



FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

Tesi di laurea magistrale di  
Maria Rosaria Calvi

**Trattamento numerico dei modelli LS e LSW  
per descrivere fenomeni di precipitazione  
da soluzioni soprassature**

**Sintesi**

Relatore

Professor Renato Spigler

Il candidato

Il relatore

Classificazione AMS: 35L60, 35L65, 65M06, 65M25, 82C21

Parole chiave: modello di Lifshitz-Slyozov, modello di Lifshitz-Slyozov-Wagner, fenomeno di maturazione di Ostwald, schemi ENO e WENO.

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

MAGGIO 2008



# Trattamento numerico dei modelli LS e LSW per descrivere fenomeni di precipitazione da soluzioni soprassature.

## Sintesi

L'argomento di questa tesi consiste nella descrizione ed applicazione di una tecnica adatta al trattamento numerico di un modello per il fenomeno di precipitazione di particelle da soluzioni chimiche soprassature, noto come modello di Lifshitz-Slyozov (LS) e di una sua variante nota come modello di Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW), che prendono il nome degli studiosi che nel 1961 presentarono due sistemi di equazioni per descrivere la crescita delle particelle in tali soluzioni per effetti di trasporto di massa attraverso i loro bordi ([14], [21]). In particolare, tale argomento si inserisce nell'ambito degli studi sulle soluzioni chimiche polifasiche, in cui si manifesta il fenomeno della maturazione di Ostwald.

Prima di introdurre le equazioni che definiscono i modelli, è utile ricordare che in Chimica generalmente si definisce *soluzione* un sistema in cui si identifica con il nome di soluto la sostanza presente in quantità minore e con solvente la sostanza in quantità maggiore, e che per soluzione soprassatura (o soprasatura) si intende una soluzione che contiene una quantità di *soluto* maggiore di quella che il *solvente* sia normalmente in grado di sciogliere ad una data temperatura. Tali soluzioni dunque costituiscono dei sistemi instabili che a seguito di perturbazioni meccaniche (quali ad esempio scuotimento, agitazione, aggiunta di corpi estranei) eliminano l'eccesso di soluto trasformandosi in soluzioni sature, cioè nel tipo di soluzioni che contengono la massima quantità di soluto che il solvente è in grado di sciogliere.

In particolare, nel caso in esame vengono considerate delle soluzioni soprassature solide, in cui il soluto in eccesso si separa dal solvente per precipitazione sotto forma di cristalli o in generale di particelle. Il fenomeno della maturazione di Ostwald si inquadra appunto nel contesto di soluzioni soprassature di quest'ultimo tipo, in cui effetti diffusivi (sulla massa di soluto in eccesso) portano alla formazione di granuli di una nuova fase di cui il suddetto processo influenza la crescita.

In generale, in un primo stadio fluttuazioni della concentrazione del soluto producono dei nuovi nuclei ed in un secondo, man mano che diminuisce il grado di soprassaturazione della soluzione e gli effetti di diffusione della massa si riducono tanto da poter essere trascurati, si verifica il processo di maturazione che determina la formazione di particelle grandi per incorporamento di quelle piccole.

Venendo al problema in esame, l'equazione LS (v. (1)), è stata introdotta proprio con lo scopo di descrivere gli ultimi stadi della nuova fase in cui si va a trovare la soluzione, quando ancora esiste un numero non trascurabile di elementi precipitanti aventi dimensione superiore a quella critica, ovvero a quell'unico valore di volume degli agglomerati di granuli in corrispondenza del quale il loro tasso di crescita cambia segno.

L'evoluzione delle particelle sviluppatasi nel primo stadio, detto della nucleazione, è descritta dalla densità  $f(t, x)$ , che rappresenta i gruppi di granuli aventi volume  $x \geq 0$  al tempo  $t$ . Negli ultimi stadi invece non si possono formare nuove particelle e il processo che determina la crescita di quelle già esistenti è il *trasporto* della massa attraverso i loro bordi. Ha luogo infatti un meccanismo di rimozione o addizione ai gruppi di granuli già esistenti di particelle libere (chiamate monomeri) che hanno dimensioni molto più piccole rispetto alle altre con cui entrano in contatto.

