van de respectievelijke reagentia. Deze laatste vergelijking kan tevens uitgedrukt worden in termen van de voor- en terugwaartse reactieconstanten  $l_{A\to B}$  en  $l_{B\to A}$  wat voor CA modellen neerkomt op het definiëren van de overgangsprobabiliteiten,  $p_{A\to B}$  en  $p_{B\to A}$ .

$$K_{eq} = \frac{l_{A \to B}}{l_{B \to A}} = \frac{p_{A \to B}}{p_{B \to A}}.$$
(3.8)

Wanneer een zekere waarde aan de overgangsprobabiliteiten wordt toegekend en een vierkante tessellatie van  $10 \times 10$  cellen gevuld met 50 molecules A en 50 molecules B beschouwd wordt, stelt zich reeds na een aantal tijdstappen een dynamisch evenwicht in. Bovendien geldt dat ditzelfde dynamische evenwicht zich steeds zal instellen ongeacht het aantal molecules A en B waarmee gestart wordt, indien dezelfde overgangsprobabiliteiten worden gehanteerd. Figuur 3.7 geeft het aantal molecules A (blauw) en B (rood) weer in functie van het aantal tijdstappen wanneer gestart wordt met 100 molecules A in een vierkante tessellatie van  $10 \times 10$  cellen en met  $p_{A\to B} = 0.10$ en  $p_{B\to A} = 0.05$ . De fluctuaties in het aantal molecules A en B illustreren de dynamische aard van het evenwicht.

Een ander voorbeeld van stochastische CA modellen is het CA model volgens Chopard [63] dat verder in deze scriptie aan bod zal komen.

Deterministische CCA Een belangrijke klasse van CA, naast de stochastische CA, zijn de deterministische CA. Deze CA maken geen gebruik van probabiliteiten, maar van regels die sowieso plaatsvinden tijdens elke tijdstap. Een voorbeeld van een dergelijke CA zijn de voortschrijdend gemiddelde CA voor het beschrijven van diffusie [62].

Cyclische CA Een derde klasse van CA zijn de cyclische CA die een complex zelforganiserend gedrag vertonen door iteratie van een eenvoudig patroon. Hiervan wordt gebruik gemaakt bij de studie van exciteerbare media. Exciteerbare media vormen een belangrijke klasse van systemen waar CA- en PDV-gebaseerde modellen met elkaar vergeleken kunnen worden. Alhoewel een aantal van de eerste modellen voor exciteerbare media CA-gebaseerd waren, hebben PDV de laatste jaren de modellering van exciteerbare media gedomineerd [5]. Een exciteerbaar medium is een niet-lineair, dynamisch systeem dat de mogelijkheid bezit om een golf te propageren [64]. Na het voorbijtrekken van een golf dient er een zekere tijd te verstrijken (hersteltijd) vooraleer een nieuwe golf kan ondersteund worden in ditzelfde punt. In de chemie zijn oscillerende reacties mooie



**Figuur 3.7:** Aantal molecules A (blauw) en B (rood) in functie van het aantal tijdstappen, startende van 100 molecules A op een vierkante tessellatie van  $10 \times 10$  cellen met  $p_{A \to B} = 0.10$  en  $p_{B \to A} = 0.05$ 

voorbeelden van exciteerbare media, terwijl ook de hart- en hersenactiviteit gemodelleerd kunnen worden als exciteerbare media [64].

CA zijn geschikt om exciteerbare media te modelleren en te begrijpen. Elke cel  $c_i \in \mathcal{L}$  stelt een sectie van het medium voor en verkeert in één van de drie volgende toestanden:

- Exciteerbaar: cellen zijn niet geëxciteerd, maar kunnen wel geëxciteerd worden.
- Geëxciteerd: cellen zijn geëxciteerd.
- Herstellend: cellen waren recentelijk geëxciteerd, maar zijn nog niet volledig hersteld.

Deze kunnen, gebruikmakend van de notaties ingevoerd in Definitie 1, ook geschreven worden als  $S = \{$ exciteerbaar, geëxciteerd, herstelend $\}$ .

#### 3.2.3 Type reactie: Chemische, periodieke oscillator

Oscillerende reacties Oscillerende reacties zijn fenomenen waarbij geordende structuren in de ruimte en/of tijd gevormd worden in (fysische en) chemische systemen. Ervaring leert dat, gegeven een set van constante condities, chemische reacties in één bepaalde richting gaan. Het gebeurt maar zelden dat de richting omkeert, laat staan dat deze omkering repetitief wordt. Deze oscillerende reacties lijken dan ook de tweede wet van de thermodynamica te tarten [64, 65]. De oscillaties worden gedreven door een verlaging in de vrije energie van het systeem. Deze verlaging drijft echter elk chemisch systeem en toch oscilleren niet allen. Bij oscillerende reacties moet net als bij elke reactie de concentratie aan reagentia continu afnemen, terwijl deze van de producten moet stijgen. De concentratie van de intermediairen kan echter wel oscilleren terwijl het systeem naar een evenwicht evolueert en dit veroorzaakt de specifieke spatio-temporele patronen.

In een oscillerend systeem kan de energievrijstellende reactie minstens twee reactiewegen opgaan en de reactie schakelt periodiek over van de ene op de andere reactieweg. Eén van deze reactiewegen produceert een specifiek intermediair, terwijl de andere reactieweg dit intermediair consumeert. De concentratie van dit specifiek intermediair bewerkstelligt de overschakeling van de ene naar het andere reactieweg. De reactie zal pas een einde kennen wanneer de energievrijstellende deelreactie, die de oscillaties drijft, voltooid is [66]. Verschillende voorbeelden van chemische oscillatoren werden beschreven in de literatuur waarvan de Briggs-Rauscher, maar vooral de Belousov-Zabotinsky (BZ) reacties de meest bekende zijn [62, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71].

De BZ-reactie wordt gebruikt door biologen om een waaier van biologische processen te onderzoeken. Zo vormt de slijmerige schimmelamoebe van het species *Dictyostelium discoideum* aggregaten ten gevolge van chemotaxis [64]. De golven die uitgestuurd worden tijdens deze chemotaxis vertonen sterke gelijkenissen met deze van de BZ-reactie. Ook het kloppen van het hart kan beter begrepen worden via de BZ-reactie, vermits de chemische golven ook analoog zijn aan de elektromagnetische golven die door ons spierweefsel propageren [72]. Tot slot dient vermeld te worden dat er nog tal van andere toepassingsmogelijkheden zijn voor de BZ-reactie, zoals de kinetische detectie van tryptofaan en er waarschijnlijk nog vele wachten om ontdekt te worden.

De Belousov-Zhabotinsky reactie De BZ-reactie is waarschijnlijk de meest beschreven chemische oscillator in de literatuur [62, 72]. Het betreft een reactie die plaatsvindt in een oplossing van kaliumbromaat, cerium(IV)sulfaat en citroenzuur in verdund zwavelzuur, waarbij citroenzuur vervangbaar is door malonzuur (MA). De oxidatie van Ce<sup>3+</sup> door HBrO<sub>3</sub> is een autokatalytische reactie (Figuur 3.8) en de zelfonderhoudende oscillaties van Ce<sup>4+</sup>-concentratie treden op na een accumulatie van bromomalonzuur (BMA). Er werd aangetoond dat het Br<sup>-</sup>-ion een inhibitor is van de autokatalytische oxidatie van Ce<sup>3+</sup>. Er kunnen twee delen in de BZ-reactie onderscheiden worden: (1) de autokatalytische oxidatie van Ce<sup>3+</sup> door HBrO<sub>3</sub> en (2) de reductie van Ce<sup>4+</sup> door MA en zijn broomderivaten, die geproduceerd worden tijdens de algemene reactie. In dit schema wordt de Ce<sup>4+</sup>-reductie vergezeld door de productie van Br<sup>-</sup> komende van de broomderivaten van MA. De sterk inhiberende werking van Br<sup>-</sup> op de autokatalytische oxidatie van Ce<sup>3+</sup> is te verklaren door zijn snelle reactie met de autokatalysator, die waarschijnlijk HBrO<sub>2</sub> is.

Een oscillatiecyclus van de BZ-reactie kan op volgende manier kwalitatief beschreven worden. Veronderstel dat er initieel een voldoende hoge concentratie  $Ce^{4+}$  aanwezig is in het systeem. Dan



Figuur 3.8: Oscillatiecyclus van de BZ-reactie

zal Br<sup>-</sup> aan hoge snelheid aangemaakt worden en zal bijgevolg ook zijn concentratie stijgen. Hierdoor wordt de autokatalytische oxidatie van Ce<sup>3+</sup> geïnhibeerd en zal [Ce<sup>4+</sup>] dalen ten gevolge van het reductieproces door MA en BMA. [Br<sup>-</sup>] neemt samen met [Ce<sup>4+</sup>] af. Wanneer [Ce<sup>4+</sup>] een zekere ondergrens bereikt, zal de concentratie bromide-ionen abrupt dalen. Het snelle autokatalyseproces start en doet [Ce<sup>4+</sup>] opnieuw stijgen en wanneer deze zijn bovengrens bereikt, zal [Br<sup>-</sup>] sterk stijgen en opnieuw de autokatalytische oxidatie van Ce<sup>3+</sup> verhinderen: een nieuwe cyclus is gestart. Er werd aangetoond dat HOBr het eindproduct is van de oxidatie van Ce<sup>3+</sup> tot Ce<sup>4+</sup> door HBrO<sub>3</sub> en dat Ce<sup>3+</sup> vervangbaar is door Mn<sup>3+</sup> of de kleurindicator ferroïne [Fe(o-phen)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>, waarbij o-phen een afkorting is voor 1,10-phenanthroline.

De netto chemische reactie die plaatsvindt, kan als volgt beschreven worden [73]:

 $\mathbf{2}$ 

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$
 (3.9)

$$BrO_3^- + Br^- + H^+ \rightarrow HBrO_2 + HOBr$$
 (3.10)

$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightarrow 2 HOBr$$
(3.11)

$$HOBr + Br^{-} + H^{+} \rightarrow Br_{2} + H_{2}O \qquad (3.12)$$

$$BrO_3 + HBrO_2 + 2Mn(III) + 3H^+ \rightarrow 2HBrO_2 + 2Mn(IV) + H_2O$$
(3.13)

$$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \rightarrow 2BrO_2^{\cdot} + H_2O$$
(3.14)

$$BrO_2^{\cdot} + Mn(III) + H^+ \rightarrow HBrO_2 + Mn(IV)$$
 (3.15)

$$\mathrm{HBrO}_2 \rightarrow \mathrm{BrO}_3^- + \mathrm{HOBr} + \mathrm{H}^+$$
 (3.16)

$$2 \operatorname{Mn}(\mathrm{IV}) + \mathrm{BMA} + \mathrm{MA} \rightarrow \mathrm{Br}^{-} + 2 \operatorname{Mn}(\mathrm{III}) + \mathrm{OP}$$
 (3.17)

Hierbij staat OP voor de organische producten van de finale reactie.

Het Field-Koros-Noyes model voor beschrijving van BZ-reactie De BZ-reactie kan gemodelleerd worden met behulp van CA. Meerdere modellen worden gebruikt waaronder het Greenberg-Hasting model en het Hodgepodgemodel (worden verder beschreven in Sectie 4.2) [14, 57]. Deze laatste twee modellen vormen voorbeelden van cyclische CA. Het meest gebruikte model voor het modelleren van oscillerende reacties is echter het PDV-gebaseerde Field-Koros-Noyes model [57, 73, 74, 75, 76, 77]. Hierbij worden reacties (3.9) - (3.17) opgedeeld in drie groepen. Groep één, reacties (3.9) - (3.12), beschrijft een periode van langzame bromideconsumptie. De tweede groep, reacties (3.13) - (3.16), beschrijft de snelle consumptie van bromide door de oxidatie van de metaalkatalysator, mangaan. De overblijvende reactie, zijnde reactie (3.17), vertraagt tenslotte het experiment door de reactie terug te brengen naar de eerste groep en het mangaan te reduceren naar zijn oorspronkelijke toestand. Het is dankzij deze eenvoudige groepering dat het gecompliceerd mechanisme kan omgevormd worden tot een simpel model.

Indien  $I = [BrO_3^-]$ , J = [BMA] + [MA], O = [HOBr],  $U = [HBrO_2]$ ,  $V = [Ce_4^+]$ ,  $W = [Br^-]$ ,  $k_1$  tot  $k_5$  reactieconstanten zijn en  $\epsilon_1$  een stoichiometrische constante is, dan kan bovenstaand reactieschema herleid worden tot een dimensieloos stelsel DV [76, 77]:

$$\begin{cases} \epsilon_3 \frac{da}{dt} = \epsilon_2 w - aw + a - a^2, \\\\ \frac{db}{dt} = a - b, \\\\ \epsilon_4 \frac{dw}{dt} = -\epsilon_2 w - aw + \epsilon_1 b, \end{cases}$$
(3.18)

waarbij  $a = (2k_4/k_3I) U$ ,  $b = [k_4k_5J/(k_3I)^2] V$ ,  $w = [k_2/k_3I] W$ ,  $t = k_5J$  tijd,  $\epsilon_3 = k_5J/k_3I$ ,  $\epsilon_4 = 2k_4k_5J/k_2k_3I$  en  $\epsilon_2 = 2k_1k_4/k_2k_3$ . Hierbij stellen *a* en *b* respectievelijk de dimensieloze concentratie voor van HBrO<sub>2</sub> en de katalysator, zijnde cerium, mangaan of ferroïne. Een verdere vereenvoudiging kan doorgevoerd worden indien verondersteld wordt dat *w* in quasi-evenwicht is zodat

$$\frac{dw}{dt} \approx 0,$$

waaruit volgt dat

$$w = \frac{\epsilon_1 b}{a + \epsilon_2}.\tag{3.19}$$

Substitutie van vergelijking (3.19) in stelsel (3.18) levert

$$\begin{cases} \epsilon_3 \frac{da}{dt} = f(u, v, t) = a - a^2 - \epsilon_1 b \frac{a - \epsilon_2}{a + \epsilon_2} \\ \frac{db}{dt} = g(u, v, t) = a - b \end{cases}$$
(3.20)

Wanneer tenslotte toegestaan wordt dat de chemische species vrij kunnen diffunderen, moeten diffusietermen toegevoegd worden. Zo wordt stelsel (3.20), naar analogie met stelsel (3.4):

$$\begin{cases} \epsilon_3 \frac{\partial a}{\partial t} = \epsilon_3^2 \nabla^2 a + a - a^2 - \epsilon_1 b \frac{a - \epsilon_2}{a + \epsilon_2} \\\\ \frac{\partial b}{\partial t} = \epsilon_3 \nabla^2 b + a - b \end{cases}$$
(3.21)

### 3.3 Optimalisatietechnieken

Optimalisatietechnieken proberen aan de hand van een doelfunctie m, die de afwijking beschrijft tussen de gesimuleerde en geobserveerde data, een model te fitten aan de experimentele data door bepaalde modelparameters zodanig aan te passen dat deze afwijking minimaal wordt [78]. De minimalisatie kan onderhevig zijn aan bepaalde restricties. Dit levert bij correct gebruik een geoptimaliseerd model op dat in staat is de waargenomen data te simuleren. Bij de spatio-temporele modellering van scheikundige processen zal parametrisatie van de modellen een belangrijke rol spelen. In dit opzicht worden in deze sectie enkele optimalisatietechnieken, die in deze scriptie worden aangewend, meer in detail besproken.

#### 3.3.1 Hill-climbing

Er bestaat een onderscheid tussen exhaustieve, globale en lokale zoekalgoritmes [78]. Het eerstgenoemde controleert iedere oplossing in de mogelijke zoekruimte  $\Omega$  die alle mogelijke oplossingen omvat, wat een eenvoudige implementatie en formulering met zich meebrengt, maar veelal een enorme hoeveelheid rekenwerk vereist. Daartegenover staan de lokale zoekalgoritmes waarbij de aandacht gevestigd wordt op een omgeving  $\Omega^* \subset \Omega$ . Een populair voorbeeld van een lokaal zoekalgoritme is hill-climbing.

Deze iteratieve optimalisatietechniek geniet vaak de voorkeur vanwege zijn eenvoudige implementatie [78]. De pseudocode voor deze techniek wordt gegeven in Algoritme 1. Er wordt gestart vanuit een willekeurig punt  $v_c$  in de zoekruimte  $\Omega$  en dit punt wordt geëvalueerd aan de hand van een doelfunctie m. In de omgeving  $\Omega^*$  rond deze oplossing worden een aantal nieuwe punten/oplossingen gekozen die allen geëvalueerd worden. Het punt  $v_n$  met de beste waarde volgens de doelfunctie uit deze set nieuwe punten wordt geselecteerd en vergeleken met  $v_c$ . Wanneer dit punt  $v_n$  een beter waarde bezit (in functie van de doelfunctie), wordt het nieuwe punt  $v_n$  het huidige punt  $v_c$ , waarna een nieuwe iteratie start. Het algoritme stopt wanneer geen verdere verbetering mogelijk is of een zeker stopcriterium bereikt wordt. Het stopcriterium zoals gebruikt in Algoritme 1 is het bereiken van een lokaal minumum (lokaal). Het grootste nadeel van deze methode is dat ze geen garantie biedt dat de gevonden oplossing een globale optimum is [78].

Bij alle zoekalgoritmes bestaat er steeds een zekere trade-off: ofwel vinden ze het globale optimum, maar zijn ze tijdsintensief, ofwel komen ze relatief snel tot de oplossing, maar is de kans groot dat ze vastlopen in lokale optima. Vermits verlaging van de rekentijd nodig voor het vinden van de globale oplossing veelal moeilijk is, is het veelal aangewezen om zoekalgoritmes te ontwikkelen die kunnen ontsnappen aan lokale optima.

Een mogelijkheid in het geval van hill-climbing bestaat erin om verschillende zoektochten te starten vanuit verschillende punten in  $\Omega$  en dan te kijken of deze tot hetzelfde lokaal optimum komen, zoals ook werd toegepast in Algoritme 1. Een andere mogelijkheid omvat het gebruik van een additionele parameter die de probabiliteit verandert voor beweging van het ene punt in  $\Omega$  naar een ander [78]. Deze laatste methode is gekend als Simulated Annealing, wordt veelvuldig gebruikt en is courant beschikbaar.

Algoritme 1: Pseudocode Hill-climber				
$t \leftarrow 0;$				
initialiseer beste;				
repeat				
lokaal $\leftarrow$ VALS;				
kies willekeurig een huidig punt $v_c \in \Omega$ ;				
bepaal $m(v_c)$ ;				
repeat				
kies een verzameling nieuwe punten in de omgeving $\Omega^*$ van $v_c$ ;				
kies het punt $v_n$ uit de verzameling van nieuwe punten met de beste waarde volgens				
de doelfunctie m;				
<b>if</b> $m(v_n)$ is beter dan $m(v_c)$ <b>then</b> $v_c \leftarrow v_n$ ;				
else				
$\lfloor$ lokaal $\leftarrow$ JUIST;				
until lokaal ;				
$t \leftarrow t + 1;$				
if $v_c$ is beter dan beste then $\_$ beste $\leftarrow v_c$ ;				
until $t = MAX$ ;				

#### 3.3.2 Genetische algoritmes

De idee achter het gebruik van genetische algoritmes is om de principes van natuurlijke evolutie zoals mutatie, recombinatie en selectie te gebruiken en zodoende het optimalisatieprobleem op te lossen volgens het principe van 'survival of the fittest'[79].

Een interessante bemerking is dat de voorgaande zoekalgoritmes betrouwen op één enkele oplossing als basis om hun toekomstige stappen uit te stippelen. Elke methode had een huidige, 'beste' oplossing, die ze probeerde te verbeteren in een daaropvolgende stap. Een algoritme kan echter ook werken met een populatie van oplossingen, zoals bij genetische algoritmes het geval is.

In elke generatie wordt de performantie van een aantal kandidaat oplossingen getest aan de hand van een doelfunctie *m*. De best scorende oplossingen worden behouden, terwijl de oplossingen met de lagere scores niet langer mee zullen genomen worden in de komende generaties. Bij elke nieuwe generatie worden zowel de best scorende oplossingen uit de vorige generatie ongemodificeerd getest, alsook mutaties en recombinaties van deze oplossingen. Er wordt aangenomen dat een oplossing die een groot aantal generaties overleeft met een grote probabiliteit beter is dan diegenen die niet geselecteerd werden [80].

#### 3.3.3 Particle Swarm Optimalisatie

Een sterk groepsverband treedt op bij vele diersoorten [81]. In sommige van deze samenlevingen hangen de handelingen van het individu sterk af van de sociale hiërarchie. Afhankelijk van de invalshoek echter, zijn de zelforganiserende samenlevingen waarbij er geen leider kan
geïndentificeerd worden, interessanter. In deze samenlevingen bezit het individu geen kennis over het globale doel, noch bezit het kennis over zijn omgeving. Toch kunnen zij complex gedrag vertonen als groep door middel van lokale interacties. Voorbeelden van diersoorten die dergelijk collectief gedrag vertonen zijn vogels, vissen, mieren en schapen. Particle Swarm Optimalisatie (PSO) is ontstaan uit de studie van dergelijk collectief gedrag.