Più precisamente, ed è questa l'essenza del fenomeno della maturazione di Ostwald, le particelle della nuova fase che sono più grandi della dimensione critica crescono a spese di quelle più piccole che invece scompaiono nella soluzione. Nel seguito, la concentrazione dei monomeri al tempo  $t$  sarà indicata con  $c(t)$  e si parlerà di particelle o gruppi di granuli per indicare gli agglomerati a cui si vanno ad aggiungere o da cui si separano i monomeri.

A questo punto introduciamo il modello di Lifshitz-Slyozov, studiato nella presente trattazione, in cui si è supposta l'assenza di urti tra particelle. Il sistema LS è costituito dalle equazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t f + \partial_x([k(x)c(t) - q(x)]f) = 0, \quad \text{in } \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+, \\ c(t) + \int_0^\infty x f(t, x) dx = \rho > 0, \\ f|_{t=0} = f_0(x) \geq 0 \quad \text{per } x \in \mathbb{R}^+, \quad c|_{t=0} = c_0 > 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

dove la prima è un'equazione cinetica per la densità  $f(t, x)$  delle particelle di soluto precipitate dal solvente e rappresenta una legge di conservazione, mentre la seconda esprime la conservazione della massa totale della popolazione di particelle e dei singoli monomeri, con  $\rho$  una costante assegnata.

A queste due equazioni vengono poi associate le condizioni iniziali per la concentrazione dei monomeri ( $c_0$ ) e la densità ( $f_0$ ), a cui si richiede di avere i momenti di ordine zero e uno limitati, e in particolare di essere tale che  $\int_0^{+\infty} x f_0(x) dx \leq \rho$ . La quantità

$$F(t, x) := k(x)c(t) - q(x)$$

si interpreta come il tasso di crescita al tempo  $t$  delle particelle di dimensione  $x$  (o equivalentemente come la velocità del flusso della massa attraverso i loro bordi), e  $k(x) \geq 0$ ,  $q(x) \geq 0$  sono dunque i tassi a cui i monomeri vi si aggiungono o vi si allontanano. Si osservi che ad ogni istante  $t$  esiste un'unica dimensione critica,  $x_{c(t)}$ , che separa il dominio delle dimensioni in base al segno di  $F(t, x)$ , ovvero una dimensione per cui

$$F(t, x) < 0 \quad \text{per } 0 \leq x < x_{c(t)},$$

$$F(t, x) > 0 \quad \text{per } x > x_{c(t)},$$

e questa risulta fondamentale per stabilire se una particella è destinata a crescere o a scomparire. Infatti, l'evoluzione delle particelle di dimensione  $x$  è determinata dal rapporto tra la concentrazione di monomeri  $c(t)$  intorno ad esse ed una concentrazione di equilibrio,  $c_e(x)$ , dei monomeri sulla loro superficie, che è funzione decrescente della dimensione. Per  $c(t) > c_e(x)$  i monomeri sono catturati dalla particella mentre se  $c(t) < c_e(x)$  è la particella a perdere monomeri: di conseguenza, le

particelle con dimensione minore di quella critica si restringono ( $F(t, x) < 0$ ) e le particelle con dimensione maggiore di  $x_{c(t)}$  crescono ( $F(t, x) > 0$ ).

Un discorso analogo può essere fatto anche per il modello LSW, presentato per la prima volta nel 1961 in [21] come variante del sistema (1). Ciò che distingue quest'ultimo modello dal modello LS è la diversa relazione per la conservazione della massa, che in questo caso è espressa tramite un vincolo sul momento primo della  $f$ . Più precisamente, in questo modello la massa dei monomeri presenti nella soluzione viene considerata così piccola da poter trascurare la loro concentrazione,  $c(t)$ , nella legge di conservazione della massa totale del sistema, e perciò la seconda equazione di (1) si riduce a