Deze techniek was tot voor enkele jaren een curiositeit, maar kan nu op interesse rekenen van een brede waaier van onderzoekers [82]. Het doel van deze techniek bestaat er in om computationele intelligentie te ontwikkelen aan de hand van eerder vernoemde sociale interacties. In de standaardvorm bestaat er een zwerm van H partikels die in een d-dimensionele zoekruimte  $\Omega$  beweegt [83]. Elk partikel h is een kandidaat oplossing van het probleem en wordt voorgesteld door een vector  $\mathbf{x}_h$ in de zoekruimte  $\Omega$ . Elk deeltje bezit naast zijn positie tevens een snelheid  $\mathbf{v}_h$  in deze ruimte. De positie  $\mathbf{x}_h$  van elk deeltje wordt successief aangepast volgens twee principes: de beste positie die het deeltje zelf reeds bezocht (met bijhorende beste functiewaarde  $m(\mathbf{z}_h)$  of  $zbest_h$ ), aangeduid als  $\mathbf{z}_h = (z_{h1}, z_{h2}, ..., z_{hd})$  en de beste positie die bezocht werd door de gehele zwerm (met bijhorende beste functiewaarde gbest of lbest, de functiewaarde die hoort bij de beste positie bezocht door een subset van de zwerm), aangeduid als  $\mathbf{z}_q = (z_{q1}, z_{q2}, ..., z_{qd})$ .

Een deeltjeszwerm kan tevens gezien worden als een CA waarbij elke individuele cel (deeltje in de PSO) aangepast wordt in parallel. De nieuwe waarde voor elke cel hangt enkel af van de oude waarde en zijn buurt. Alle cellen worden ook aangepast volgens dezelfde set van regels.

*Aanpassing van de snelheid*: De snelheid, die de hoeveelheid verandering bepaalt die wordt toegepast op het deeltje, wordt gedefinieerd als:

$$\mathbf{v}_h(t+1) = \mathbf{v}_h(t) + \rho_1 C_1 \left( \mathbf{z}_h - \mathbf{x}_h(t) \right) + \rho_2 C_2 \left( \mathbf{z}_g - \mathbf{x}_h(t) \right), \tag{3.22}$$

waarbij  $\rho_1$  en  $\rho_2$  twee willekeurige parameters zijn uit het interval [0, 1]. De constanten  $C_1$  en  $C_2$  zijn de leerfactoren: ze stellen de aantrekking van een deeltje voor tot respectievelijk zijn eigen succes en dat van zijn omgeving.

Aanpassing van de positie: Elk deeltje past zijn coördinaten aan in  $\Omega$ :

$$\mathbf{x}_h(t+1) = \mathbf{x}_h(t) + \mathbf{v}_h(t+1). \tag{3.23}$$

Aanpassing van de beste positie: Elk deeltje past, indien mogelijk, zijn beste lokale oplossing aan:

Als 
$$m(\mathbf{x}_h) < zbest_h$$
, dan  $\mathbf{z}_h = \mathbf{x}_h$ 

Daarenboven wordt ook de globale oplossing van de zwerm aangepast:

Als 
$$m(\mathbf{z}_h) < \text{gbest}$$
, dan  $\mathbf{z}_q = \mathbf{z}_h$ .

Ondanks het feit dat PSO zeer vanzelfsprekend lijkt, plaatsen de theoretische analyses veel onderzoekers voor raadsels [82]. Daarom is er tot vandaag geen sluitend mathematisch model voor PSO beschikbaar. Ten eerste zijn de interacties tussen zoveel verschillende deeltjes, ondanks dat ze op zich zeer eenvoudig zijn, uitermate ingewikkeld. Ten tweede blijft ook het geheugen dat elk partikel bezit nog steeds een vraagstuk. Als derde reden wordt het feit aangebracht dat de aanpassingen van snelheid en positie stochastisch zijn, zodat de standaard mathematische analysemiddelen niet gebruikt kunnen worden in de analyse van dynamische systemen.

# 3.4 Parallel programmeren

Het oplossen van het inverse probleem bij CA-gebaseerde modellen wordt in deze scriptie aangepakt met optimalisatietechnieken. Er werd reeds vermeld dat het gebruik van dergelijke technieken vaak gepaard gaat met lange rekentijden en om deze toch zoveel mogelijk te reduceren, wordt in deze scriptie gebruik gemaakt van parallel programmeren. In wat volgt worden kort de principes uiteengezet van parallel programmeren.

Een sequentieel algoritme bevat een sequentie van instructies voor het oplossen van een bepaald probleem met een seriële computer. Een parallel algoritme daarentegen bevat de stappen om een bepaald probleem op te lossen, gebruikmakend van een multiprocessoromgeving zoals een multicore computer of een rekencluster [84]. Zoals gezien kan worden in Figuur 3.9 wordt het probleem opgedeeld in verschillende deelproblemen (pr1, pr2 en pr3). Elk van deze deelproblemen omvat een aantal instructies die uitgevoerd worden door één van de processoren van de multiprocessor. Een parallel algoritme ontwerpen houdt echter meer in dan enkel de stappen te specifiëren. De constructie van een dergelijk algoritme verschilt sterk van de stappen die ondernomen dienen te worden bij het schrijven van sequentiële code. Zo dient aandacht besteed te worden aan:

- Identificatie van de delen van de taak die simultaan uitgevoerd kunnen worden.
- Simultane uitvoering van deeltaken door de multiprocessor.
- Verdeling van de input, output en intermediaire data.
- Beheer van de toegang tot de data die gedeeld worden door multiprocessoren.
- Synchronisatie van de processoren in verschillende stadia van de uitvoering.

Bij het ontwerp van een parallel algoritme zijn er verschillende methodes die aangewend kunnen worden [85]. De meest gebruikte methodes zijn:

• *Partition*: Breekt een gegeven probleem op in een aantal niet-overlappende deelproblemen die simultaan opgelost worden.



Figuur 3.9: Werking van een parallel ontwerp door opsplitsing van het probleem in deelprobleem die door verschillende processoren verwerkt worden

- *Divide and conquer*: Deelt het probleem op in verschillende deelproblemen, lost deze recursief op en smelt ze dan weer samen om tot een oplossing te komen voor het oorspronkelijke probleem.
- *Pipelining*: Verdeelt het probleem in een sequentie van deelproblemen waarvan de output van elk segment de input is voor het volgende segment. Alle segmenten moeten dus resultaten voortbrengen aan hetzelfde tempo.

Het grootste voordeel van deze programmeermethode is de reductie van de benodigde rekentijd die ermee kan verwezenlijkt worden. Er moet echter wel rekening mee gehouden worden dat het opsplitsen van de data, de communicatie tussen de verschillende processoren, alsook het terug samenstellen van de oplossing een zekere kost met zich meebrengen. Deze kost wordt aangeduid met de term overhead.

4

# Modellering van de Belousov-Zabotinsky reactie

In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op een aantal verschillende modellen voor het bestuderen van de Belousov-Zabotinsky (BZ) reactie. Hierbij worden in een eerste sectie twee soorten cyclische CA, het Greenberg-Hasting (GH) model en het Hodgepodgemodel, toegelicht. Een tweede sectie behandelt het PDV-gebaseerde Oregonator model, terwijl in de derde sectie het verband wordt onderzocht tussen het Oregonator model en het GH model. In de laatste sectie tenslotte worden de conclusies van dit hoofdstuk samengevat.

# 4.1 Software en hardware

De resultaten in deze scriptie werden bekomen met behulp van een computer, een rekencluster en de daarbij horende software. Er werd gebruik gemaakt van een Dell Optiplex 2 core computer met 2 GB RAM-geheugen, waarop vooral Mathematica 7 (Wolfram Research, Inc.) en CurveExpert 1.38 (Daniel Hyams) gebruikt werden. Verder werd er een rekencluster gebruikt waarvan de rekenkracht geleverd wordt door een Intel blade server chassis met daarin 14 blades en in totaal 80 cores, met elk 40G aan geheugen. De software die gebruikt wordt op deze rekencluster is GNU/Linux SuSE, waarbij Sun Grid Engine 6.2 optreedt als gridmanager.

# 4.2 Cyclische CA

De modellen in deze sectie werden kwalitatief onderzocht, waarbij er vooral aandacht besteed werd aan de eigenschappen van het model en de invloed van de modelparameters op de simulaties. Hierbij werd ook nagegaan wat de invloed was van de parameters op de stabiliteit van het dynamisch systeem, hetgeen bekend staat als bifurcatieanalyse. Bifurcatie treedt op wanneer een kleine verandering van één of meerdere parameterwaarden (de zogenaamde bifurcatieparameters) in een dynamisch systeem aanleiding geeft tot een kwalitatieve verandering in het gedrag van het dynamisch systeem.

#### 4.2.1 Het Greenberg-Hasting model

Onder de vele modellen die bestudeerd werden voor het beschrijven van exciteerbare media, is het Greenberg-Hasting model (GH model) uit 1978 het meest bekende [57]. Hoewel oorspronkelijk gebruikt voor de modellering van de propagatie van signalen doorheen neuronen, is het vandaag de dag door tal van uitbreidingen bruikbaar om de meest uiteenlopende exciteerbare media te simuleren, waaronder de BZ-reactie (zie Sectie 3.2).

Het GH model is een homogeen CA model dat beschreven kan worden naar analogie met Definitie 1. De toestand is volgens Definitie 1 steeds een geheel getal, waarbij in dit model de k = |S|mogelijke toestanden met  $S = \{0, 1, ..., k - 1\}$ , kunnen onderverdeeld worden in een exciteerbare toestand ( $S_e = \{0\}$ ),  $|S_g|$  geëxciteerde toestanden met  $S_g = \{1, 2, ..., |S_g|\}$  en tenslotte ook  $|S| - |S_g| - 1$  toestanden die herstellende cellen weergeven  $S_h = \{|S_g| + 1, |S_g| + 2, ..., k - 1\}$ . De cellen  $c_i$  waarvoor geldt dat  $s(c_i, t) \in S_g$  komen overeen met de ceriupmolecules uit de BZreactie. Gegeven een initiële conditie  $s_0$ , evalueert het GH model alle cellen synchroon in elke tijdstap volgens volgend voorschrift:

$$s(c_i, t+1) = \begin{cases} \left( s(c_i, t) + 1 \right) \mod k &, 1 \le s(c_i, t) < k, \\ 1 &, s(c_i, t) = 0 \land R \ge M, \\ 0 &, \text{anders}, \end{cases}$$
(4.1)

met  $R = |\{c_j \in N(c_i) \land s(c_j, t) \in S_g\}|$  het aantal geëxciteerde cellen in de omgeving van  $c_i$  en M een drempelwaarde die het minimaal aantal geëxciteerde cellen in  $N(c_i)$  voorstelt opdat  $c_i$  in een volgende tijdstap zelf geëxciteerd zou worden. Figuur 4.1 geeft het resultaat van een modelsimulatie weer met het GH model, waarbij k = 7, M = 3,  $|S_g| = 1$ ,  $|\mathcal{L}^*| = 250 \times 250$  cellen, na 50 tijdstappen en startende vanuit de initiële conditie  $s_0$ , waarbij elke cel initieel een willekeurige toestand toegekend kreeg.

Het al dan niet ontwikkelen van golfpatronen, analoog aan deze van de BZ-reactie, is afhankelijk van de gekozen parameterwaarden voor k en M en de samenstelling van  $N(c_i)$ . In deze scriptie



**Figure 4.1:** Resultaat van een modelsimulatie met het GH model, waarbij  $|\mathcal{L}^*| = 250 \times 250$  met k = 7, M = 3 en  $|S_g| = 1$  na 50 tijdstappen, waarbij de exciteerbare cellen zwart zijn, de geëxciteerde cellen groen en de herstellende cellen paars

werd gesimuleerd met een Moore omgeving, zowel met straal r = 1 (negen buren) als r = 2 (25 buren). Simulaties met verschillende parameterwaarden en de twee omgevingen werden uitgevoerd om een beter inzicht te krijgen in de ontwikkeling van de golfpatronen. Hierbij werd steeds uitgegaan van een vierkante tessellatie met  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$  cellen,  $|S_g| = 1$ , 50 tijdstappen en de initiële condities beschreven in de vorige paragraaf. De resultaten worden weergegeven in Tabellen 4.1 en 4.2 en verder verduidelijkt in Figuren 4.2(a)-(d).

Tabellen 4.1 en 4.2 beschrijven hoe de stabiliteit van het dynamisch systeem verandert onder invloed van de parameters, hetgeen neerkomt op een bifurcatieanalyse. Er kan besloten worden dat wanneer de drempelwaarde M te hoog gekozen wordt in vergelijking met het totaal aantal toestanden k, het systeem evolueert naar een homogene toestand, i.e.  $s(c_i, t) = 0, \forall c_i$ , waarbij geen golven meer propageren (Figuur 4.2(a)). Voor dergelijke combinaties van M en k is de homogene configuratie een asymptotisch stabiel evenwichtspunt. Wanneer de drempelwaarde Mechter te laag gekozen wordt, ontstaat er wel een periodiek gedrag, maar niet onder de vorm van de golven die de BZ-reactie karakteriseren. Het weerkerende patroon is in dit geval onregelmatig (Figuur 4.2(b)). Het is enkel bij bepaalde combinaties van k en M dat het periodiek, golfvormig patroon kan waargenomen worden, i.e.  $s(c_i, t + E) = s(c_i, t)$  met E de periode (Figuur 4.2(c)), hetgeen overeenstemt met een limietcyclus. Bovendien bestaat er tussen deze laatste twee gedragingen ook een overgangssituatie die afgebeeld wordt in Figuur 4.2(d). Combinaties van M en kwaarbij M hoger is dan vier, respectievelijk negen, voor een Moore omgeving met r = 1, respectievelijk r = 2, geven aanleiding tot een homogene configuratie, welke zoals eerder vermeld een asymptotisch stabiel evenwichtspunt is.

#### 4.2.2 Het Hodgepodgemodel

Het Hodgepodgemodel, waarbij elke cel  $c_i$  een katalytische eenheid voorstelt, werd geïntroduceerd in 1989 [11]. Dit homogene CA model kan, net als het GH model, gekarakteriseerd worden aan de hand van Definitie 1, waarbij  $S = \{0, 1, ..., k - 1\}$ . Een cel in toestand 0 is exciteerbaar  $(S_e = \{0\})$ , een cel in toestand k - 1 bevindt zich in het hoogste excitatieniveau  $(S_{hg} = \{k - 1\})$  en alle andere toestanden  $S_g = \{1, 2, ..., k - 2\}$  duiden aan dat de cel geëxciteerd is. Hierbij geldt dus dat  $S_e \subset S$ ,  $S_g \subset S$  en  $S_{hg} \subset S$ .

De dynamica wordt gestuurd door de volgende transitiefunctie  $\Lambda$ :

Tabel 4.1: Spatio-temporele dynamiek van simulaties met het GH model voor een Moore omgeving	
$(r = 1)$ , waarbij $ \mathcal{L}^*  = 100 \times 100$ en met $ S_g  = 1$ , UP = uitdovend patroon en PG = periodiek gedra	ıg

			k		
M	1	2	3	4	5
1	OG	OG	OG	OG	OG
2	OG	OG	OG	OG	UP
3	OG	OG	UP	UP	UP
4	UP	UP	UP	UP	UP

**Tabel 4.2:** Spatio-temporele dynamiek van simulaties met het GH model voor een Moore omgeving (r = 2), waarbij  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$  en met  $|S_g| = 1$ , UP = uitdovend patroon, PG = periodiek gedrag, onregelmatig patroon, LC = limietcyclus, TG = transitiegedrag tussen toestanden PG en LC

								k							
M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	OG														
2	OG	TG													
3	OG	OG	OG	OG	OG	PG	PG	PG	PG	PG	PG	UP	UP	UP	UP
4	OG	OG	OG	PG	PG	PG	PG	UP							
5	OG	OG	OG	UP											
6	OG	OG	UP												
7	OG	OG	UP												
8	OG	UP													
9	UP														



**Figure 4.2:** Verschillende soorten patronen ontwikkeld bij simulaties met het GH model met een Moore omgeving (r = 2) met  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$  na 50 tijdstappen met  $|S_g| = 1$ , waarbij de exciteerbare cellen zwart zijn, de geëxciteerde cellen groen en de herstellende cellen paars: (a) uitdovend patroon (k = 9, M = 4) (b) onregelmatig gedrag (k = 4, M = 3) (c) periodiek gedrag (k = 7, M = 3) en (d) transitiegedrag (k = 11, M = 2)

1. Als  $s(c_i, t) = 0$ , dan wordt cel  $c_i$  in een volgende tijdstap geëxciteerd als een geschikt aantal cellen uit zijn omgeving geëxciteerd is:

$$s(c_i, t+1) = \left\lfloor \frac{M}{Q_1} + \frac{Z_i}{Q_2} \right\rfloor,$$

waarbij  $Z_i = |\{|c_j| \in N(c_i) \land s(c_j, t) \in S_{hg}\}|$  het aantal cellen in de omgeving dat zich in de hoogste excitatietoestand bevindt, weergeeft,  $Q_1$  en  $Q_2$  constanten zijn die de minimale niveaus weerspiegelen opdat een cel geëxciteerd zou zijn in een volgende tijdstap, M een drempelwaarde die het minimum aantal geëxciteerde cellen in  $N(c_i)$  voorstelt opdat  $c_i$  in een volgende tijdstap zelf geëxciteerd zou worden en  $\lfloor \rfloor$  duidt op afronding naar beneden tot een geheel getal.

2. Als  $1 < s(c_i, t) < k - 1$ , dan neemt de graad van excitatie toe in de volgende tijdstap volgens:

$$s(c_i, t+1) = G + \min\left(\left\lfloor \frac{\sum_{c_j \in N(c_i)} s(c_j, t)}{M} \right\rfloor, k-1\right),$$

waarbij  $G \in \mathbb{Z}^+$  de 'excitatiesnelheid' voorstelt.

3. Als tenslotte  $s(c_i, t) = k - 1$ , dan is  $s(c_i, t + 1) = 0$ . Dit wil zeggen dat de cellen in de hoogste excitatietoestand in de daaropvolgende tijdstap exciteerbaar worden door een fasetransitie van de katalytische eenheden.

Om simulaties met dit model te bekomen, dienen dus een aantal parameters gespecificeerd te worden, zijnde k,  $Q_1$ ,  $Q_2$  en G. Dit model is, net als het GH model, in staat om het kenmerkende golfpatroon van de BZ-reactie voort te brengen, hetgeen geïllustreerd wordt in Figuur 4.3. Deze figuur geeft een simulatie weer met het Hodgepodgemodel voor  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$ , na 60 tijdstappen, de initiële conditie  $s_0$ , waarbij elke cel initieel een willekeurige toestand toegekend kreeg en met k = 100,  $Q_1 = 2$ ,  $Q_2 = 3$  en G = 20. Het resultaat van de simulatie van het Hodgepodgemodel met deze parameterwaarden geeft aanleiding tot een periodiek golfvormig patroon (limietcyclus) dat eigen is aan de BZ-reactie.

#### 4.3 Het Oregonator model

Het Oregonator model omvat de implementatie van stelsel (3.21). De oplossing van dit stelsel werd benaderd met behulp van de eindige differentiemethode, een methode uit de numerieke wiskunde om PDV op te lossen [1]. Hierbij wordt de continue ruimte in x, y en t vervangen door een hyperkubisch rooster i, j en ts (tijdstap). De omzetting van deze continue ruimte tot een hyperkubisch rooster wordt weergegeven in Figuur 4.4 voor één tijdstap ts. Elke tijdstap ts komt overeen met een dergelijk rooster die allen op elkaar gestapeld zijn en zo de derde dimensie vormen. Bij de eindige differentiemethode worden afgeleiden, uitgaande van de Taylor reeksontwikkeling, benaderd door eindige differenties en wordt aldus een PDV omgezet in een differentievergelijking die ofwel



**Figuur 4.3:** Resultaat van een simulatie met het Hodgepodgemodel met  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$  na 60 tijdstappen met k = 100,  $Q_1 = 2$ ,  $Q_2 = 3$  en G = 20 en waarbij de kleurschaal de toestand weergeeft



Figuur 4.4: Omzetting van de continue ruimte tot een hyperkubisch rooster

iteratief ofwel recursief kan opgelost worden. Voor wat betreft de eerste oplossingsmethode zijn zowel een impliciete als expliciete methoden beschikbaar [1].

De expliciete methode, die werd gebruikt in deze scriptie, berekent de waarden op tijdstap ts + 1 op basis van deze op tijdstap ts. Deze methode werd gebruikt om het stelsel PDV (3.21) om te zetten tot een stelsel differentievergelijkingen. Zoals aangegeven in stelsel (4.2) kunnen de PDV uit stelsel (3.21) opgesplitst worden in een deel dat de concentratieverandering die te wijten is aan reactie beschrijft en een ander deel waarbij deze verandering te wijten is aan diffusie.

$$\begin{cases} \epsilon_3 \frac{\partial a}{\partial t} = \overbrace{\epsilon_3^2 \nabla^2 a}^{\text{diffusie}} + \overbrace{a - a^2 - \epsilon_1 b}^{\text{reactie}} \frac{a - \epsilon_2}{a + \epsilon_2} \\ \frac{\partial b}{\partial t} = \underbrace{\epsilon_3 \nabla^2 b}_{\text{diffusie}} + \underbrace{a - b}_{\text{reactie}} \end{cases}$$
(4.2)

Ter illustratie wordt hier de tweede vergelijking van stelsel (4.2) volgens de eigen differentiemethode omgezet tot een differentievergelijking. De oplossingsdomeinen voor x, y en t zijn respectievelijk  $0 \le x \le 5, 0 \le y \le 5$  en  $0 \le t \le 600$  en als randvoorwaarden werd geopteerd voor von Neumann-randvoorwaarden die stipuleren dat er geen flux is doorheen de randen, hetgeen kan neergeschreven worden als:

$$\frac{\partial a(0,y,t)}{\partial x}=0, \ \frac{\partial a(5,y,t)}{\partial x}=0, \ \frac{\partial b(x,0,t)}{\partial y}=0 \ \text{en} \ \frac{\partial b(x,5,t)}{\partial y}=0.$$

De omzetting van de tweede vergelijking van stelsel (4.2) in een differentievergelijking wordt gegeven in vergelijking (4.3), terwijl de oplossing van deze vergelijking naar  $b_{i,j}^{ts+1}$  wordt gegeven door vergelijking (4.4), waarbij  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  en  $\Delta t$  een infinitesimale toename in respectievelijk x, y en t voorstellen. Dit toont duidelijk dat  $b_{i,j}^{ts+1}$  hier bepaald wordt op basis van de waarden op ts.

$$\frac{b_{i,j}^{ts+1} - b_{i,j}^{ts}}{\Delta t} = \epsilon_3 \frac{b_{i+1,j}^{ts} - 2 \ b_{i,j}^{ts} + b_{i-1,j}^{ts}}{\Delta x^2} + \epsilon_3 \frac{b_{i,j+1}^{ts} - 2 \ b_{i,j}^{ts} + b_{i,j-1}^{ts}}{\Delta y^2} + a_{i,j}^{ts} - b_{i,j}^{ts}$$
(4.3)

$$b_{i,j}^{ts+1} = \left(\epsilon_3 \frac{b_{i+1,j}^{ts} - 2 \ b_{i,j}^{ts} + b_{i-1,j}^{ts}}{\Delta x^2} + \epsilon_3 \frac{b_{i,j+1}^{ts} - 2 \ b_{i,j}^{ts} + b_{i,j-1}^{ts}}{\Delta y^2} + a_{i,j}^{ts} - b_{i,j}^{ts}\right) \Delta t + b_{i,j}^{ts}$$
(4.4)

Dezelfde werkwijze kan toegepast worden voor de eerste vergelijking van stelsel (4.2), waardoor een stelsel differentievergelijkingen bekomen wordt dat vervolgens recursief of iteratief opgelost kan worden. Een recursieve methode lost de differentievergelijkingen op tijdstap ts + 1 op aan de hand van de oplossing van de vergelijking op tijdstap ts, die op haar beurt afhankelijk is van de oplossing op tijdstap ts - 1 en zo zal de recursieve methode terugrekenen tot de oplossing op tijdstap 0, d.i. de initiële conditie van het randwaardeprobleem. Een iteratieve oplossingsmethode lost de differentievergelijkingen op voor elke tijdstap en houdt deze oplossingen bij, zodat, in tegenstelling tot de recursieve oplossingsmethode, niet steeds opnieuw teruggerekend moet worden tot op ts = 0.

Zowel de recursieve als de iteratieve oplossingsmethode werden in deze scriptie uitgewerkt, bestudeerd en met elkaar vergeleken. Bij het oplossen van het randvoorwaardeprobleem werd vastgesteld dat stelsel (4.2) een stelsel stijve PDV betrof, hetgeen hier afgeleid wordt uit Figuur 4.5(a) die duidelijk toont dat de gesimuleerde concentratie heel sterk verandert in een relatief kleine tijdschaal. Hierdoor konden de gehanteerde algoritmes dit stelsel niet oplossen. Dit probleem werd omzeild door stelsel (3.21) op te splitsen in een reactie- en een diffusiegedeelte (stelsel 4.2). Het diffusiegedeelte werd benaderd via de eindige differentiemethode, terwijl voor het oplossen van het reactiegedeelte gebruik gemaakt werd van een meerstapsmethode, geschikt voor het oplossen van stijve differentiaalvergelijkingen, waarbij de twee methoden wel gekoppeld zijn. Voor de keuze van de parameters werd teruggegrepen naar de literatuur (Tabel 4.3) [76]. Hierbij moest speciale aandacht besteed worden aan de keuze van de parameter  $\epsilon_1$ , die een bifurcatieparameter is.

Wanneer simulaties, berekend met de recursieve en de iteratieve oplossingsmethode, met elkaar vergeleken worden, dan kan gezien worden dat voor gelijke parameterwaarden, dezelfde stapgrootte en dezelfde randvoorwaarden,  $\Delta t$  veel kleiner gekozen kon worden met de iteratieve oplossingsmethode dan met de recursieve. Bij de iteratieve methode kon een  $\Delta t$  van 0.01 s gebruikt worden, terwijl bij deze stapgrootte de berekeningen met de recursieve methode het werkgeheugen van de computer overbelastten. Aangezien de oplossing beter benaderd kan worden naarmate de stappen die genomen worden kleiner zijn, wordt dan ook gekozen om in deze scriptie verder te werken met de iteratieve oplossingsmethode.

# 4.4 Vergelijking van het Greenberg-Hasting model en het Oregonator model

De data voor het GH model werden bekomen door middel van een simulatie met  $|\mathcal{L}^*| = 250 \times 250$ , een Moore omgeving (r = 2), 100 tijdstappen, k = 7,  $|S_g| = 1$  en M = 3, waarvan de uitkomst na 50 tijdstappen weergegeven is in Figuur 4.1. Daarnaast werd een simulatie met het Oregonator model uitgevoerd met de parameterwaarden gegeven in Tabel 4.3, voor  $0 \le x \le 5$ ,  $0 \le y \le 5$  en  $0 \le t \le 600$ , met een beginconcentratie aan cerium en HBrO<sub>2</sub> van respectievelijk 0.02 mol 1<sup>-1</sup> en 0.5 mol 1<sup>-1</sup>, d.i. a(x, y, 0) = 0.02 en b(x, y, 0) = 0.5 en met  $\Delta x = \Delta y = 0.1$  en  $\Delta t = 0.01$ . Figuur 4.5(a) geeft het concentratieverloop van cerium in functie van de tijd weer.

De geëxciteerde cellen in het GH model zijn equivalent aan de ceriummolecules uit het Oregonator model. Zowel het Orgegonator model als het GH model beschrijven bijgevolg de oscillatiecyclus van de BZ-reactie, maar simulaties met het GH model vereisen hiervoor minder rekenkracht. De evaluatie van één cyclus van de oscillator nam in het geval van het GH model 15.6 s in beslag, terwijl dit voor het Oregonator model 46 546.1 s ofwel net geen 13 uur duurde. Bijgevolg zou het interessant zijn moest er een relatie tussen beide modellen gevonden worden, zodat simulaties met het GH model vertaald kunnen worden naar simulaties met het Oregonator model. Een simulatie met het GH model is echter uitgedrukt in molecules per tijdstap, terwijl een simulatie met het Oregonator model uitgedrukt is in concentratie in functie van de tijd. Indien een link tussen beide modellen gevonden moet worden, dient een simulatie met het Oregonator model beschouwd te

Parameter	Waarde
$k_1$	$0.259 [s^{-1}]$
$k_2$	$360\ 000\ [s^{-1}]$
$k_3$	$14.4 [s^{-1}]$
$k_4$	$2000 \ [s^{-1}]$
$k_5$	$0.4 \ [s^{-1}]$
Ι	0.33 [M]
J	0.12 [M]
q	0.0002 [-]
0	1 [-]
$\epsilon$	$0.0101 \; [-]$

Tabel 4.3: Parameterwaarden voor simulatie met het Oregonator model [76]



**Figuur 4.5:** Simulatie met het Oregonator model: (a) concentratie cerium en (b) aantal deeltjes cerium in functie van de tijdstappen met de startconcentratie cerium =  $0.02 \text{ mol } 1^{-1}$ 

worden in een zeker volume om het gesimuleerde concentratieverloop om te zetten in een resultaat in aantal molecules. Hier werd uitgegaan van een volume van 1 ml en het resultaat van deze omzetting is weergegeven in Figuur 4.5(b).

Verder dient opgemerkt te worden dat bij een simulatie met het GH model met  $|\mathcal{L}^*| = 250 \times 250$ (Figuur 4.1) het aantal geëxciteerde cellen (= aantal ceriummolecules) in functie van de tijdstappen nagenoeg onveranderd bleef, gemiddeld gezien over de volledige tessellatie. Dit is te verklaren doordat golven continu ontstaan en er op de tessellatie van  $250 \times 250$  cellen in elke tijdstap een ongeveer gelijk aantal golven aanwezig is, wat maakt dat het aantal geëxciteerde cellen per tijdstap ongeveer gelijk bleef. Het aantal geëxciteerde cellen in een kleiner deel van de tessellatie zal sterker variëren dan bij de volledige tessellatie van  $250 \times 250$  cellen. Daarom werd bij de simulatie met het GH model een kleiner deel van de tessellatie beschouwd, namelijk een centraal gelegen blok van  $6 \times 6$  cellen, waarin het aantal geëxciteerde cellen per tijdstap werd geëvalueerd. Figuur 4.6 geeft het resultaat bij beschouwing van  $6 \times 6$  cellen in het midden van de tessellatie, waarbij na een transiënte fase duidelijk het gewenste, oscillerende gedrag waar te nemen is.



**Figuur 4.6:** Gesimuleerd aantal geëxciteerde molecules met het GH model in een centraal gelegenblok van  $6 \times 6$  cellen, waarbij k = 7, M = 3 en  $|S_g| = 1$ 

Het is duidelijk dat de simulaties in Figuur 4.6 en Figuur 4.5(b) niet exact dezelfde vorm hebben, maar wel hetzelfde gedrag, waardoor beide modellen enkel kwalitatief vergeleken kunnen worden. Een tijdsverband, zijnde de relatie tussen een discrete tijdstap *ts* van het GH model en de fysische tijd van het Oregonator model, kan gevonden worden door het vergelijken van de periodiciteit waarmee de pieken in ceriummolecules optreden bij simulaties met beide modellen. Het vergelijken van de piekhoogtes van de ceriummolecules bij simulaties met beide modellen, geeft aanleiding tot een schalingsfactor voor het aantal ceriummolecules (zie Tabel 4.4). Hierbij staat de schalingsfactor voor het getal waarmee het aantal ceriummolecules van een simulatie met het GH model moet vermenigvuldigd worden om tot het aantal ceriummolecules van een simulatie met het Oregonator model te komen.

	Periode	Piekhoogte [molecules]
Oregonator model	147 s	$4 \ 10^{19}$
GH model	7 ts	12
Factor	$21 \text{ s} t \text{ s}^{-1}$	3 33 10 <sup>18</sup> molecules Oregonator model
1 actor	21313	molecules GH model

<b>Tabel 4.4:</b>	Piekhoogte en	periode van	simulaties	met het	Oregonator	model en	GH model
	• •						

# 4.5 Conclusie

In dit hoofdstuk werden twee CA-gebaseerde modellen en één PDV-gebaseerd model geïmplementeerd en kwalitatief bestudeerd. Hier werd voornamelijk aandacht besteed aan het zoeken naar de relatie tussen het GH model en het Oregonator model, waarbij een kwalitatief verband tussen beide modellen gevonden werd. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat de gevonden relatie enkel onder zeer specifieke omstandigheden geldig is en dus moeilijk als een eenvoudig te hanteren relatie bestempeld kan worden. Er zit echter veel potentieel in alledrie de modellen (Hoofdstuk 3) en er dient dus verder en meer diepgaand onderzoek verricht te worden naar de relaties tussen de modellen.

5

# Parametrisatie van modellen voor chemische reacties

In dit hoofdstuk zullen een aantal CA-gebaseerde en PDV-gebaseerde modellen besproken worden voor de beschrijving van chemische reacties, alsook de parametrisatie van deze modellen op basis van experimentele data. De registratie en verwerking van deze data vormen het onderwerp van Sectie 5.1. Vervolgens wordt verder ingegaan op de verschillende CA en PDV modellen die gebruikt worden in deze scriptie. In Sectie 5.2 wordt een asynchroon CA model geïntroduceerd, terwijl Sectie 5.3 handelt over het blok CA model, hetgeen gebruikt wordt om een parametrisatie mee uit de voeren op basis van de geobserveerde meetreeks. Een laatste CA model, een CA model volgens Chopard wordt behandeld in Sectie 5.4. In Sectie 5.5 worden twee PDV-gebaseerde modellen aangebracht die tevens geparametriseerd worden op basis van de geobserveerde meetreeks. In Sectie 5.6 wordt gezocht naar het verband tussen een discrete tijdstap en fysische tijd, waarna in Sectie 5.7 de conclusies uit dit hoofdstuk worden getrokken.

# 5.1 Experimentele data

In deze scriptie werd ervoor gekozen om de principes achter de parametrisatie van CA modellen die chemische reacties beschrijven, uit te leggen aan de hand van een eenvoudig in het laboratorium uit te voeren reactie. Dit zorgt er echter wel voor dat specifieke onderdelen van het gebruikte CA model niet bruikbaar zijn voor andere reacties, maar de algemene principes blijven wel geldig. Er werd geopteerd om te werken met calciumcarbonaat en verdund zoutzuur, dewelke reageren tot calciumchloride, koolstofdioxide en water volgens:

$$\operatorname{CaCO}_{3\,(\mathrm{s})} + 2\operatorname{HCl}_{(\mathrm{aq})} \to \operatorname{CaCl}_{2\,(\mathrm{aq})} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_{(1)} + \operatorname{CO}_{2\,(\mathrm{g})} \uparrow.$$
(5.1)

De snelheid waarmee deze reactie plaatsvindt, kan gemeten worden door het opvolgen van de snelheid waarmee  $CO_2$  gevormd wordt. Dit kan bekomen worden door de reactie uit te voeren in een recipiënt open aan de omgeving en de gewichtsafname op te volgen met een analytische balans. Aangezien  $CO_2$  gasvormig is en bijgevolg aan het recipiënt ontsnapt, kan de vorming van  $CO_2$  bepaald worden als de afname van massa van de oplossing in het open recipiënt in functie van de tijd. Wanneer in reactie (5.1) het CaCO<sub>3</sub> in overmaat is, kan men stellen dat de concentratie aan

CaCO<sub>3</sub> geen invloed uitoefent op de reactiesnelheid en dat de reactiesnelheid enkel afhankelijk is van de concentratie van HCl. Vergelijking (5.2) geeft deze reactiesnelheid  $\sigma [n^1 L^{-3} t^{-1}]$  weer, met  $l [t^{-1}]$  de reactiesnelheidsconstante:

$$\sigma = -l[\mathrm{HCl}]^2. \tag{5.2}$$

#### 5.1.1 Proefopzet

Voor dit experiment werden twee verschillende oplossingen samengevoegd, waarna de reactie startte en de gewichtsafname in functie van de tijd geregistreerd werd. Beide oplossingen werden bereid in plastic maatbekers. Een eerste oplossing bestond uit 35.6 ml gedistilleerd water waaraan 7.5 g CaCO<sub>3</sub> werd toegevoegd. Het gebruikte CaCO<sub>3</sub> was afkomstig van GPR RECTAPUR en had een zuiverheidsgraad van minimaal 99 %. Deze 7.5 g lag ver boven de maximale oplosbaarheid van CaCO<sub>3</sub> in de gegeven hoeveelheid water, waardoor de oplossing op elk gegeven moment zowel voor als tijdens de reactie met CaCO<sub>3</sub> verzadigd bleef. Door deze overmaat aan CaCO<sub>3</sub> mocht onafhankelijkheid van de concentratie aan CaCO<sub>3</sub> voor de reactiesnelheid aangenomen worden en mocht bijgevolg een reactiesnelheid aangenomen worden zoals in (5.2). Een tweede oplossing was een waterige oplossing van HCl, zijnde 14.4 ml van een 23 % (m m<sup>-1</sup>) HCl-oplossing met een dichtheid van 1.1 g ml<sup>-1</sup>. Deze laatste oplossing werd bereid uitgaande van een 37 % (m m<sup>-1</sup>) HCl-oplossing met een dichtheid van 1.18 g ml<sup>-1</sup> van AnalaR NORMAPUR.

#### 5.1.2 Dataverwerking

Na het samenvoegen van de oplossingen vond reactie (5.1) plaats waarbij  $CO_2$  ontsnapte aan de oplossing. Met behulp van een analytische balans van Mettler-Toledo werd deze gewichtsafname geregistreerd in functie van de tijd. De data werden verzameld gedurende 52 minuten, waarbij in het begin elke 10 seconden een meting werd gedaan en naar het einde toe elke 100 seconden. De geregistreerde gewichtsafname is een cumulatieve waarde, doordat de gewichtsafname die geregistreerd werd op een zeker tijdstip de totale gewichtsafname voorstelde. Om de reactie gaande te houden en homogene menging te verzekeren, werd gebruik gemaakt van een magnetische roerder en bijhorend roervlo. Er werd tevens een apart experiment uitgevoerd waarbij de gewichtsafname in functie van de tijd opgemeten werd voor een geroerd mengsel van 35.6 ml gedistilleerd water en 14.4 ml van een 23 % (m m<sup>-1</sup>) HCl-oplossing. Hierbij vond geen reactie plaats door het ontbreken van CaCO<sub>3</sub> en was het bijgevolg mogelijk de gewichtsafname in kaart te brengen die te wijten was aan de evaporatie bij de omstandigheden die heersten in het laboratorium en door het roeren met de roervlo.

Er werd opgemerkt dat er bij het samenvoegen van de twee oplossingen steeds een residuele hoeveelheid vloeistof bleef kleven aan de plastic wand van de maatbekers. Bovendien werd vastgesteld dat bij uitvoering van het experiment in aanwezigheid van  $CaCO_3$  de druppels die opspatten en op de wand van de maatbeker terechtkwamen, in tegenstelling tot wanneer het experiment werd uitgevoerd zonder  $CaCO_3$ , niet terugvloeiden naar de oplossing, maar bleven kleven, waar ze snel



Figuur 5.1: Benodigdheden voor de meting van de gewichtsafname bij reactie van CaCO<sub>3</sub> en HCl

opdroogden door het veel grotere evaporatieoppervlak. Hierdoor kon nog een extra verlies, zijnde de versnelde verdamping van druppels die aan de wand bleven kleven, geïdentificeerd worden.

Ten behoeve van de representativiteit werd de gewichtsafname door evaporatie drie maal herhaald en in het geval van de doorgedreven evaporatie van druppels op de wand van de maatbeker werden de metingen tien maal herhaald. De geregistreerde meetreeks werd vervolgens gecorrigeerd voor deze twee neveneffecten. Het resultaat van de gecorrigeerde data wordt weergegeven in Figuur 5.2. Hierbij wordt wel opgemerkt dat de gewichtsafname door reactie slechts één maal werd herhaald en dat meer metingen nodig zijn, indien een representatief resultaat gewenst is.

# 5.2 Het asynchroon CA model

Het CA model dat het onderwerp vormt van deze sectie is een stochastisch CA model, waarbij de toestanden ( $S = \{H_2O, HCl, CaCO_3\}$ ) van de cellen  $c_{i,j}$  asynchroon aangepast worden. Zoals vermeld in Sectie 3.1 betekent een asynchrone aanpassing dat elke cel van de tessellatie aangepast wordt in elke tijdstap, maar dat deze aanpassing niet voor elke cel tegelijkertijd gebeurt. De volgorde waarin de cellen aangepast worden kan in elke tijdstap dezelfde of verschillend zijn, waarbij in deze scriptie werd gewerkt volgens de laatste werkwijze. Een aanpassing van de toestand van elke cel  $c_{i,j}$  van de tessellatie houdt dus in dat alle cellen geëvalueerd moeten worden, waarbij in elke cel zowel diffusie als reactie plaatsvindt.

Bij de diffusie wordt de inhoud van de centrale cel  $c_{i,j}$  willekeurig verwisseld met één van zijn buren (Figuur 5.3). In het reactiegedeelte van de aanpassing treedt vervolgens reactie op tussen de molecules in de nieuwe omgeving na diffusie met een probabiliteit P. Indien reactie kan optreden dan zijn er, gebaseerd op de stoichiometrie van reactie (5.1), verschillende mogelijkheden (Figuur 5.4):

•  $s(c_{i,j},t) = H_2O$ : een watermolecule is niet reactief en bijgevolg gebeurt er niets (Figuur 5.4(a)).



Figuur 5.2: Cumulatieve massa CO<sub>2</sub> gevormd bij reactie van CaCO<sub>3</sub> met HCl in functie van de tijd



**Figuur 5.3:** Diffusie in een Moore omgeving voor het CA model met asynchrone aanpassing, waarbij de H<sub>2</sub>O, HCl en CaCO<sub>3</sub> molecules respectievelijk wit, rood en blauw zijn

- $s(c_{i,j},t) = \text{HCl:}$  indien er zich nog een HCl molecule, alsook een CaCO<sub>3</sub>-molecule in  $N(c_{i,j})$  bevinden, treedt reactie op met probabiliteit P en worden de drie molecules, betrokken bij de reactie, omgezet in H<sub>2</sub>O (Figuur 5.4(b)). Indien meerdere combinaties voor reactie mogelijk zijn, dan wordt willekeurig één combinatie gekozen.
- $s(c_{i,j}, t) = \text{CaCO}_3$ : indien twee HCl molecules aanwezig zijn in  $N(c_{i,j})$  (indien er meer aanwezig zijn, worden er twee willekeurig gekozen) treedt reactie op met probabiliteit P en worden de drie molecules, betrokken bij de reactie, omgezet in H<sub>2</sub>O (Figuur 5.4(c)).

Figuren 5.3 en 5.4 gebruiken beide de Moore omgeving. Zoals beschreven in Sectie 3.1 rijst bij het gebruik van de Moore omgeving de vraag of cellen die enkel een hoekpunt gemeenschappelijk hebben met de centrale cel dezelfde invloed mogen uitoefenen op deze centrale cel als de cellen die een zijde gemeenschappelijk hebben. Om dit te onderzoeken werd naast de von Neumann en de Moore omgeving in een vierkante tessellatie tevens een hexagonale tessellatie beschouwd (Figuur 3.1(c)). In een hexagonale tessellatie zijn er geen cellen die enkel een hoekpunt gemeenschappelijk hebben met de centrale cel: de zeven buren in een hexagonale tessellatie hebben alle tenminste één zijde gemeenschappelijk met de centrale cel  $c_{i,j}$ .

Er werd gebruik gemaakt van een vierkante en een hexagonale tessellatie van  $100 \times 100$  cellen, zodat  $|\mathcal{L}^*| = 10000$ . De ordening van de cellen is conform de ordening ingevoerd in Figuur 3.4. Voor de aanvang van de eigenlijke simulaties werd voor elk van de omgevingen een lijst aangemaakt die van elke cel  $c_{i,j}$  de omgeving bevat, om het tijdrovende proces te omzeilen om in elke tijdstap van de evaluatie van elke cel opnieuw zijn buren te bepalen. De constructie van een dergelijke burenlijst is echter redelijk complex, aangezien cellen aan de randen een verschillend aantal buren bezitten, afhankelijk van hun positie.

Vervolgens werden de toestanden van de cellen geïnitialiseerd waarbij elke cel een toestand toegewezen kreeg uit  $S = \{H_2O, HCl, CaCO_3\}$  volgens een gewogen keuze op basis van de molaire ratio's van de reagentia en water in het recipiënt. De probabiliteit voor een cel om bij initialisatie de toestand H<sub>2</sub>O, HCl of CaCO<sub>3</sub> te krijgen was respectievelijk 0.9385, 0.0345 en 0.0270. Tevens werd een lijst geïnitialiseerd die voor elke tijdstap het aantal HCl molecules in de tessellatie bijhield. Dit aantal kon met een schalingsfactor vertaald worden in de gevormde hoeveelheid CO<sub>2</sub>. Deze schalingsfactor  $\kappa$  is afhankelijk van  $|\mathcal{L}^*|$ : het aantal CaCO<sub>3</sub> molecules in de tessellatie op t = 0 werd vergeleken met het aantal CaCO<sub>3</sub> molecules aanwezig in 7.5 g CaCO<sub>3</sub> = 0.075 mol CaCO<sub>3</sub>, of met behulp van N<sub>A</sub> gaf dit 4.517 · 10<sup>22</sup> molecules CaCO<sub>3</sub>. Wanneer deze schalingsfactor  $\kappa$  gebruikt



**Figuur 5.4:** Reacties die kunnen plaatsvinden bij een bepaalde reactieprobabiliteit P in een Moore omgeving voor het model met asynchrone aanpassing met de centrale cel (a) H<sub>2</sub>O (wit), (b) HCl (rood) of (c) CaCO<sub>3</sub> (blauw)

werd, in combinatie met de kennis dat twee molecules HCl nodig zijn voor de vorming van één molecule  $CO_2$  en het moleculair gewicht van  $CO_2$ , kon de cumulatieve gewichtsafname door  $CO_2$ -vorming bepaald worden. Na deze initialisatie werden de cellen  $c_{i,j}$  in een vooraf gedefinieerd aantal tijdstappen asynchroon aangepast volgens de werkwijze die hierboven beschreven werd.

Figuren 5.5(a) tot 5.5(c) tonen het resterend aantal HCl molecules, i.e.  $|\{c_{i,j} \in \mathcal{L}^* | s(c_{i,j}, t) = \text{HCl}\}|$ , in functie van de tijdstap voor de bestudeerde tessellaties en omgevingen. Er kan een duidelijke trend opgemerkt worden, onafhankelijk van de beschouwde omgeving: hoe hoger P, hoe sterker de initiële afname van het aantal HCl molecules, hoe sneller de reactie plaatsvindt. Dit is het duidelijkst zichtbaar bij de simulaties met de von Neumann omgeving en het minst duidelijk voor de simulaties met de Moore omgeving voor de vierkante tessellatie. Verder kan gezien worden dat na een groot aantal tijdstappen steeds een evenwicht wordt bereikt, ongeacht de waarde van P of de beschouwde omgeving.

Wanneer simulaties voor verschillende omgevingen en/of tessellaties bij eenzelfde waarde van P(= 0.1) vergeleken worden, zoals in Figuur 5.6, kan gezien worden dat de curve die de afname beschrijft van het aantal HCl molecules in functie van de tijdstappen steeds dezelfde vorm heeft. De curve voor de Moore omgeving (vierkante tessellatie) ligt het laagst, deze voor de von Neumann omgeving (vierkante tessellatie) het hoogst en deze voor de hexagonale tessellatie ligt mooi tussen beide in. Dit is te verklaren doordat een von Neumann omgeving vijf interagerende CA-cellen bevat, terwijl een Moore omgeving er negen bevat, hetgeen ervoor zorgt dat de kans op voorkomen van twee HCl molecules en één CaCO<sub>3</sub> molecule binnen  $N(c_{i,j})$  en bijgevolg ook het optreden van reactie gevoelig hoger ligt in het geval van de Moore omgeving. In deze optiek is het ook logisch dat het met de hexagonale tessellatie gesimuleerde resultaat tussen de twee vorige curves in ligt. Er kan bovendien opgemerkt worden dat wanneer een waarde van P lager dan 0.1 wordt gekozen, de curve voor de hexagonale tessellatie steeds dichter bij deze voor de Moore omgeving zal aanleunen, terwijl deze meer naar de curve voor de von Neumann omgeving zal neigen bij waarden van P hoger dan 0.1. Dit is te verklaren doordat bij hoge(re) waarden van P de kans op reactie aanzienlijk stijgt, hetgeen gecombineerd met het groter aantal interagerende CA-cellen bij de Moore omgeving in een vierkante tessellatie, betekent dat de afname van het aantal HCl molecules voor deze omgeving zeer sterk wordt en deze zich scherper aftekent tegen de twee



**Figuur 5.5:** Gesimuleerd resterend aantal HCl molecules (één simulatie voor elke waarde van P) in elke tijdstap voor het model met asynchrone aanpassing waarbij P = 0.1 (blauw), 0.4 (cyaan) en 0.8 (rood) voor: (a) vierkante tessellatie met von Neumann omgeving, (b) vierkante tessellatie met de Moore omgeving en (c) hexagonale tessellatie

andere beschouwde situaties. Het model beschreven in deze sectie zal in het verder verloop van deze scriptie aangeduid worden als CA Model 1.

Het asynchroon berekenen van  $s(c_{i,j}, t+1)$  bleek echter tijdsintensief en daarom werd gezocht naar een meer doeltreffende implementatie, hetgeen gevonden werd met het blok CA model. De doeltreffendheid van het blok CA model, voornamelijk met betrekking tot de rekentijd, zal aangetoond worden in een volgende sectie.

# 5.3 Het blok CA model

#### 5.3.1 Het model

In het blok CA model kunnen drie delen onderscheiden worden die overlopen worden in elke tijdstap. In een eerste deel wordt de vierkante tessellatie  $\mathcal{L}^*$  opgedeeld in blokken van  $3 \times 3$  cellen. Gemakkelijkheidshalve werd hier een vierkante tessellatie van  $99 \times 99$  cellen beschouwd en periodieke randvoorwaarden, zodat elke cel vervat kan worden in een blok van negen cellen. Merk op dat in het geval van het blok CA model het niet mogelijk is een hexagonale tessellatie in niet overlappende, gelijke blokken te delen zelfs wanneer periodieke randvoorwaarden beschouwd worden. Daarom wordt in deze scriptie voor het blok CA model enkel aandacht besteed aan de vierkante tessellatie. Na de vorming van deze blokken, wordt de inhoud van de negen cellen willekeurig herverdeeld binnen een dergelijk blok om op deze manier diffusie te simuleren, waarna alle blokken opnieuw samengenomen worden.

In een tweede stap worden de cellen van de tessellatie die centraal liggen in een blok van negen cellen (Figuur 5.7) overlopen en wordt aan deze centrale cel  $c_{i,j}$  met een probabiliteit P een reactiestatus 1 toegekend. Hierna wordt nagegaan of in de omgeving van de cellen met reactiestatus 1 de nodige componenten voor reactie, namelijk twee HCl molecules en één CaCO<sub>3</sub> molecule, aanwezig zijn. Indien dit het geval is, dan vindt reactie plaats, analoog aan hoe reactie plaatsvindt bij CA Model 1. Een derde stap gebeurt na de reactie waarbij de bovenste rij cellen  $c_{1,j}$  verwijderd wordt en onderaan wordt toegevoegd, terwijl de uiterst rechtse kolom cellen  $c_{i,j^*}$  in de tessellatie wordt verplaatst naar uiterst links (Figuur 5.8). Hierdoor zijn de centrale cellen die geëvalueerd worden (zie Figuur 5.7) niet in elke tijdstap dezelfde [4].

Figuren 5.9(a) tot 5.9(c) geven de toestanden van de cellen in de tessellatie weer na simulatie met het blok CA model na 0, 3500 en 7000 tijdstappen. De simulaties zijn bekomen bij P = 0.1, een Moore omgeving en waarbij  $\kappa$  en de initiële toestand analoog bepaald werden als bij CA Model 1. Uit Figuur 5.9(a) kan afgeleid worden dat CaCO<sub>3</sub> in overmaat is aan het begin van de gesimuleerde reactie, terwijl Figuren 5.9(b) en 5.9(c) weergeven dat naarmate het aantal tijdstappen toeneemt, het aantal HCl en CaCO<sub>3</sub> molecules vermindert, doordat deze verbruikt worden in de reactie. Het blok CA model zal verder in de scriptie aangeduid worden als CA Model 2.



Figuur 5.6: Gesimuleerd resterend aantal HCl molecules in elke tijdstap voor het model met asynchrone aanpassing met P = 0.1 voor een vierkante tessellatie met (a) de von Neumann omgeving (magenta), (b) met de Moore omgeving (oranje) en (c) hexagonale tessellatie (geel)



**Figuur 5.7:** Aanduiding van de cellen  $c_{i,j}$  van de tessellatie die in elke tijdstap met een probabiliteit P een reactiestatus 1 krijgen, geïllustreerd voor een tessellatie van 9 × 9 cellen



**Figuur 5.8:** Verschuivingen bij het blok CA model, geïllustreerd voor een tessellatie van  $9 \times 9$ : (a) verschuiven van bovenste rij cellen naar onderaan en (b) verschuiven van uiterst rechtse kolom van cellen naar uiterst links



**Figuur 5.9:** Toestanden van de cellen voor simulaties met het blok CA model in  $|\mathcal{L}^*| = 99 \times 99$  met P = 0.1 en de Moore omgeving, waarbij een H<sub>2</sub>O molecule wit is, een HCl molecule rood en een CaCO<sub>3</sub> molecule blauw, na (a) 0 tijdstappen, (b) 3500 tijdstappen en (c) 7000 tijdstappen

# 5.3.2 Vergelijking van het CA model met asynchrone aanpassing en het blok CA model

In dit onderdeel worden CA Model 1 en CA Model 2 met elkaar vergeleken aan de hand van simulaties met beide modellen. Hierbij dient rekening gehouden te worden met het feit dat bij simulaties met CA Model 1 in één tijdstap alle cellen geëvalueerd worden, terwijl dit bij simulaties met CA Model 2 enkel de centrale cel is uit een blok van  $3 \times 3$  cellen (Figuur 5.7). Daarom werd een gesimuleerd resultaat met CA Model 1 na x aantal tijdstappen vergeleken met het gesimuleerd resultaat met CA Model 2 na 9 x tijdstappen. Verder werd bij beide de Moore omgeving en een eenzelfde P (= 0.05) gebruikt.

Figuur 5.10 toont het gesimuleerd resterend aantal HCl-molecules in functie van de tijdstap voor beide modellen. Er kan besloten worden dat bij simulaties met CA Model 1 de HCl molecules sneller verbruikt worden dan bij simulaties met CA Model 2, wat duidelijk wordt door de snellere, initiële afname van het aantal HCl molecules. Wat betreft de snelheid van de simulaties met beide modellen duurt bij aanname van dezelfde omstandigheden voor beide modellen een simulatie van 100 tijdstappen met CA Model 1 51.6 seconden, terwijl een simulatie van 100 tijdstappen met CA Model 2 1.6 seconden duurt, hetgeen betekent dat de simulatie van een tijdstap met CA Model 2 sneller verloopt dan een simulatie met CA Model 1.

#### 5.3.3 Parametrisatie: het principe

De parametrisaties in deze scriptie werden uitgevoerd met behulp van Particle Swarm Optimalisatie (PSO). Er werd gekozen voor een populatie van acht deeltjes (H = 8), aangezien een node van de rekencluster acht processoren bezit en acht deeltjes bijgevolg eenvoudig parallel geëvalueerd kunnen worden. Elk deeltje h is hierbij een P met een waarde van de zoekruimte  $\Omega$ , zijnde [0, 1]. De doelfunctie m die geminimaliseerd dient te worden, wordt gedefinieerd als het gekwadrateerd verschil van de modeldata en geobserveerde data:



Figuur 5.10: Gesimuleerd resterend aantal HCl molecules in elke tijdstap bij P = 0.05 en Moore omgeving voor simulatie met CA Model 1 (blauw) en simulatie met CA Model 2 (groen)

$$RSS = \sum_{i}^{\iota} \left( \text{modeldata}(i) - \text{experimentele data}(i) \right)^{2}, \tag{5.3}$$

waarbij  $\iota$  het aantal geobserveerde datapunten is. Er is tevens nood aan stopcriteria die het algoritme stoppen wanneer één of meerdere vervuld zijn. Een combinatie van drie criteria werd gebruikt:

- Een maximaal aantal evaluaties (*EM*).
- Een beste globale oplossing die een zeker aantal evaluaties onveranderd blijft (ZM).
- Het bereiken van een zekere ondergrens van verbetering (OGV).

De pseudocode voor het algoritme dat de parametrisatie van CA Model 2 met behulp van PSO beschrijft, wordt gegeven in Algoritme 2.

In functie van deze scriptie werden initieel verschillende optimalisatietechnieken, namelijk Hill-Climbing, Simulated Annealing en PSO geïmplementeerd en getest naar hun efficiëntie voor de parametrisatie van CA Model 2 aan de geobserveerde data (Figuur 5.2), waarbij PSO het beste uit de vergelijking kwam. Dit valt te verklaren doordat Hill-Climbing soms een lokaal minimum vond, maar niet het globaal minimum en Simulated Annealing niet steeds de beste oplossing die tijdens het doorlopen van de iteraties van het algoritme gevonden werd, als uiteindelijke oplossing weergaf. Het was bovendien moeilijk om een omgeving  $\Omega^*$  te definiëren, aangezien de parameters continu zijn. Daarom werd geopteerd om in deze scriptie enkel dieper in te gaan op PSO.

#### 5.3.4 Parametrisatie van het blok CA model

Er werd voor het aanvangen van de eigenlijke parametrisatie een beperkte gevoeligheidsanalyse uitgevoerd met verschillende geperturbeerde waarden van P. De waarden van P = 0.2 werden geperturbeerd door een zeker getal bij P op te tellen, respectievelijk er van af te trekken, hetgeen

#### Algoritme 2: Pseudocode algoritme voor de parametrisatie van CA Model 2 met PSO

```
evaluatie \leftarrow 0;

zelfde \leftarrow 0;

Initialiseer x_h, v_h, zbest_h en gbest;
```

```
while evaluatie < EM EN RSS > OGV EN zelfde < ZM do
```

```
Pas v_h en x_h aan volgens vergelijkingen (3.22) en (3.23);
herhaling \leftarrow 0;
```

#### repeat

# repeat Diffusie; Reactie; Verschuif bovenste rij naar helemaal onderaan; Verschuif meest rechtse kolom naar uiterst links; modeldata $\leftarrow$ cumulatief verlies van CO<sub>2</sub>; $t \leftarrow t + 1;$ until t = tMax; nieuwe $zbest_h \leftarrow RSS;$ if *nieuwe* $zbest_h < zbest_h$ then *herhaling* $\leftarrow$ *herhaling* + 1; **until** herhaling = H; *vorige* $\leftarrow$ *gbest*; if $min(zbest_h) < gbest$ then $gbest \leftarrow \min(zbest_h);$ **if** *gbest* = *vorige* **then** | *zelfde* $\leftarrow$ *zelfde* + 1; else | $zelfde \leftarrow 0;$ *evaluatie* $\leftarrow$ *evaluatie* + 1;

aanleiding gaf tot  $P_1$  en  $P_2$ . De perturbaties die gebruikt werden in deze scriptie waren 0.01, 0.02 en 0.03. De gesimuleerde cumulatieve gevormde massa CO<sub>2</sub> werd bepaald voor  $P_1$  en  $P_2$  met CA Model 2, voor 10 000 tijdstappen en  $|\mathcal{L}^*| = 99 \times 99$  cellen, waarbij de Moore omgeving werd gebruikt. Verder in deze sectie zal steeds gebruik gemaakt worden van deze  $\mathcal{L}^*$  en de Moore omgeving tenzij anders vermeld. Hierna werd voor elke 200ste tijdstap het absoluut verschil van de simulatieresultaten, bekomen met  $P_1$  en  $P_2$ , bepaald (Figuren 5.11(a) tot 5.11(c)).

Hieruit kan besloten worden dat het cumulatief absoluut verschil in het begin toeneemt en naar het einde een evenwicht bereikt, hetgeen te verklaren is doordat na een groot aantal tijdstappen een groot deel van de oorspronkelijk aanwezige HCl molecules weggereageerd is. Het stijgende cumulatief absoluut verschil in het begin kan verklaard worden doordat het grootste aantal HCl molecules verbruikt werd in de eerste tijdstappen, gekenmerkt door de steile daling in aantal HCl molecules, dewelke des te steiler is naarmate P groter is. Verder kan gezien worden dat naarmate de perturbatie groter is, het cumulatief absoluut verschil groter is.

Vooraleer CA Model 2 werd geparametriseerd aan de hand van de meetreeks (Figuur 5.2), diende nagegaan te worden of PSO hiertoe in staat zou zijn. Om dit na te gaan werd de  $CO_2$ -vorming gesimuleerd met CA Model 2 bij een waarde van P = 0.05 en gedurende 250 tijdstappen. De bekomen gesimuleerde data werden in een volgende stap gebruikt om CA Model 2 te parametriseren door middel van PSO. Tijdens de parametrisatie werd in elke evaluatie (maximum EM) ook steeds data gesimuleerd bij een zekere waarde van P, die dan vergeleken konden worden met de gesimuleerde data die als input dienden. Indien PSO bruikbaar was, moest de parametrisatie als resultaat opleveren dat P = 0.05. De parametrisatie werd tien maal herhaald met de parameterwaarden uit Tabel 5.1, waarna de tien geoptimaliseerde waarden voor P uitgemiddeld werden, hetgeen een waarde voor P leverde van  $0.047 \pm 0.015$ . Dit resultaat benaderde goed de gezochte waarde. Figuur 5.12 geeft de gesimuleerde gevormde hoeveelheid CO<sub>2</sub> met CA Model 2 voor P = 0.05, P = 0.047, alsook de spreiding rond deze laatste waarde van P.

Verder werd de robuustheid van de procedure nagegaan door de gesimuleerde data bij P = 0.05uit de vorige paragraaf te verstoren met ruis en dan na te gaan welke waarde voor P gevonden werd. De data werden verstoord door middel van een Gaussiaanse filter met gemiddelde 1 en standaardafwijking 0.25 (Figuur 5.13) [86]. Vervolgens werd CA Model 2 opnieuw tien maal geparametriseerd, waarna de waarde van P uitgemiddeld werd. Dit leverde een waarde voor P



Figuur 5.11: Cumulatief absoluut verschil in gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor twee waarden van P = 0.2 waarbij perturbatie werd bij opgeteld, respectievelijk van afgetrokken. Perturbatie van (a) 0.01, (b) 0.02 en (c) 0.03

Parameter	waarde
<b>C</b> <sub>1</sub>	1.3
$C_2$	1.3
ZM	200
H	8
EM	500
OGV	0.01

 Tabel 5.1: Parameterwaarden voor parametrisatie van het blok CA model aan gesimuleerde data zonder ruis met PSO



Figuur 5.12: Gesimuleerde gevormde massa CO<sub>2</sub> voor CA Model 2 met P = 0.05 (blauw), P = 0.047 (rood) en  $P = 0.047 \pm 2 \times 0.015$  (groen)

van  $0.042 \pm 0.012$  (Figuur 5.14). Dit resultaat wijkt uiteraard meer af van de gezochte waarde van 0.05 dan wanneer geparametriseerd werd met de gesimuleerde data zonder ruis, maar is toch nog aanvaardbaar. Er wordt besloten dat de procedure uit Algoritme 2 correct werkt en aldus gebruikt kan worden om CA Model 2 te parametriseren met behulp van de geobserveerde meetreeks.

De parametrisatie van CA Model 2 aan de hand van de gemeten gewichtsafname (Figuur 5.2) werd enkel uitgevoerd voor de eerste 26 datapunten van deze meetreeks, wat betekent dat het laatste datapunt dat gebruikt werd voor de parametrisatie de gevormde hoeveelheid  $CO_2$  was bij 565 seconden. Door niet alle datapunten in beschouwing te nemen, lag de rekentijd niet te hoog, maar konden toch dezelfde principes gehanteerd worden. Aangezien voor simulaties met CA Model 2 een aantal te doorlopen tijdstappen gedefinieerd moet worden, diende een keuze gemaakt te worden omtrent de relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap. De invloed van deze keuze zal vervat zitten in de bekomen waarde voor P. Het gelijkstellen van één tijdstap aan een groter aantal seconden impliceert dat er meer HCl molecules dienen te reageren in die tijdstap om dezelfde gevormde hoeveelheid  $CO_2$  weer te geven als wanneer één tijdstap gelijk is aan een kleiner aantal seconden en dat bijgevolg de reactieprobabiliteit P dient toe te nemen. Hier werd aangenomen dat ts = 0.01 s. CA Model 2 diende bijgevolg voor 56 500 tijdstappen geëvalueerd te worden om alle 26 datapunten te kunnen bestrijken. Er werd voor de parametrisatie opnieuw gebruik gemaakt van de parameterwaarden gegeven in Tabel 5.1.

Initieel kreeg elk partikel h van de zwerm een waarde uit een uniforme verdeling tussen 0 en 1 toegekend. De parametrisatie werd tien maal herhaald en als oplossing voor het inverse probleem werd een gemiddelde waarde voor P van  $0.662 \pm 0.196$  bekomen, hetgeen aanleiding gaf tot een correlatiecoëfficiënt van 0.967 tussen de geobserveerde meetreeks en de gesimuleerde data. Er moet wel opgemerkt worden dat de standaardafwijking in dit geval wel behoorlijk groot is en er bijgevolg voorzichtig dient omgesprongen te worden met de conclusies. Figuur 5.15 geeft de simulaties met CA Model 2 weer voor P = 0.662 en de spreiding op deze waarde van P, alsook de geobserveerde data.

Eerder werd gesteld dat de invloed van de vooropgestelde relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap vervat zat in de gevonden waarde voor P. Dit werd nagegaan door de parametrisatie van CA Model 2 met de geobserveerde data te herhalen met dezelfde parameterwaarden (Tabel 5.1), waarbij enkel de relatie tijd - tijdstap anders gekozen werd: één tijdstap werd gelijkgesteld aan 0.015 seconden. De parametrisatie werd vier maal herhaald en de bekomen, uitgemiddelde waarde voor P was in dit geval  $0.854 \pm 0.169$ . De gesimuleerde gevormde hoeveelheid CO<sub>2</sub> voor P = 0.854, de spreiding hierop en de geobserveerde waarden, worden weergegeven in Figuur 5.16. Dit resultaat toont aan dat doordat één tijdstap nu met meer fysische tijd overeenstemt, de gesimuleerde reactie sneller dient op te treden en dat bijgevolg P hoger moet zijn om dezelfde geobserveerde meetreeks te benaderen.

Tenslotte wordt hier kort ingegaan op de uitbreiding van het blok CA model van 2D naar 3D, aangezien deze uitbreiding tot een meer realistische beschrijving van het spatio-temporele systeem onder studie kan leiden. Er wordt dan ook verwacht dat de gesimuleerde data met dit model een hogere correlatie zullen geven tot de geobserveerde meetreeks. Dezelfde principes, geobserveerde meetreeks en parameterwaarden (Tabel 5.1) werden gebruikt als voor CA Model 2, maar nu voor drie dimensies. De tessellatie bestaat in dit geval uit  $99 \times 99 \times 99$  kubussen en de beschouwde Moore omgeving omvat 27 kubussen als buren. De principes voor diffusie en reactie zijn analoog



Figuur 5.13: Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor CA Model 2 met P = 0.05 (blauw) en de verstoorde data (rood)



Figuur 5.14: Gesimuleerde gevormde massa CO<sub>2</sub> voor CA Model 2 met P = 0.05 (blauw), P = 0.042 (rood) en  $P = 0.042 \pm 2 \times 0.012$  (groen)



**Figuur 5.15:** Gesimuleerde gevormde hoeveelheid  $CO_2$  met CA Model 2 voor P = 0.662 (rood),  $P = 0.662 - 2 \times 0.196$  (groen), P = 1 (bovengrens spreiding)(groen) en de eerste 26 geobserveerde datapunten (blauw)



**Figuur 5.16:** Gesimuleerde gevormde hoeveelheid  $CO_2$  met CA Model 2 met ts = 0.015 s voor  $P = 0.854 \pmod{P} = 0.854 - 2 \times 0.169 \pmod{P} = 1$  (bovengrens spreiding) (groen) en de eerste 26 geobserveerde datapunten (blauw)

aan de principes die vroeger beschreven werden, net als het bepalen van de omschalingsfactor  $\kappa$  en het omzetten van een (resterend) aantal HCl molecules in een cumulatieve massa CO<sub>2</sub>.

Bij de 3D-variant van CA Model 2 dienen in elke tijdstap 107 811 kubussen geëvalueerd te worden, terwijl er bij de 2D-variant slechts 1 089 cellen dienen geëvalueerd te worden. Het valt dus te verwachten dat een parametrisatie op basis van de 3D-variant meer rekenintensief is dan de 2D-variant. Het evalueren van 500 tijdstappen voor de 2D-variant neemt 8.1 s beslag, terwijl dit voor 500 tijdstappen van de 3D-variant neerkomt op 187.1 s.

Er werd tevens een parametrisatie uitgevoerd met de 3D-variant van CA Model 2 aan de eerste 26 datapunten van de geobserveerde meetreeks en dit in vier herhalingen. De uitgemiddelde waarde voor P, bekomen door het oplossen van het inverse probleem, was  $0.177 \pm 0.022$ , hetgeen een correlatiecoëfficiënt gaf van 0.968 tot de geobserveerde meetreeks. Het resultaat is weergegeven in Figuur 5.17, waarbij de geobserveerde meetreeks, de simulatie met de 3D-variant van CA Model 2 met de gevonden waarde voor P met parametrisatie, alsook de spreiding op deze waarde werd weergegeven.

# 5.4 Het CA model volgens Chopard

#### 5.4.1 Het model

Er werd een derde CA model geïmplementeerd ter beschrijving van de reactie van HCl met CaCO<sub>3</sub>, geïnspireerd door Chopard [63], waarnaar verder gerefereerd zal worden als CA Model 3. Hierbij werd opnieuw een eindige tessellatie  $\mathcal{L}^*$  beschouwd, opgebouwd uit vierkanten en met periodieke randvoorwaarden. Het gebruik van periodieke randvoorwaarden verzekert dat er geen molecules uit de tessellatie verdwijnen, tenzij door reactie, hetgeen wel kan optreden bij het gebruik van absorberende randvoorwaarden. Daarboven heeft het gebruik van periodieke randvoorwaarden het voordeel dat voor de cellen langs de randen dezelfde omgeving kan gebruikt worden als voor de cellen centraal in de tessellatie.

Bij CA Model 3 bestaat elke cel  $c_{i,j}$  uit een lijst die steeds vier molecules bevat. De positie van een molecule in deze lijst staat symbool voor een beweging in één van de vier hoofdrichtingen: een molecule op de eerste positie zal in de daaropvolgende tijdstap naar de eerste positie van de lijst van de cel boven  $c_{i,j}$  verschuiven, een molecule op de tweede positie zal verschuiven naar de tweede positie van de lijst van de daaronder gelegen cel, een molecule op de derde positie naar de derde positie van de lijst van de cel rechts van  $c_{i,j}$  en een molecule op de vierde positie tenslotte zal in de volgende tijdstap op de vierde positie in de lijst van de cel links van  $c_{i,j}$  terechtkomen. Dit wordt weergegeven in Figuur 5.18.

Dit model is, net als CA Model 1 en CA Model 2 een iteratief algoritme, waarbij in elke tijdstap eerst met een bepaalde kans  $P_{mix}$  de molecules in elke cel  $c_{i,j}$  willekeurig van positie verwisselen. Vervolgens vinden de verschuivingen zoals vermeld in de vorige paragraaf plaats, synchroon voor alle cellen (Figuur 5.18). Tenslotte treedt reactie op met een bepaalde probabiliteit P tussen de vier molecules in eenzelfde cel, waarbij opnieuw één CaCO<sub>3</sub> molecule en twee HCl molecules nodig zijn voor reactie.



**Figuur 5.17:** Gesimuleerde gevormde hoeveelheid CO<sub>2</sub> met de 3D-variant van CA Model 2 P = 0.177 (rood),  $P = 0.177 \pm 2 \times 0.022$  (groen) en de eerste 26 geobserveerde datapunten (blauw)



**Figuur 5.18:** Voorstelling van het principe van verschuivingen van molecules bij CA Model 3 afhankelijk van de positie in de lijst van de cel  $c_{i,j}$ 

De parameter  $P_{\text{mix}}$  bepaalt de gemiddelde afstand die een deeltje aflegt vooraleer het van richting zal veranderen en is daardoor rechtstreeks gerelateerd aan de diffusiecoëfficiënt. Chopard en Droz [63] stellen dat het verband tussen  $P_{\text{mix}}$  en de diffusiecoëfficiënt  $D[L^2T^{-1}]$  beschreven wordt door vergelijking (5.4), waarbij  $\Delta x$  en  $\Delta t$  respectievelijk de lengte van één cel  $c_{i,j}$  en de duur van één tijdstap voorstellen:

$$D = \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \frac{2 P_{\text{mix}}}{4 (1 - 2 P_{\text{mix}})}.$$
 (5.4)

In deze scriptie wordt  $D = 1 \ 10^{-9} \ \text{m}^2 \ \text{s}^{-1}$  gekozen en indien verder  $\Delta t = 1 \ \text{s}$  en  $\Delta x = 0.001 \ \text{m}$ , dan kan op basis van deze aannames  $P_{\text{mix}}$  bepaald worden door middel van vergelijking (5.4) als 0.00199.

## 5.4.2 Vergelijking van het CA model met asynchrone aanpassing en het CA model volgens Chopard

Hier wordt nagegaan hoe verschillend de simulatieresultaten bekomen met CA Model 3 en CA Model 1 zijn. Er werd geopteerd om CA Model 1 te simuleren voor een vierkante tessellatie met beschouwing van de von Neumann omgeving, omdat in deze omgeving elke cel  $c_{i,j}$  vijf buren bezit, waardoor deze het dichtst aanleunt bij de vier interagerende molecules uit dezelfde lijst bij CA Model 3. Het reactiemechanisme is bij beide modellen hetzelfde en indien P = 0.1 is tevens de reactieprobabiliteit gelijk, hetgeen betekent dat de verschillen tussen simulaties zich situeren op het niveau van de diffusie en het verschil in aantal buren. Wel dient opgemerkt te worden dat simulaties van beide modellen voor gelijke  $\mathcal{L}^*$  niet meteen met elkaar vergeleken kunnen worden. Immers, bij CA Model 3 bevat elke cel  $c_{i,j}$  vier molecules, wat maakt dat er zich bij simulaties met CA Model 1. Hiervoor dient gecorrigeerd te worden indien simulaties met beide modellen met elkaar vergeleken worden.

Als initiële conditie werd voor de simulaties gebruik gemaakt van dezelfde initiële condities uit Sectie 5.2, waarbij elke cel  $c_{i,j}$  een toestand toegewezen kreeg uit  $S = \{H_2O, HCl, CaCO_3\}$  volgens een gewogen keuze op basis van de molaire ratio's van de reagentia en water in het recipiënt. Om verwarring zoveel mogelijk uit te sluiten, wordt hier een nieuwe notatie ingevoerd, waarbij de reactieprobabiliteit voor CA Model 1 wordt aangeduid als  $P_N$  en de reactieprobabiliteit voor CA Model 3 als  $P_C$ . Figuur 5.19 geeft het resultaat weer voor een simulatie van 500 tijdstappen met  $P_C = P_N = 0.1$ . Uit deze figuur blijkt dat de productie van CO<sub>2</sub>, gesimuleerd met CA model 1 veel sneller een evenwicht bereikt. Dit doordat er bij CA Model 1 vijf interagerende molecules zijn, namelijk de vijf buren van  $c_{i,j}$  (waarvan er twee HCl molecules en één CaCO<sub>3</sub> molecule moeten zijn opdat reactie kan plaatsgrijpen), waardoor er meer reactiemogelijkheden zijn dan wanneer maar vier interagerende molecules, namelijk de vier molecules in één cel, in beschouwing genomen worden, zoals het geval is bij CA Model 3. De snelheid waarmee CO<sub>2</sub> gevormd wordt, neemt echter niet proportioneel toe met het aantal interagerende molecules. Dit werd duidelijk wanneer de  $P_C$  één vierde hoger genomen werd ( $P_C = 0.125$ ) om te compenseren voor het minder aantal interagerende molecules: de curve voor de simulatie met CA Model 3 met deze nieuwe waarde voor  $P_C$  ligt nog steeds beduidend lager dan deze voor de simulatie met CA Model 1 ( $P_N = 0.1$ ), hetgeen gezien kan worden in Figuur 5.20.

Om te zien hoeveel lager  $P_N$  moet zijn dan  $P_C$  opdat beide modellen gelijkaardige resultaten zouden voortbrengen, werd met behulp van PSO  $P_N$  aangepast volgens de eerder beschreven principes. Gesimuleerde data met CA Model 3 met  $P_C = 0.1$  en voor 300 tijdstappen werden gegenereerd, waarna CA Model 1 geparameteriseerd werd met de parameterwaarden uit Tabel 5.2. Deze parametrisatie gaf een waarde voor  $P_N$  van 0.00833 en een correlatiecoëfficiënt van 0.997 tussen de gesimuleerde data van CA Model 3 en CA Model 1. Figuur 5.21 geeft een simulatie met CA Model 3 met  $P_C = 0.1$  en een simulatie met CA Model 1 met  $P_N = 0.00833$  weer. Aangezien beide simulaties nu een gelijkaardig verloop kennen, kan besloten worden dat  $P_N$  meer dan een factor tien kleiner moet zijn dan  $P_C$ , wat aantoont dat het verschil in diffusie en aantal interagerende molecules tussen beide modellen een grote impact heeft op de gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$ , waarbij de snelheid waarmee  $CO_2$  gevormd wordt bij een simulatie met CA Model 1 veel hoger ligt dan bij een simulatie met CA Model 3.

Tenslotte wordt hier opgemerkt dat het tevens mogelijk is simulaties met CA Model 3 te vergelijken met simulaties met CA Model 2. Dit werd echter in deze scriptie niet behandeld, omdat de negen interagerend molecules voor reactie bij CA Model 2 (i.e. de negen buren uit de Moore omgeving) nog meer afwijken van de vier interagerende molecules voor reactie bij CA Model 3.

# 5.5 De continue modellen

Zoals besproken in Hoofdstuk 3 bieden CA vaak een alternatief voor de meer bestudeerde en gebruikte PDV bij het beschrijven van spatio-temporele processen. Omwille van deze reden wordt in deze scriptie nagegaan of er door parametrisatie van PDV-gebaseerde, continue modellen een hogere correlatie kan gevonden worden met de geobserveerde meetreeks dan met de CA modellen. Hiertoe werden twee continue modellen geïmplementeerd. De twee stelsels PDV die aan de basis lagen van deze modellen, werden afgeleid van enerzijds de klassieke snelheidsvergelijking (vergelijking (5.2)) en anderzijds het CA model met asynchrone aanpassing (CA Model 1).

Parameter	waarde
<b>C</b> <sub>1</sub>	1.3
$C_2$	1.3
ZM	200
H	7
EM	500
OGV	0.01

 Tabel 5.2: Parameterwaarden voor parametrisatie van CA Model 1 met de gesimuleerde data bekomen met CA Model 3



**Figuur 5.19:** Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor 500 tijdstappen met CA Model 1 (blauw) en met CA Model 3 (cyan), met  $P_C = P_N = 0.1$ 



**Figuur 5.20:** Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor 500 tijdstappen met CA Model 1 (blauw) en met CA Model 3 (cyan), met  $P_C = 0.125$  en  $P_N = 0.1$ 



**Figuur 5.21:** Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor 500 tijdstappen met CA Model 1 (blauw) en met CA Model 3 (cyan), met  $P_C = 0.1$  en  $P_N = 0.00833$ 

#### 5.5.1 Continu model op basis van de klassieke reactiesnelheidsvergelijking

Uitgaande van vergelijking (5.2) kan een PDV opgesteld worden die de reactie van HCl met  $CaCO_3$  beschrijft. Om de verandering in concentratie aan HCl te beschrijven in functie van de tijd en in functie van de positie, dient naast vergelijking (5.2), dewelke de verandering in concentratie beschrijft door reactie, tevens diffusie in rekening gebracht te worden. Dit leidt tot volgende vergelijking:

$$\frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial t} = D \nabla^2 [\text{HCl}] - l[\text{HCl}]^2, \qquad (5.5)$$

$$= D\left(\frac{\partial^2[\mathrm{HCl}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[\mathrm{HCl}]}{\partial y^2}\right) - l[\mathrm{HCl}]^2, \tag{5.6}$$

waarbij D de diffusiecoëfficiënt voorstelt en deze, zoals reeds vermeld in Hoofdstuk 3, buiten de Laplaciaan kan gebracht worden indien deze onafhankelijk is van de positie zoals in een homogeen medium het geval is. Voor D wordt hier, net als eerder in de scriptie, een waarde van  $1 \ 10^{-9} \ m^2 \ s^{-1}$  gekozen. Dit continue model zal verder in de scriptie als PDV Model 1 benoemd worden.

#### 5.5.2 Partiële differentiaalvergelijking op basis van CA model

Volgens *Reichenbach et al.* [1] kan een stochastisch, ruimtelijk systeem omgevormd worden tot een stelsel stochastische PDV. Hiervoor wordt een vierkante, eindige tessellatie  $\mathcal{L}^*$  verondersteld, waarbij elke cel  $c_{i,j}$  ofwel bezet is door één molecule ofwel leeg is. Verder is reactie enkel toegestaan tussen de dichtste buren, dewelke bepaald worden door de beschouwde omgeving  $N(c_{i,j})$ en wordt aan elke molecule een vorm van mobiliteit toegekend, namelijk  $\gamma$ , de snelheid waarmee molecules hun positie kunnen wisselen met een andere molecule uit hun omgeving of kunnen verspringen naar een lege plaats in hun omgeving.
Laat  $\tau$  (=  $i^* = j^*$ ) de lineaire grootte zijn van een *d*-dimensionele hyperkubische tessellatie, zodat het totaal aantal plaatsen in de tessellatie gelijk is aan  $\omega = \tau^d$ . Door  $\tau$  te kiezen als de basislengteeenheid, kan de macroscopische diffusiecoëfficiënt *D* volgens *Reichenbach et al.* [1] gedefinieerd worden als:

$$D = \gamma \ d^{-1} \omega^{-2/d}.$$
 (5.7)

Wanneer een systeem wordt onderzocht in de continuum limiet ( $\omega \rightarrow +\infty$ ), kan de diffusieconstante *D* eindig en constant beschouwd worden [1]. Wordt het gedrag van tweedimensionale systemen (d = 2) onderzocht en wordt voor de diffusieconstante een waarde gekozen van 1 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, dan kan  $\gamma$  uitgedrukt worden als:

$$\gamma = 2 \omega D, \tag{5.8}$$

$$= 2 \, 10^{-9} \tau^2. \tag{5.9}$$

Uit vergelijking (5.9) kan gezien worden dat  $\gamma$  rechtevenredig is met  $\tau^2$  en bijgevolg met de tessellatiegrootte  $|\mathcal{L}^*|$ . *Reichenbach et al.* vermelden bovendien dat er een treffende overeenkomst is tussen de simulaties met het CA model dat zij gebruikten voor de simulatie van microbiële competitie en de resultaten die bekomen werden door oplossen van de PDV afgeleid van dit CA model, vooral bij toenemende  $\tau$ .

Wordt tenslotte het coördinatiegetal  $\zeta = 2 d$  gedefinieerd als het aantal dichtste buren van elke cel,  $P^*$  als de reactieprobabiliteit, de concentratie aan HCl en CaCO<sub>3</sub> op tijdstip t en op positie  $\mathbf{r} = (x, y)$  als X(x, y, t) respectievelijk Y(x, y, t) en de afstand tussen de dichtste buren in de x-richting als  $\Delta x$  en in de y-richting als  $\Delta y$ , dan is het mogelijk volgende vergelijking te bekomen voor de tijdsevolutie van de gemiddelde waarde van X(x, y, t) in een von Neumann omgeving [1]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{\zeta} \Big[ 2 \gamma \Big( X(x - \Delta x, y, t) + X(x + \Delta x, y, t) + X(x, y - \Delta y, t) + X(x, y + \Delta y, t) - 4X(x, y, t) \Big) - Y(x, y, t) \Big( X(x - \Delta x, y, t) (Y(x + \Delta x, y, t) + Y(x, y + \Delta y, t) + Y(x, y - \Delta y, t)) + X(x + \Delta x, y, t) (Y(x - \Delta x, y, t) + Y(x, y + \Delta y, t) + Y(x, y - \Delta y, t)) + X(x, y - \Delta y, t) (Y(x - \Delta x, y, t) + Y(x + \Delta x, y, t) + Y(x, y - \Delta y, t)) + X(x, y + \Delta y, t) (Y(x - \Delta x, y, t) + Y(x + \Delta x, y, t) + Y(x, y - \Delta y, t)) \Big]$$
(5.10)

In de continuum limiet gaat  $\Delta x \to 0$ , alsook  $\Delta y \to 0$  en geldt dus ook  $\Delta r = \omega^{-1/d} \to 0$ . Dit laat toe om r te behandelen als een continue variable waardoor het gebruik van de Taylorbenadering gerechtvaardigd is:

$$X(\mathbf{r} \pm \Delta r, t) = X(\mathbf{r}, t) \pm \Delta r X(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} \Delta r^2 X(\mathbf{r}, t).$$
(5.11)

Wanneer vergelijking (5.11) samen met  $\zeta = 4$  in beschouwing genomen wordt, kan vergelijking (5.10) geschreven worden als:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2\gamma\,\Delta r^2}{\zeta} \cdot \frac{1}{2} \left( 2\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) - \frac{12P^*}{\zeta} X(x,y,t)^2 \, Y(x,y,t), \tag{5.12}$$

$$= \frac{\gamma \,\Delta r^2}{2} \left( \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) - 3P^* X(x, y, t)^2 \, Y(x, y, t). \tag{5.13}$$

Door een analoge vergelijking op te stellen voor  $\frac{\partial Y}{\partial t}$  en rekening te houden met het feit dat  $\gamma \Delta r^2 = 2 D$  en X en Y te vervangen door respectievelijk [HCl] en [CaCO<sub>3</sub>], kan volgend stelsel bekomen worden voor een von Neumann omgeving:

$$\begin{cases} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 [\text{HCl}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [\text{HCl}]}{\partial y^2}\right) - 3P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3], \text{ (a)} \\\\ \frac{\partial [\text{CaCO}_3]}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 [\text{CaCO}_3]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [\text{CaCO}_3]}{\partial y^2}\right) - \frac{3}{2}P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3]. \text{ (b)} \end{cases}$$
(5.14)

Een gelijkaardig stelsel van vergelijkingen kan opgesteld worden indien een Moore omgeving beschouwd wordt. Hierbij verschillen enkel de coëfficiënten die voor de parameter  $P^*$  staan. Tabel 5.3 geeft deze coëfficiënten weer voor een vierkante en een hexagonale tessellatie.

Naar dit model zal verder in de scriptie verwezen worden als PDV Model 2.

**Tabel 5.3:** Coëfficiënten voor  $P^*$  in stelsel (5.14) en analoge stelsels afgeleid gebruikmakend van deMoore voor de vierkante en hexagonale tessellatie

Omgeving	vergelijking (5.14a)	vergelijking (5.14b)
von Neumann (vierkante tessellatie)	3	$\frac{3}{2}$
Moore (vierkante tessellatie)	14	7
Moore (hexagonale tessellatie)	$\frac{15}{2}$	$\frac{15}{4}$

#### 5.5.3 Parametrisatie van de continue modellen

In dit onderdeel worden PDV Model 1 en PDV Model 2 geparameteriseerd door gebruik te maken van de geobserveerde meetreeks (Figuur 5.2). Zowel voor PDV Model 1 als voor PDV Model 2 werd de parametrisatie tien maal uitgevoerd met behulp van PSO in overeenstemming met de methode, beschreven eerder in deze scriptie en met de parameterwaarden zoals weergegeven in Tabel 5.4. Bij de parametrisatie van de modellen werd enkel gebruik gemaakt van de eerste 26 datapunten van de geobserveerde meetreeks, waarbij dus het laatste gebruikte datapunt dit bij 565 s was. Het resultaat van elk van de tien parameterisaties van PDV Model 1 en PDV Model 2 was respectievelijk een waarde voor l en  $P^*$ , waarna de resultaten van deze tien herhalingen werden uitgemiddeld. Voor de parametrisatie van simulaties met PDV Model 1 levert dit een gemiddelde waarde voor l van  $0.0628 \pm 0.00294$ , hetgeen aanleiding geeft tot een correlatiecoëfficiënt van 0.926 van PDV Model 1 aan de geobserveerde meetreeks. Figuur 5.22 geeft de geobserveerde meetreeks en de gesimuleerde massa  $CO_2$  voor l = 0.0628 weer, alsook de spreiding rond deze waarde.

Om na te gaan of de PDV die gebaseerd zijn op het CA model (stelsel (5.14)) performanter zijn dan deze gebaseerd op de klassieke snelheidsvergelijking (stelsel (5.6)), werd ook PDV Model 2 voor een vierkante tessellatie met de Moore omgeving beschouwd:

$$\begin{cases} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 [\text{HCl}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [\text{HCl}]}{\partial y^2}\right) - 14 P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3],\\ \\ \frac{\partial [\text{CaCO}_3]}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 [\text{CaCO}_3]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [\text{CaCO}_3]}{\partial y^2}\right) - 7 P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3]. \end{cases}$$
(5.15)

In de eerste plaats werd getracht een analytische oplossing te vinden voor het reactiegedeelte van stelsel (5.15):

$$\begin{cases} \frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial t} = -14 P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3], \\ \\ \frac{\partial [\text{CaCO}_3]}{\partial t} = -7 P^* [\text{HCl}]^2 [\text{CaCO}_3]. \end{cases}$$
(5.16)

Tabel 5.4: Parameterwaarden voor parametrisatie van PDV Model 1 met behulp van PSO

Parameter	waarde
$C_1$	1.3
$\mathrm{C}_2$	1.3
ZM	150
Н	7
EM	500
OGV	0.01



**Figuur 5.22:** Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor PDV Model 1 met l = 0.0628 (rood),  $l = 0.0628 \pm 2 \times 0.00294$  (groen) en de geobserveerde meetreeks (blauw)

De evenwichtspunten van het reactiegedeelte van het stelsel zijn alle punten waarbij op zijn minst één van de reagentia (HCl en CaCO<sub>3</sub>) gelijk is aan nul, waarbij het punt (0,0) een asymptotisch stabiel evenwichtspunt is. Een kwantitatieve oplossing door middel van linearisatie rond één van deze evenwichtspunten was niet mogelijk doordat de Jacobiaan een 2 × 2 matrix is met op elke positie een nul, zodat deze niet geïnverteerd kan worden. Een kwalitatieve studie van de evenwichtspunten kon wel uitgevoerd worden door het fasevlak van stelsel (5.16) te bestuderen. Figuur 5.23 geeft het fasevlak van de reactie weer, waarbij er kan gezien worden dat er zich steeds evenwicht instelt wanneer de concentratie aan HCl nul is (ongeacht de concentratie aan CaCO<sub>3</sub>) of wanneer de concentratie aan CaCO<sub>3</sub> nul is (ongeacht de concentratie aan HCl), hetgeen kan vertaald worden naar de werkelijkheid doordat de reactie inderdaad stopt wanneer één van beide componenten volledig opgebruikt is.

Hierna werd PDV Model 2 geparametriseerd, waarbij het gemiddelde na tien herhalingen een waarde gaf voor  $P^* = 0.00516 \pm 0.00190$ , hetgeen resulteerde in een correlatiecoëfficiënt van 0.975 met betrekking tot de experimentele data. Hieruit kan besloten worden dat de PDV gebaseerd op het CA model performanter zijn dan deze op basis van de klassieke snelheidsvergelijking. Figuur 5.24 geeft de geobserveerde data en de gesimuleerde massa CO<sub>2</sub> voor  $P^* = 0.00516$  weer, alsook de spreiding rond deze waarde. Er dient wel opgemerkt te worden de standaardafwijking op de geparameteriseerde waarde van  $P^*$ , relatief gezien, hoger is dan de geparameteriseerde waarde van l. Wordt de correlatie van simulaties na de parametrisatie van PDV Model 1 en PDV Model 2 tot de geobserveerde meetreeks vergeleken met de correlatie van simulaties na de parametrisatie van PDV Model 2 hoger ligt dan bij simulaties met PDV Model 1, maar wel lager dan voor simulaties met PDV Model 2 (Figuur 5.25).

In Figuur 5.25 werd voor de simulatie met CA Model 2 gebruik gemaakt van de vooropgestelde relatie dat één tijdstap gelijk is aan 0.01 seconde. Aangezien echter simulaties met PDV Model 1 en PDV Model 2 een gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  weergeven in functie van de fysische tijd en de simulatie met CA Model 2 dezelfde gevormde massa  $CO_2$  weergeeft, maar nu in functie



Figuur 5.23: Fasevlak voor reactiegedeelte van (5.15)



**Figuur 5.24:** Gesimuleerde gevormde massa CO<sub>2</sub> voor PDV Model 2 met  $P^* = 0.00516$  (rood),  $P^* = 0.00516 \pm 2 \times 0.00190$  (groen) en de geobserveerde meetreeks (blauw)



Figuur 5.25: Gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  voor CA Model 2 met P = 0.662 en ts = 0.01s (rood), voor PDV Model 1 met l = 0.0628 (groen), voor PDV Model 2 met  $P^* = 0.00516$  (oranje) en de geobserveerde meetreeks (blauw)

van een discrete tijdstap ts, kan er naar een relatie gezocht worden tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap. Tot hiertoe werd steeds een relatie tussen de tijd en een tijdstap vooropgesteld en het gedrag verklaard via een parametrisatie van het model. In een volgende sectie zal echter een relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap gezocht worden bij een vaste parametrisatie.

#### 5.6 Relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap

In de voorgaande secties werden de simulaties met een CA model meestal weergegeven in functie van de tijdstappen. Bij het experiment, beschreven in Sectie 5.1, werd de gevormde hoeveelheid  $CO_2$  echter geregistreerd in functie van de tijd. De vraag stelt zich bijgevolg hoe een meeteenheid als tijdstap gelinkt kan worden aan een tijd in seconden. Om een antwoord op deze vraag te formuleren, kan er gesteund worden op simulaties met PDV Model 1 en PDV Model 2 aan de ene kant (simulaties in functie van fysische tijd) en simulaties met CA Model 1, CA Model 2 en CA Model 3 aan de andere kant (simulaties in functie van discrete tijdstap). In deze scriptie werd ervoor gekozen om verder te werken met CA Model 2 en PDV Model 2, aangezien er onder de CA modellen het meeste onderzoek verricht werd naar CA Model 2 en dat simulatieresultaten met PDV Model 2 een hogere correlatie gaven tot de experimentele meetreeks dan simulatieresultaten met PDV Model 1.

De simulatieresultaten, bekomen met CA Model 2 zijn afhankelijk van de tessellatiegrootte  $|\mathcal{L}^*|$ , de omgevingsfunctie  $N(c_{i,j})$  en het al dan niet in rekening brengen van een diffusieprobabiliteit. Bij de beschrijving van CA Model 2 werd aangenomen dat diffusie optrad in elke tijdstap in elke cel  $c_{i,j}$ , i.e. diffusie trad op met probabiliteit 1. Er kan echter ook voor gekozen worden om een diffusieprobabiliteit  $P_{\text{dif}}$  (< 1) te definiëren. Om de waarde van deze  $P_{\text{dif}}$  te bepalen, alsook de waarde van P, werd gebruik gemaakt van vergelijkingen (5.17) en (5.18) [1]:

$$P_{\rm dif} = \frac{\gamma}{\gamma + \upsilon}, \tag{5.17}$$

$$P = \frac{\upsilon}{\gamma + \upsilon},\tag{5.18}$$

waarbij  $\gamma$  de diffusiesnelheid voorstelt en v de reactiesnelheid. De diffusiesnelheid  $\gamma$  werd reeds geïntroduceerd, waar gesteld werd dat de waarde van  $\gamma$  afhankelijk is van  $|\mathcal{L}^*|$  volgens vergelijking (5.9). Tabel 5.5 geeft voor verschillende tessellatiegroottes de waarde van  $\gamma$  weer, alsook de waarden voor  $P_{\text{dif}}$ , P en de schalingsfactor  $\kappa$  voor verschillende tessellatiegroottes  $|\mathcal{L}^*|$ . De reactiesnelheid v is een maat voor de probabiliteit dat een bepaalde molecule zal betrokken zijn in reactie in een bepaalde tijdstap, waarvoor in deze scriptie een constante waarde van 0.5 gekozen wordt. De keuze aan v een waarde van 0.5 toe te kennen is gemotiveerd door de  $\gamma$ -waarden in Tabel 5.5, waarbij een te lage of een te hoge waarde voor v het relatief aandeel van reactie ten opzichte van diffusie te laag, respectievelijk te hoog zou maken wanneer P en  $P_{\text{dif}}$  worden bepaald volgens vergelijkingen (5.17) en (5.18).

De gesimuleerde gevormde hoeveelheid  $CO_2$  werd voor de drie verschillende tessellatiegroottes, vermeld in Tabel 5.5, bepaald op verschillende tijdstappen tussen 0 en 150 en dit zowel voor de von Neumann als de Moore omgeving en voor elke tessellatiegrootte éénmaal met  $P_{dif} = 1$  en éénmaal met  $P_{dif}$  volgens Tabel 5.5. Daarnaast werd ook de gesimuleerde gevormde hoeveelheid  $CO_2$  met PDV Model 2 bepaald voor drie seconden. De keuze om de simulatie met PDV Model 2 voor drie seconden te doen, steunt op het feit dat de gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  na drie seconden met PDV Model 2 reeds groter is dan de gesimuleerde gevormde massa  $CO_2$  met CA Model 2 na 150 tijdstappen. Vervolgens werd er gebruik gemaakt van een lineaire interpolatie om te bepalen met hoeveel seconden één tijdstap van het CA model overeenkomt.

Hiervoor werd nagegaan tussen welke twee waarden van de met PDV Model 2 gesimuleerde tijdreeks, de waarde van een simulatie met CA Model 2 op een bepaalde discrete tijdstap lag. Deze twee waarden hadden corresponderende tijdstippen in seconden, waarna via lineaire interpolatie een fysische tijd kon gelinkt worden aan deze tijdstap. Op deze manier werd een datareeks bekomen die weergeeft met hoeveel seconden elke tijdstap overeenkomt, waarbij er vervolgens een relatie werd gezocht tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap. Verschillende (goede) relaties voor de verschillende tessellatiegroottes waren mogelijk, maar de vorm van de curve van elke relatie was steeds gelijkaardig. Daarom werd één datareeks gekozen om via CurveExpert de drie best passende relaties te bepalen om de fysische tijd te linken aan een discrete tijdstap, hetgeen feitelijk

Tessellatiegrootte	$\gamma$	$P_{\rm dif}$	P	$\kappa$
$60 \times 60$	0.072	0.126	0.874	$3.575 \ 10^{20}$
$100 \times 100$	0.200	0.286	0.714	$1.287 \ 10^{20}$
$160 \times 160$	0.512	0.506	0.494	5.027 $10^{19}$

**Tabel 5.5:**  $P_{\text{dif}}$ , P,  $\gamma$  (dimensieloos) en  $\kappa$  (aantal molecules HCl in de tessellatie per aantal molecules in de fysische reactie) voor verschillende tessellatiegroottes

een parametrisatie van de tijdstap is. De drie geselecteerde relaties waren een lineaire relatie (vergelijking (5.19)) en twee exponentiële relaties (vergelijkingen (5.20) en (5.21)), waarbij a, b en cde te bepalen parameters van de verschillende relaties zijn.

$$y = a + bx, \tag{5.19}$$

$$y = a(b - e^{-cx}),$$
 (5.20)

$$y = a (1 - e^{-bx}). (5.21)$$

In wat volgt zullen deze drie relaties aangeduid worden als respectievelijk lin, exp1 en exp2. Om voor de verschillende tessellatiegroottes en beschouwde omgevingen te kiezen tussen de drie relaties, werd gebruik gemaakt van het Akaike Informatie Criterium (AIC) dat gedefinieerd wordt als [87]:

$$AIC = 2\eta + \iota \left[\ln(\frac{RSS}{\iota})\right],\tag{5.22}$$

waarbij  $\eta$  het aantal te schatten parameters is, RSS de residuële som van kwadraten (vergelijking (5.3)) en  $\iota$  het aantal datapunten. Hoe lager de waarde voor het AIC is, hoe beter: een relatie, gegeven een datareeks, met een lage waarde voor het AIC geeft de beste verklaring voor de data met een minimum aan vrije parameters.

Tabel 5.6 geeft weer welke relatie de laagste waarde voor het AIC gaf, alsook de bijhorende correlatiecoëfficiënt. Uit deze tabel kan besloten worden dat elk van de drie relaties aan bod komen. Er dient wel opgemerkt te worden dat de waarden voor het AIC voor elk van de drie relaties bij elk van de datareeksen zeer dicht bij elkaar lagen. Bijgevolg kan besloten worden dat indien slechts één relatie zou gekozen worden om alle datareeksen mee te beschrijven, de fout die hierdoor gemaakt wordt, klein zal zijn.

Figuren 5.26 tot 5.28 geven een voorbeeld van elke van de drie relaties. Figure 5.26 geeft de relatie voor een simulatie met CA Model 2, waarbij  $|\mathcal{L}^*| = 160 \times 160$  cellen,  $P_{\text{dif}} = 1$  en de Moore omgeving, waarbij vergelijking (5.19) het laagste AIC leverde met a = 0.00114 is en b = 0.00107. Figure 5.27 vervolgens geeft de relatie voor een simulatie met CA Model 2, waarbij  $|\mathcal{L}^*| = 160 \times 160$  cellen,  $P_{\text{dif}} < 1$  en de von Neumann omgeving, waarbij vergelijking (5.20) het laagste AIC leverde met a = 0.380, b = 0.983 en c = 0.00207. Figure 5.28 tenslotte geeft de relatie voor een simulatie met CA Model 2, waarbij  $|\mathcal{L}^*| = 100 \times 100$  cellen,  $P_{\text{dif}} < 1$  en de Moore

**Tabel 5.6:** Best passende relatie aan gesimuleerde data met CA Model 2 voor verschillende combinaties van tessellatiegrootte, omgeving en  $P_{\text{dif}}$  al dan niet gelijk aan één en de bijhorende correlatiecoëfficiënt

	Moore	Moore	von Neumann	von Neumann
Tessellatiegrootte	$P_{\rm dif} = 1$	$P_{\rm dif} < 1$	$P_{\rm dif} = 1$	$P_{\rm dif} < 1$
$60 \times 60$	exp2 (0.997)	exp1 (0.994)	lin (0.984)	exp1 (0.993)
$100 \times 100$	lin (0.998)	exp2 (0.996)	exp2 (0.997)	exp2 (0.998)
$160 \times 160$	lin (0.998)	exp1 (0.994)	lin (0.998)	exp1 (0.993)

omgeving, waarbij vergelijking (5.21) het laagste AIC leverde met a = 0.761 is en b = 0.00505. Het is bovendien duidelijk uit deze figuren dat de drie relaties gelijkaardige curves opleveren.

#### 5.7 Conclusies

In dit hoofdstuk werden verschillende CA-gebaseerde en continue modellen geïmplementeerd voor het oplossen van het inverse probleem met betrekking tot de data geregistreerd bij de reactie van HCl met CaCO<sub>3</sub>. Hierbij kon aangetoond worden dat het mogelijk was met hoge correlatie om de verschillende modellen te parametriseren. Simulaties met de verschillende modellen werden vergeleken met elkaar waarbij de hoogste correlatie gevonden werd voor het continu model waarvan de PDV, die aan de basis van het model lagen, afgeleid waren op basis van een CA model. Bij de CA modellen werd vooral dieper ingegaan op het blok CA model, dat snel en performant is vergeleken met andere CA modellen, en potentieel biedt om de modellering van het spatio-temporeel systeem in 3D uit te voeren.

Verder werd aandacht besteed in dit hoofdstuk aan de relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap. Hiervoor werden gesimuleerde data van een continu model in gevormde massa  $CO_2$  in functie van de tijd gelinkt aan gesimuleerde data met het blok CA model in gevormde massa  $CO_2$  in functie van de tijdstappen. De relatie tussen tijd en tijdstap werd gegeven door een lineaire of exponentiële relatie met twee of drie parameters, waarbij alledrie aanleiding gaven tot een hoge correlatiecoëfficiënt. Hieruit kon besloten worden dat de fout die gemaakt zou worden door één relatie te kiezen om alle onderzochte datasets mee te beschrijven, klein zou zijn.



Figuur 5.26: Lineaire relatie (lin) tussen fysische tijd en een discrete tijdstap met a = 0.0.00114 en b = 0.00107



Figuur 5.27: Exponentiële relatie (exp1) tussen fysische tijd en een discrete tijdstap met a = 0.380, b = 0.983 en c = 0.00207



Figuur 5.28: Exponentiële relatie (exp2) tussen fysische tijd en een discrete tijdstap met a = 0.761 is en b = 0.00505

6

# Voortschrijdend gemiddelde cellulaire automaten

In dit hoofdstuk wordt de diffusie van een zout in gedistilleerd water alsook de diffusie van een inktdruppel in een met gedistilleerd water gevuld petriplaatje gemodelleerd aan de hand van een deterministische CCA, zijnde een voortschrijdend gemiddelde CA (VGCA). Eerst wordt dieper ingegaan op de proefopzet van deze twee proeven en de verwerking van de data die daaruit voortkwamen (Secties 6.1 en 6.2). Vervolgens wordt het gebruikte VGCA geïntroduceerd (Sectie 6.3), waarna een beschrijving volgt van de relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het VGCA model voor beide experimenten (Secties 6.4 en 6.5). In een laatste sectie (Sectie 6.6) tenslotte, worden een aantal conclusies getrokken aan de hand van de resultaten uit de voorgaande secties.

# 6.1 Diffusie van zout in water

Om de diffusiesnelheid van keukenzout (NaCl) in gedistilleerd water doorheen een membraan te registreren, werd een gepaste constructie gebouwd. Deze constructie vormt het onderwerp van een eerste subsectie, terwijl een tweede subsectie verder ingaat op de verwerking van de bekomen data.

## 6.1.1 Proefopzet

De opstelling die gebruikt werd voor het registeren van data wordt weergegeven in Figuur 6.1(a) en een schematisch overzicht van de opstelling wordt weergegeven in Figuur 6.1(b). De opstelling bestond uit een gehalveerde regenbuis (langs de dwarsdoorsnede) met een diameter van 0.1 m die waterdicht afgesloten was aan de uiteinden. In deze buis werd tevens een schaal aangebracht die toeliet om te bepalen op welke afstand van het membraan (Whatman, categorie 43, poriegrootte 16  $\mu$ m) (5) er metingen verricht werden.

De buis wordt door middel van een tussenschot dat een membraan bevat (5) in twee compartimenten verdeeld. Het eerste, kleinere compartiment (4) werd gevuld met een verzadigde NaCloplossing, waarbij er initieel onopgelost zout op de bodem van het compartiment bleef liggen. Naarmate NaCl diffundeerde doorheen het membraan, loste er steeds meer van het zout op en





bleef de oplossing in het kleinere compartiment zodoende verzadigd. Het oplossen van het zout werd bevorderd door een roervlo en een magnetische roerder (3), die voor de menging van de oplossing in het kleinere compartiment zorgden. Het tweede, grotere compartiment (6) bevatte initieel enkel gedistilleerd water. Naarmate de diffusie vorderde, steeg de concentratie aan NaCl in het grotere compartiment, waardoor de geleidbaarheid toenam, hetgeen werd geregistreerd met een gevoelige elektrode (2), waarbij het resultaat in  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> werd weergegeven op de display van de geleidbaarheidsmeter (1) (HI 991300 Portable pH/EC/TDS/Temperature Meter, HANNA instruments, resolutie 1  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>). In dit experiment was de geleidbaarheid dus een maat voor de concentratie.

Verder werd de buis stevig op zijn plaats gehouden door klemmen (7), werd het deel van de buis dat open was aan de omgeving afgedekt met plastic en bevond de constructie zich in een afgesloten ruimte. Deze maatregelen dienden om de verstoring van het wateroppervlak door luchtstromen alsook de evaporatie te herleiden tot een minimum.

De metingen werden uitgevoerd op 0.15 m van het membraan waarbij het grote compartiment oorspronkelijk  $\pm$  4.0 l gedistilleerd water bevatte en het kleine compartiment  $\pm$  0.5 l gedistilleerd water bevatte waaraan 7 g NaCl werd toegevoegd. De geleidbaarheid werd geregistreerd op regelmatige tijdstippen gedurende drie dagen. Het resultaat van deze metingen wordt weergegeven in Figuur 6.2. Hierbij kan opgemerkt worden dat er tussen twee opeenvolgende metingen van de geleidbaarheid soms een groot tijdsverschil zit. Dit is te verklaren doordat er geen metingen uitgevoerd werden gedurende de nacht.

#### 6.1.2 Dataverwerking

De meetresultaten van het hoger beschreven diffusie-experiment zijn gegeven in geleidbaarheid ( $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) in functie van de tijd, maar aangezien de modelsimulaties uitgedrukt zullen zijn in concentratie in functie van de tijdstap, werd geleidbaarheid omgezet in concentratie. Hierbij werd gebruik gemaakt van de benadering dat 1000  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> gelijk is aan 640 ppm of bijgevolg gelijk



Figuur 6.2: Diffusiemetingen op 0.15 m van het membraan uitgedrukt in geleidbaarheid in functie van tijd

aan 640 mg l<sup>-1</sup> [88]. Wanneer ook gebruik gemaakt werd van het moleculair gewicht van NaCl (58.44 g mol<sup>-1</sup>) konden de gemeten waarden uitgedrukt worden in molair (Figuur 6.3).

#### 6.2 Diffusie van inkt in water

Een tweede diffusie-experiment dat werd uitgevoerd in het kader van deze scriptie betreft de diffusie van een druppel Chinese inkt in een petriplaatje met stilstaand, gedistilleerd water. De diffusiesnelheid werd hier gelinkt aan de toenemende straal van de inktwolk in functie van de tijd. De bepaling van deze straal wordt besproken in de eerste subsectie, terwijl een tweede subsectie zich toespitst op de verwerking van de data die geregistreerd werden.

#### 6.2.1 Proefopzet

Voor dit experiment werd een fotoreeks gemaakt die de diffusie van een druppel Chinese inkt (Pelikan) registreert in functie van de tijd. De opstelling die hiervoor gebruikt werd, is weergegeven



Figuur 6.3: Diffusiemetingen uitgedrukt in concentratie in functie van de tijd

in Figuur 6.4. De inkt werd in een standaard plastic petriplaatje (1), gevuld met een dun laag gedistilleerd water, aangebracht waarna de foto-opnames gestart werden. Onder het petriplaatje werd wit papier aangebracht om een egale achtergrond voor de foto's te bekomen en als dusdanig de contouren van de zwarte inktwolk duidelijk te kunnen waarnemen. Verder was een statief (2) aanwezig met een cirkelvormige opening bovenaan. Dit statief bood de mogelijkheid om het foto-toestel steeds op dezelfde afstand tot het petriplaatje en in dezelfde positie te houden bij het maken van de foto's op verschillende tijdstippen, zodat deze steeds hetzelfde referentiekader bezaten en een onderlinge vergelijking toelieten.

Het fototoestel dat gebruikt werd ter registratie van de data was een digitaal fototoestel van Medion (7 megapixels). Verder werden er twee meetlatten naast de petriplaat aangebracht, die mee gefotografeerd werden, hetgeen de afstanden in de foto's linkte aan fysische afstanden (3). Tenslotte werd qua verlichting gewerkt met twee halogeenlampen (4), die indien correct gepositioneerd, schaduwvorming grotendeels teniet konden doen.

De foto's werden genomen in dezelfde ruimte als waar de opstelling voor de metingen van diffusie van zout stond. In deze ruimte was er nagenoeg geen luchtstroming, waardoor de waargenomen inktdiffusie kon toegeschreven worden aan een verschil in concentratiegradiënt en slechts in heel beperkte mate aan omgevingsomstandigheden. De uiteindelijk fotoreeks bestond uit 27 foto's, waarbij er tussen twee opeenvolgende foto's telkens een tijdinterval was van tien seconden.

#### 6.2.2 Dataverwerking

Voorbeelden van foto's uit de geregistreerde fotoreeks zijn gegeven in Figuren 6.5(a)-6.5(c). Aangezien de foto's van hoge kwaliteit waren, kon dermate ingezoomd worden dat de straal van de inktwolk bepaald kon worden op elk gemeten tijdstip. Hierbij werd wel aangenomen dat de inktwolk perfect cirkelvormig was gedurende de gehele tijdreeks. Deze data werden gebruikt om de groei van de straal van de inktwolk te bepalen in functie van de tijd, waarbij de straal van de inktdruppel net na toevoeging van de druppel (t = 0) als referentie gebruikt werd, zodat  $\Delta r(0) = 0$ . De groei van de straal van de inktwolk is weergegeven in Figuur 6.6.

Figuur 6.4: Opstelling voor de metingen van de straal van de inkt (1) petrischaal gevuld met gedistilleerd water, (2) statief voor fotocamera, (3) meetlatten en (4) bureaulampen





**Figuur 6.5:** Diffusie van Chinese inkt in gedistilleerd water na (a) 40 seconden, (b) 80 seconden en (c) 120 seconden



Figuur 6.6: Aangroei van de straal van de inktwolk in functie van de tijd

## 6.3 Het CCA model

In dit homogene, deterministische CCA model, het VGCA model, vindt de evolutie plaats in een vierkante tessellatie. Elke cel  $c_{i,j}$  bevat één waarde die de concentratie van een chemische verbinding aanduidt. De toestand van alle cellen  $c_{i,j} \in \mathcal{L}^*$  wordt in elke tijdstap synchroon aangepast [62]. De benaming 'voortschrijdend gemiddelde' is geïnspireerd op de gemiddelde waarde eigenschap, dewelke ook dient als uitgangspunt voor het opstellen van de transitiefunctie  $\Lambda$  van het CCA model [14].

De gemiddelde waarde eigenschap kan vertaald worden naar een vierkante tessellatie met beschouwing van een Moore omgeving (zie Figuur 3.5(b)) met een transitiefunctie  $\Lambda$  die stelt dat de concentratie in elke cel  $c_{i,j}$  het gewogen gemiddelde moet zijn van zijn buren [14]. Dit laatste impliceert dat een cel  $c_{i,j}$  in een volgende tijdstap een toestand krijgt die het gewogen gemiddelde is van de toestanden van zijn buren. De cellen die enkel een hoekpunt gemeenschappelijk hebben met  $c_{i,j}$ , zijnde  $c_{i-1,j-1}$ ,  $c_{i-1,j+1}$ ,  $c_{i+1,j-1}$  en  $c_{i+1,j+1}$ , krijgen echter een lagere invloedsgraad dan de cellen die een zijde gemeenschappelijk hebben met  $c_{i,j}$ , zijnde  $c_{i-1,j}$ ,  $c_{i,j-1}$ ,  $c_{i,j+1}$  en  $c_{i+1,j}$ . De invloed van deze laatsten is vier maal groter dan de invloed van de cellen die enkel een hoekpunt gemeenschappelijk hebben. Dit leidt tot het volgende voorschrift voor de transitiefunctie  $\Lambda$ :

$$s(c_{i,j}, t+1) = \frac{4\left(s(c_{i-1,j}, t) + s(c_{i,j-1}, t) + s(c_{i,j+1}, t) + s(c_{i+1,j}, t)\right)}{20} + \frac{\left(s(c_{i-1,j-1}, t) + s(c_{i-1,j+1}, t) + s(c_{i+1,j-1}, t) + s(c_{i+1,j+1}, t)\right)}{20}.$$
 (6.1)

#### 6.3.1 Diffusie van zout

Naast een transitiefunctie  $\Lambda$  diende ook een initiële toestand  $s_0$  toegekend te worden aan elke cel van de tessellatie. Om de situatie van de experimentele opzet zo dicht mogelijk te benaderen werd gekozen voor een tessellatie van 50 × 50 cellen, met Dirichlet-randvoorwaarden ( $s(c_{i^*,j},t) = 1$ ) en volgende beginvoorwaarde:

$$s_0(c_i) = \begin{cases} 1 & , \text{als } i = i^*, \\ 0 & , \text{anders,} \end{cases}$$
(6.2)

waarbij toestand 1 de maximale zoutconcentratie voorstelt (i.e. de concentratie bij verzadiging) en de toestand van alle andere cellen relatief uitgedrukt wordt ten opzichte van deze maximale concentratie in elke tijdstap. De cellen van de onderste rij blijven bovendien in elke tijdstap toestand 1 behouden en geven op deze wijze de continue aanvoer van water, verzadigd met NaCl, weer vanuit het kleinere compartiment, waarbij de scheiding van de onderste met de voorlaatste rij van de tessellatie als het ware het membraan representeert. Figuren 6.7(a) en 6.7(b) zijn gegenereerd met het VGCA model. Hierbij geeft Figuur 6.7(a) de relatieve zoutconcentratie van de cellen weer na 1900 tijdstappen, waarbij het voortschrijdend front van zout duidelijk zichbaar is. Figuur 6.7(b) geeft het gesimuleerde verloop van de relatieve zoutconcentratie in functie van de tijdstappen voor één bepaalde cel,  $c_{10,10}$ . Hier kan gezien worden dat na verloop van tijd de concentratie van de cel streeft naar een evenwichtswaarde, hetgeen werd vastgesteld voor elke cel  $c_{i,j}$  van de tessellatie. Echter streeft de concentratie van elke cel niet naar dezelfde evenwichtswaarde en dit gebeurt bovendien niet even snel. Deze evenwichtswaarde en evenwichtstijd zijn afhankelijk van de afstand van de beschouwde cel tot de onderste rij van de tessellatie: hoe verder verwijderd van deze laatste rij, hoe lager de uiteindelijke evenwichtswaarde en hoe langer het duurt vooraleer deze waarde bereikt wordt. Niettemin heeft elke cel een verloop gelijkaardig aan het verloop weergegeven in Figuur 6.7(b).

De evolutie naar een evenwichtsconcentratie is in verband te brengen met het fysische systeem. Vanaf het moment dat het met zout verzadigd water door het membraan begint te stromen, beweegt het zich als een geconcentreerd front doorheen het grotere compartiment van de buis. De concentratie op een bepaalde afstand van het membraan begint eerst lichtjes te stijgen, door de voorloper van het voortschrijdend zoutfront, maar de stijging wordt al snel veel steiler en de concentratie stijgt tot zijn evenwichtswaarde. Deze evenwichtswaarde blijft behouden door de continue aanvoer van water verzadigd met zout vanuit het kleinere compartiment. Het is logisch dat op plaatsen dichter bij het membraan de evenwichtswaarde sneller bereikt wordt en dat deze evenwichtswaarde bovendien ook hoger is, door minder verdunningseffecten, dan op plaatsen verder verwijderd van het membraan. Een directe relatie tussen de modelsimulaties en het experiment wordt verder onderzocht in Sectie 6.4.

#### 6.3.2 Diffusie van inkt

Bij het model voor de diffunderende inktdruppel werd geopteerd voor een iets grotere tessellatie van  $100 \times 100$  cellen om iets nauwkeuriger de cirkelvorm van de inktdruppel te benaderen. Ook hier kregen alle cellen een initiële toestand van 0 (de relatieve concentratie aan inkt in gedistilleerd water), behalve de cellen van een kleine, centraal gelegen blok cellen ( $10 \times 10$  cellen) die een toestand 1 kregen (6.3). Dit wordt weergegeven in Figuur 6.8(a). Op deze wijze werd de diffusie van de zwarte ( $s(c_{i,j}, t) = 1$ ) inktdruppel gesimuleerd in het petriplaatje met gedistilleerd water ( $s(c_{i,j}, t) = 0$ ).

$$s_0(c_{i,j}) = \begin{cases} 1 & \text{, als } 45 \le i \le 54 \text{ en } 45 \le j \le 54, \\ 0 & \text{, anders.} \end{cases}$$
(6.3)

In elke tijdstap werd vervolgens de toestand van alle cellen synchroon aangepast volgens vergelijking (6.1), waarbij opnieuw de toestand van elke cel  $c_{i,j}$  relatief uitgedrukt werd ten opzichte van de maximale concentratie. Figuren 6.8(a)-6.8(c) zijn simulatieresultaten bekomen met het VGCA model op verschillende tijdstappen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat hoe hoger de toestand is (i.e. hoe dichter  $s(c_{i,j}, t)$  bij 1), hoe grijzer de cel weergegeven is. Dit heeft tot gevolg dat de rand van de inktwolk met een toenemende aantal tijdstappen door diffusie geleidelijk aan vervaagde doordat het steeds lichter wordende grijs aan de rand moeilijk te onderscheiden viel. Ditzelfde



**Figuur 6.7:** Simulatie met het VGCA model voor een vierkante tessellatie van  $50 \times 50$  cellen: (a) Toestand van de cellen van de tessellatie na 1900 tijdstappen en (b) Relatieve zoutconcentratie in functie van de tijdstappen voor  $c_{10,10}$ 

vervagen kon tevens waargenomen worden tijdens het experiment, hetgeen te zien is in Figuren 6.5(a)-6.5(c).

In elke tijdstap wordt de gesimuleerde groei van de straal uitgedrukt in een aantal cellen ten opzichte van de startsituatie. Dit wil zeggen dat de groei van de inktwolk op tijdstap 0 (startstituatie) gelijk is aan 0 en de groei in de daaropvolgende tijdstappen wordt uitgedrukt in aangroei van de straal in aantal cellen ten opzichte van deze startsituatie. In totaal werd de diffusie van de druppel gesimuleerd voor 750 tijdstappen.

#### 6.4 Relatie tussen tijd en tijdstap: diffusie van zout in water

Om de relatie te zoeken tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het model, werd net zoals in Sectie 5.3 gebruik gemaakt van lineaire interpolatie. Echter, om interpolatie mogelijk te maken, dienden de gesimuleerde modeldata eerst herschaald te worden om een vergelijking met



Figuur 6.8: Gesimuleerde diffusie van de inktdruppel na (a) 0 tijdstappen, (b) 200 tijdstappen en (c) 400 tijdstappen

de geobserveerde data mogelijk te maken. De parametrisatie van de discrete tijdstap zal afhankelijk zijn van de geselecteerde cel  $c_{i,j}$  waarvan de concentratie in functie van de tijdstappen wordt gebruikt, alsook van het verschil met de fysische afstanden. Deze afhankelijkheid zit verwerkt in de coëfficiënten van de gevonden relatie tussen fysische tijd en discrete tijdstap. Het soort relatie (lineair, logaritmisch,...) zal echter steeds hetzelfde zijn doordat alle cellen een gelijkaardig verloop hebben van concentratie in functie van de tijdstap. Hier werd gebruik gemaakt van de gesimuleerde modeldata zoals ze weergegeven zijn in Figuur 6.7(b) en dus van de gesimuleerde data voor  $c_{10,10}$ . Hierbij werd de hoogste gesimuleerde concentratie van de modeldata, zijnde 0.5, lineair herschaald naar de hoogste waarde van de geobserveerde data, zijnde 0.015 M, hetgeen weergegeven is in Figuur 6.9.

De gesimuleerde modelconcentratie is beschikbaar op elke tijdstap en heeft dezelfde minimum- en maximumwaarde als de geobserveerde data. Dit maakt het mogelijk om na te gaan tussen welke twee modelconcentraties een geobserveerde concentratie op een bepaald fysisch tijdstip zich bevindt. Bij deze twee modelconcentraties horen ook tijdstappen, waardoor via interpolatie op deze manier een tijdstap aan een bepaalde fysische tijd gelinkt kan worden. Dit werd gedaan voor alle 30 geobserveerde punten hetgeen aanleiding geeft tot rode de punten in Figuur 6.10. Verschillende mogelijke relaties tussen de tijd en tijdstap werden geëvalueerd volgens het AIC, waaruit bleek dat de laagste waarde voor het AIC met betrekking tot de geobserveerde datapunten gevonden kon worden met een exponentiële relatie. De coëfficiënten van deze exponentiële relatie werden bepaald met behulp van Mathematica 7 aan de hand van een ingebouwde functie, die minimalisatie van de som van de gekwadrateerde residuelen beoogt. De vergelijking van de exponentiële relatie, die een correlatiecoëfficiënt van 0.997 geeft met de rode punten is gegeven in vergelijking (6.4).

$$tijd = 6128 \left(1 - e^{-0.001117ts}\right) \tag{6.4}$$

Wanneer de zoutconcentratie op 0.15 m van het membraan gezocht wordt na een zekere tijd, dan kan dit via vergelijking (6.4) en het VGCA model bepaald worden. Hieruit blijkt meteen dat de verandering in concentratie in functie van de afstand tot het membraan moet onderzocht worden in een volgend stadium.



Figuur 6.9: Herschaalde modeldata voor simulatie met het VGCA model



**Figuur 6.10:** Relatie tijd - tijdstap voor diffusie van zout op basis van de geobserveerde data en de data gegenereerd met simulaties van het VGCA model (rode datapunten) en de exponentiële relatie uit vergelijking (6.4) (blauw)

#### 6.5 Relatie tussen tijd en tijdstap: diffusie van inkt in water

Om de relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap van het model te vinden werd hier, net als in de vorige sectie, lineaire interpolatie gebruikt. Dit betekent dat ook herschaling hier noodzakelijk was. Vooreerst werd de lengte van één cel van het model gelijk gesteld aan één lengte-eenheid van de observaties, zijnde 1 mm. De groei van de straal in functie van de tijdstap werd lineaire herschaald zodat de grootste gesimuleerde groei van het model overeenkwam met de grootste groei van de geobserveerde inktwolk (in mm). Figuur 6.11 geeft de herschaalde groei van straal van de gesimuleerde inktwolk weer in functie van de tijdstap.

De groei van de straal ten opzichte van de startsituatie voor de simulatie met het continue VGCA model is gekend op alle 750 tijdstappen. Door de herschaling is het mogelijk om te bepalen tussen welke twee gesimuleerde aangroeien van de straal en bijgevolg tussen welke twee tijdstappen, een bepaalde geobserveerde aangroei van straal op een zeker aantal seconden zich bevindt. Er werd naar analogie met de vorige sectie ook hier lineair geïnterpoleerd, hetgeen de tijd in seconden linkt aan een bepaalde tijdstap van de simulatie. Dit proces werd doorlopen voor alle 27 geobserveerde datapunten, wat aanleiding gaf tot een relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap voor al deze 27 datapunten, hetgeen weergegeven wordt als de rode punten in Figuur 6.12. Met behulp



Figuur 6.11: Herschaalde groei van de straal van de gesimuleerde inktwolk in functie van de tijdstap

van het AIC kon de best passende curve met het minst aantal parameters aan deze punten gevonden worden, waarna de vergelijking van deze curve bepaald kon worden op eenzelfde manier als in de vorige sectie. Ook in dit geval werd de hoogste correlatie (correlatiecoëfficiënt van 0.997) tot de rode punten gegeven door een exponentiële relatie (vergelijking (6.5)).

$$tijd = 427.4 \left(1 - e^{-0.001325ts}\right) \tag{6.5}$$

Wanneer de aangroei van de inktdruppel in een laboratoriumexperiment nu gezocht wordt na een zekere tijd, dan kan dit met vergelijking (6.12) omgevormd worden tot een aantal tijdstappen dat het VGCA model dient geëvalueerd te worden. De gesimuleerde aangroei van de straal kan dan vertaald worden naar een aangroei van de inktdruppel in het laboratorium. Op deze manier biedt het VGCA model, gecombineerd met vergelijking (6.12) een alternatief voor laboratoriumexperimenten.

### 6.6 Conclusie

Simulaties met het VGCA model zijn zoals gebleken in staat om gedragingen van fysische systemen na te bootsen. Een belangrijke vraag waarop antwoord werd gezocht in dit hoofdstuk was welke relatie er bestaat tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het VGCA model bij het beschrijven van diffusieprocessen. Er werd via lineaire interpolatie een link gevonden tussen de gesimuleerde modeldata en de geobserveerde data. Hierbij werd aangetoond dat met een exponentiële relatie (met twee te bepalen parameters) de relatie tussen een tijdstap van het model en fysische tijd met hoge correlatie kon beschreven worden en dit voor beide diffusie-experimenten.

Bovendien bleek deze exponentiële relatie met twee parameters ook geschikt, zoals aangetoond in Hoofdstuk 5, om de relatie tussen een discrete tijdstap van het model en de fysische tijd met hoge correlatie te beschrijven voor een chemische oscillator. Er werden meerdere mogelijke relaties aangehaald in Hoofdstuk 5 voor het beschrijven van de link tussen tijd en tijdstap, maar zoals vermeld, waren elk van die relaties ongeveer even geschikt omwille van de kleine verschillen in het AIC. Het was dus mogelijk om steeds gebruik te maken van de exponentiële relatie met



**Figuur 6.12:** Relatie tijd - tijdstap voor diffusie van inkt op basis van de geobserveerde data en de data gegenereerd met VGCA (rode datapunten) en de exponentiële relatie uit vergelijking (6.5) (blauw)

twee te bepalen parameters en toch een hoge correlatie te behouden. Dit doet vermoeden dat een exponentiële relatie met twee te bepalen parameters misschien in staat is om de relatie te beschrijven tussen fysische tijd en een tijdstap van een grote groep CA modellen.

7

# Algemene conclusies en verder werk

# 7.1 Algemene conclusies

In Hoofdstuk 4 werd aangetoond dat het mogelijk was om een kwalitatieve overeenkomst te vinden tussen het PDV-gebaseerde Oregonator model en het CA-gebaseerde GH model. Dit verband maakt het mogelijk om de resultaten, bekomen voor simulaties met het GH model, te linken aan de resultaten van een tijdrovende simulatie van het Oregonator model, hetgeen een enorme tijdsbesparing kan betekenen.

In deze scriptie werd de meeste aandacht besteed aan de modellering van de reactie tussen CaCO<sub>3</sub> en HCl in Hoofdstuk 5. Het was mogelijk om verschillende CA modellen, alsook PDV-gebaseerde modellen te implementeren, waarvan er voor sommige modellen tevens een parametrisatie werd uitgevoerd aan de hand van de geobserveerde meetreeks. Hieruit bleek dat het mogelijk was om zowel aan de hand van PDV als CA modellen gesimuleerde data te bekomen die de geobserveerde meetreeks benaderden met hoge correlatie en het bijgevolg mogelijk was het inverse probleem op te lossen. Het werd aangetoond dat simulaties met het PDV-gebaseerde model, waarbij de PDV afgeleid werden op basis van het CA model met asynchrone aanpassing, de geobserveerde meetreeks het best benaderden. Verder werd in dit hoofdstuk het verband gelegd tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap van het blok CA model met behulp van gesimuleerde data met een PDVgebaseerd model, waaruit gebleken is dat dit met hoge correlatie mogelijk was door middel van een lineaire of een exponentiële (twee of drie parameters) relatie. Dit beantwoordt één van de grote vragen rond cellulaire automaten, zijnde ofdat deze twee meeteenheden met elkaar in verband te brengen zijn. Tenslotte werd in dit hoofdstuk bewezen dat de invloed van een vooropgestelde keuze van de relatie tussen de fysische tijd en een discrete tijdstap simulaties met een CA model op een voorspelbare manier beïnvloeden.

In Hoofdstuk 6 tenslotte werd dieper ingegaan op de registratie en verwerking van de data die voortkwamen uit twee diffusie-experimenten, waarna deze geobserveerde data vergeleken konden worden met simulaties met het VGCA model. In dit hoofdstuk werd vooral aandacht besteed aan de relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap die, zoals aangetoond in dit hoofdstuk, voor beide diffusie-experimenten kon beschreven worden met een exponentiële relatie en tevens in verband kon gebracht worden met de relatie tussen fysische tijd en discrete tijdstap uit het vorige hoofdstuk.

## 7.2 Verder werk

Het spreekt voor zich dat dit onderzoek zich nog in een beginstadium bevindt. In verband met de modellering van de chemische reacties zou het interessant zijn om dieper in te gaan op de invloed van de keuze van de vaste relatie tussen fysische tijd en een discrete tijdstap op de sleutelparameter. De verdere uitwerking en optimalisatie van de 3D-variant van het blok CA model, waarbij ook vertrokken kan worden van een niet-homogene begincondities in plaats van een perfect geroerde oplossing (hetgeen aangenomen werd in deze scriptie), is een ander aandachtspunt. Bovendien hoeft het onderzoek niet te stoppen bij deze, relatief eenvoudige, reactie, maar kan de methodiek die ontwikkeld werd in deze scriptie uitgebreid worden naar meer complexe, interagerende reacties waarbij meer dan één sleutelparameter moet bepaald worden. Tot slot wordt vermeld dat deze scriptie zich toegespitst heeft op een aantal (fysico)chemische processen, maar dat er nog vele andere spatio-temporele processen op meso-schaal bestaan en dat elk van deze processen op analoge manier als in deze scriptie kunnen gemodelleerd en gevalideerd worden.

# Bibliografie

- T. Reichenbach, M. Mobilia, E. Frey, Self-organization of mobile populations in cyclic competition, Journal of Theoretical Biology 254 (2008) 368–383.
- [2] J. V. Neumann, A. Burks, Theory of Self-Reproduction Automata, University of Illinois Press, 1966.
- [3] M. Gardner, Wheels, life and other mathematical amusements, W.H. Freedom and Company, 1983.
- [4] S. Wolfram, A New Kind of Science, Wolfram Media, 2002.
- [5] J. Weimar, J. Tyson, L. Watson, Diffusion and Wave Propagation in Cellular Automaton Models of Excitable Media, Physica D (1991) 309–327.
- [6] J. Weimar, J. Tyson, L. Watson, Third Generation Cellular Automaton for Modeling Excitable Media, Physica D 55 (1992) 328–339.
- [7] J. Baetens, B. De Baets, Cellular automata on irregular tessellations, Chaos, Solitons and Fractals (submitted).
- [8] A. Flache, R. Hegselmann, Do Irregular Grids make a Difference? Relaxing the Spatial Regularity Assumption in Cellular Models of Social Dynamics, Journal of Artificial Societies and Social Simulation 4 (2001).
- [9] L. Berec, Techniques of spatially explicit individual-based models: construction, simulation, and mean-field analysis, Ecological Modelling 150 (2002) 55–81.
- [10] J. Baetens, B. De Baets, Towards Spatial Irregularity in Cellular Automata, Electronic Notes in Theoretical Computer Science.
- [11] A. Ilachinski, Cellular Automata, a Discrete Universe, 3rd Edition, World Scientific, 2001.
- [12] B. Chopard, A. Masselot, Cellular automata and Lattice Boltzmann Methods: a new approach to computational fluid dynamics and partical transport, Future Generation Computer Systems 16 (1998) 249–257.
- [13] S. Wolfram, Statistical Mechanics of Cellular Automata, Reviews of Modern Physics 55 (1983) 601–644.
- [14] J. Schiff, Cellular Automata: A Discrete View of the World, John Wiley & Sons Ltd, 2008.

- [15] R. Lodder, M. Selby, G. Hieftje, Applications of cellular automata: attractors and fractals in analytical chemistry?, Trends in Analytical Chemistry 7 (1998) 240–244.
- [16] M. Courbage, B. Kaminski, Space-Time Directional Lyapunov Exponents for Cellular Automata, Journal of Statistical Physics 124 (2006) 1499–1509.
- [17] P. Tisseur, Cellular Automata and Lyapunov Exponents, Nonlinearity 13 (2000) 1547–1560.
- [18] S. Wolfram, Cellular Automata and Complexity, Westview Press, 1994.
- [19] W. Dzwinel, Spatially extended populations reproducing logistic map, Central European Journal of Physics 8 (2010) 33–41.
- [20] A. Brannstrom, D. Sumpter, Coupled map lattice approximations for spatially explicit individual-based models of ecology, Bulletin of Mathematical Biology 67 (2005) 663–682.
- [21] H. Sakaguchi, M. Ohtaki, A coupled map lattice model for dendritic patterns, Physica A 272 (1999) 300–313.
- [22] M. Doebeli, G. Ruxton, Stabilization through spatial pattern formation in metapopulations with long-range dispersal, Proceedings of the Royal Society of London series B 265 (1998) 1325–1332.
- [23] L. Guo, S. Billings, D. Coca, Identification of partial differential equation models for a class of multiscale spatio-temporal dynamical systems, International Journal of Control 83 (2010) 40–48.
- [24] A. Matzavinos, M. Chaplain, V. Kuznetsov, Mathematical modelling of the spatio-temporal response of cytotoxic T-lymphocytes to a solid tumour, Mathematical Medicine and Biology 21 (2004) 1–34.
- [25] L. Guo, S. Billings, Identification of partial differential equation models for continuous spatio-temporal dynamical systems, IEEE Transactions on Circuits and Systems II-Express Briefs 53 (2006) 657–661.
- [26] B. Szymanski, T. Caraco, Spatial-analysis of vector-borne disease A 4-species model, Evolutionary Ecology 8 (1994) 299–314.
- [27] T. Pei, A.-X. Zhu, C. Zhou, B. Li, C. Qin, Detecting feature from spatial point processes using Collective Nearest Neighbor, Computers Environment and Urban Systems 33 (2009) 435–447.
- [28] C. Ji, D. Merl, T. Kepler, M. West, Spatial Mixture Modelling for Unobserved Point Processes: Examples in Immunofluorescence Histology, Bayesian Analysis 4 (2009) 297–315.
- [29] V. LeMay, A. Pommerening, P. Marshall, Spatio-temporal structure of multi-storied, multiaged interior Douglas fir (Pseudotsuga menziesii var. glauca) stands, Journal of Ecology 97 (2009) 1062–1074.

- [30] B. Jia, X. Li, Z. Gao, R. Jiang, A realistic two-lane cellular automata traffic model considering aggresive lane changing behavior of fast vehicle, Physica A 367 (2006) 479–486.
- [31] C. Picioreanu, M. van Loosdrecht, J. Heijnen, A New Combined Differential-Discrete Cellular Automaton Appraoch for Biofilm Modeling: Application for Growth in Gel Beads, Biotechnology and Bioengineering 57 (1998) 718–731.
- [32] H. Gutowitz, A hierarchical classification of cellular automata, Physica D 45 (1990) 136 156.
- [33] A. Kansal, S. Torquato, G. Harsch, E. Chiocca, T. Deisboeck, Simulated brain tumor growth dynamics using a three-dimensional cellular automaton, Journal of Theoretical Biology 203 (2000) 367–382.
- [34] S. Krone, Y. Guan, Spatial self-organization in a cyclic resource-species model, Journal of Theoretical Biology 241 (2006) 14–25.
- [35] M. Katori, Percolation transitions and wetting transitions in stochastic models, Brazilian Journal of Physics 30 (2000) 83–96.
- [36] W. Shi, M. Pang, Development of Voronoi-based cellular automata and integrated dynamic model for Geographical information systems, International Journal of Geographical Information Science 14 (2000) 455–474.
- [37] S. Darbha, K. Rajagopal, V. Tyagi, A review of mathematical models for the flow of traffic and some recent results, Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications 69 (2008) 950–970.
- [38] Y. Fan, S. Ying, B. Wang, Y. Wei, The effect of investor psychology on the complexity of stock market: an analysis based on cellular automaton model, Computers & Industrial Engineering 56 (2009) 63–79.
- [39] S. Alves, N. Neto, M. Martins, Electoral survey's influence on the voting processes: a cellular automata model, Physica A 316 (2002) 601–614.
- [40] X. Hai-Lin, D. Min-Yi, K. Ling-Jiang, L. Mu-Ren, Influence of people's moving on the opinion communication in the cellular automaton public opinion model, Journals of Systems Engineering 20 (2005) 225–231.
- [41] G. Pizarro, D. Griffeath, D. Noguera, Quantitative Cellular Automaton Model for Biofilms, Journal of Environmental Engineering (2001) 782–789.
- [42] F. Celada, P. Seiden, A computer model of cellular interactions in the immune system, Immunology Today 13 (1992) 56–62.
- [43] J. Mata, M. Cohn, Cellular automata-based modeling program: synthetic immune system, Immunological Reviews 216 (2007) 198–212.
- [44] J. Moreira, A. Deutsch, Cellular automaton models of tumor development: A critical review, Advances in Complex Systems 5 (2002) 247–267.

- [45] A. Qi, X. Zheng, C. Du, B. An, A cellular automaton model of cancerous growth, Sim-TecT2000 Proceedings 161 (1993) 1–12.
- [46] P.-G. Lemarié-Rieusset, N. Prioux, The Navier-Stokes equations, Nonlinear Analysis 70 (2009) 280–297.
- [47] L. Bodrozic, D. Stipaniev, M. Seric, Forest fires spread modeling using cellular automata approach, Modern Trends in Control (2006) 23–33.
- [48] D. Pullar, Integrating dynamic spatial models with discrete event simulation, SimTecT2000 Proceedings.
- [49] S. Hoya White, A. Matrin Del Rey, G. Rodriquez Sanchez, Modeling epidemics using cellular automata, Applied Mathematics and Computation 186 (2007) 193–202.
- [50] S. Yassemi, S. Dragicevic, M. Schmidt, Design and implementation of an integrated GISbased cellular automata model to characterize forest fire behaviour, Ecological Modelling 210 (2008) 71–84.
- [51] P. Rinaldi, D. Dalponte, M. Vénere, A. Clausse, Cellular automata algorithm for simulation of surface flows in large plains, Simulation modelling Practice and Theory 15 (2007) 315–327.
- [52] R. Thomas, A. Nicholas, Simulation of braided river flow using a new cellular routing scheme, Geomorphology 43 (2002) 179–195.
- [53] R. Thomas, A. Nicholas, T. Quine, Cellular modelling as a tool for interpreting historic braided river evolution, Geomorphology 90 (2007) 302–317.
- [54] G. Jenerette, J. Wu, Analysis and simulation of land-use change un central Arizona-Phoenix region, USA, Landscape Ecology 16 (2001) 611–626.
- [55] C. Kamusoko, M. Aniya, B. Adi, M. Manjoro, Rural sustainability under threat in Zimbabwe - simulation of future land use/cover changes in the Bindura district based on the Markovcellular automata model, Applied Geography (2008) 1–13.
- [56] A. Nishiyama, H. Tanaka, T. Tokihiro, An isotropic cellular automaton for excitable media, Physica A 387 (2008) 3129–3136.
- [57] Y. Zhao, S. Billings, A. Routh, Identification of excitable media using cellular automata models, International Journal of Bifurcation and Chaos 17 (2007) 153–168.
- [58] L. Kier, P. Seybold, C.-K. Cheng, Modeling Chemical Systems using Cellular Automata, Springer, 2005.
- [59] I. Ferino, E. Rombi, Oscillating reactions, Catalysis Today 52 (1999) 291–305.
- [60] L. Kier, A cellular-automata model of the structure of bulk water, Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 2540–2563.
- [61] L. Kier, Cellular Automata Models of the Influences on Solute Diffusion through Water, Chemistry & Biodiversity 6 (2009) 295–302.

- [62] J. Weimar, Cellular Automata for Reactive Systems, Doctoraatsthesis, Université Libre de Bruxelles (june 1995).
- [63] B. Chopard, M. Droz, Cellular automata model for the diffusion equation, Journal of Statistical Physics 64 (1991) 859–892.
- [64] N. Shanks, Modeling biological systems: the Belousov-Zhabotinsky reaction, Foundations of Chemistry 3 (2001) 33–53.
- [65] A. Deutsch, S. Dormann, Cellular Automaton Modelling of Biological Pattern Formation, Birkhäuser, 2004.
- [66] K.-R. Kim, K. Shin, D. Lee, Complex oscillations in a simple model for the Briggs-Rauscher reaction, Journal of Chemical Physics 121 (2004) 2664–2672.
- [67] G. Hu, Z.-D. Zhang, L. Hu, J.-M. Song, A new oscillating reaction of the Belousov-Zhabotinskii-type with macrocyclic copper(II) complex as catalyst, Transition Metal Chemistry 30 (2005) 856–860.
- [68] I. Lengyel, I. Epstein, A chemical approach to designing Turing patterns in reaction-diffusion systems, Chemistry 89 (1992) 3977–3979.
- [69] Z. Nagy-Ungvarai, S. Müller, B. Hess, Spatial patterns in the Briggs-Rauscher reaction, Chemistry 156 (1989) 433–437.
- [70] S.-G. Shen, C. Yang, H.-W. Sun, J.-H. Shan, Y. Liu, The Kinetic Study of the Chemical Oscillating System of 1,3-Propanediol/Acetone as the Organic Substrate, Turkish Journal of Chemistry 27 (2003) 243–250.
- [71] J. Weimar, J.-P. Boon, New class of cellular automata for reaction-diffusion systems applied to the CIMA reaction (1993) 8.
- [72] R. Field, F. Schneider, Oscillating chemical reactions and nonlinear dynamics, Journal of Chemical education 66 (1989) 195–204.
- [73] N. Claasen, S. Radford, Autocatalytic modeling, Differential Equations (1997) 4.
- [74] G. Fernández-García, M. Gómez-Gesteira, A. Muñuzuri, V. Pérez-Muñuzuri, V. Pérez-Villar, A method for spiral wave generation in the Belousov-Zhabotinsky reaction, European Physical Society 15 (1994) 221–227.
- [75] M. Gerhardt, H. Schuster, J. Tyson, A cellular automaton model of excitable media, Physica D 46 (1990) 416–426.
- [76] J. Keener, J. Tyson, Spiral waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction, Physica D 21 (1986) 307–324.
- [77] J. Merkin, Travelling waves in the Oregonator model for the BZ reaction, IMA Journal of Applied Mathematics 74 (2009) 622–643.

- [78] Z. Michalewicz, D. Fogel, How to Solve It: Modern Heuristics, Springer, 2000.
- [79] T. Bäck, R. Breukelaar, Using Genetic Algorithms to Evolve Behavior in Cellular Automata, GECCO (2008) 1101–1102.
- [80] M. Mitchell, J. Crutchfield, R. Das, Evolving Cellular Automata with Genetic Algorithms: A Review of Recent Work, Proceedings of the First International Conference on Evolutionary Computation and Its Applications (1996) 115–121.
- [81] A. Engelbrecht, Fundamentals of Computational Swarm Intelligence, John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [82] R. Poli, J. Kennedy, T. Blackwell, Particle swarm optimization, An overview, Springer Science + Business Media (2007) 33–57.
- [83] E. Talbi, Metaheuristics: From Design to Implementation, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [84] A. Grama, A. Gupta, G. Karypis, V. Kumar, Introduction to Parallel Computing, 2nd Edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 2003.
- [85] G. Chen, G. Sun, Y. Zhang, Z. Mo, Study on Parallel Computing, Journal of Computational Science and Technology 21 (2006) 665–673.
- [86] L. Shapiro, G. Stockman, Computer Vision, Prentice Hall, 2001.
- [87] I. Nopens, Modelleren en Simuleren (cursus), Universiteit Gent, 2010.
- [88] K. Demeestere, F. Tack, Chemische Analysetechnieken (cursus), Universiteit Gent, 2008.