$$\int_0^\infty x f(t, x) dx = \rho, \quad (2)$$

mentre l'equazione di evoluzione continua ad essere la stessa del sistema (1). In tal modo, sotto le ulteriori ipotesi di una densità  $f$  tale che  $[xk(x)f(t, x)]_0^\infty = 0$  e  $[xq(x)f(t, x)]_0^\infty = 0$ , integrando l'equazione cinetica del sistema LS dopo aver moltiplicato membro a membro per  $x$  e tenendo conto dell'attuale relazione di conservazione della massa (2), si ricava una nuova condizione per  $c(t)$ ,

$$c(t) = \frac{\int_0^\infty q(x) f(t, x) dx}{\int_0^\infty k(x) f(t, x) dx}.$$

Il modello LSW consiste quindi nel sistema

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t f + \partial_x ([k(x)c(t) - q(x)]f) = 0 \quad \text{in } \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+, \\ c(t) = \int_0^\infty q(x) f(t, x) dx \left( \int_0^\infty k(x) f(t, x) dx \right)^{-1}, \\ f|_{t=0} = f_0 \geq 0 \text{ in } \mathbb{R}^+, \quad c|_{t=0} = c_0 > 0. \end{array} \right. \quad (3)$$

Per quanto riguarda la forma precisa dei coefficienti  $k$  e  $q$ , in generale esistono varie possibilità a seconda del sopra citato meccanismo di trasferimento della massa ma, supponendo con Lifshitz e Slyozov che questo avvenga a seguito della diffusione del soluto nel solvente, assumeremo che la loro forma sia data da

$$k(x) = x^{1/3}, \quad q(x) \equiv 1 \quad (4)$$

e dunque in questo caso la dimensione critica per cui  $F(t, x) = 0$  sarà  $x_{c(t)} = c^{-3}(t)$  ([1]).

A questo punto è opportuno riportare le congetture di maggior interesse che Lifshitz e Slyozov [14] hanno formulato su basi fisiche e su cui si è posta l'attenzione in questa Tesi. Lifshitz e Slyozov hanno affermato che:

**LS1** la concentrazione dei monomeri  $c(t)$  decresce nel tempo per  $t \rightarrow +\infty$  e precisamente  $c(t) \rightarrow 0$  seguendo la legge  $Kt^{-1/3}$ , dove  $K > 0$  è una costante universale che non dipende dallo stato iniziale del sistema;

**LS2** il numero totale delle particelle all'istante  $t$ , che in base alla definizione di densità è espresso dall'integrale

$$m_0(t) := \int_0^\infty f(t, x) dx,$$

si comporta secondo la legge  $Ct^{-1}$ , dove  $C > 0$  è una costante che dipende da  $K$  e  $\rho$ , la massa totale del sistema;

**LS3** le particelle, che possono essere considerate come delle piccole sfere di dimensione finita, hanno raggio medio dato dalla formula

$$R_m(t) := \frac{1}{m_0(t)} \int_0^\infty x^{1/3} f(t, x) dx,$$

divergente nel tempo come  $t^{1/3}/K$  ;

**LS4** la densità  $f(t, x)$  tende ad un profilo asintotico universale indipendentemente dalla forma dei dati iniziali. A partire dall'istante iniziale essa si evolve in un modo che dipende solo da  $\rho$ .

Dopo questa breve presentazione del problema, veniamo all'organizzazione del lavoro. Per ciò che concerne la struttura della Tesi, l'elaborato è suddiviso in quattro capitoli. Nel primo capitolo si riportano alcune proprietà di base dei sistemi di equazioni e alcuni enunciati di teoremi sull'esistenza e unicità della soluzione  $(c, f)$ , ma in particolare viene posta l'attenzione sul fatto che il comportamento asintotico della densità  $f(t, x)$  non è unico.

Come prima proprietà dei sistemi, è possibile dimostrare che la massa totale delle particelle al tempo  $t$ , che come visto è definita dalla funzione

$$m_0 : t \longmapsto \int_0^\infty f(t, x) \, dx,$$

è non crescente nel tempo e perciò l'effetto principale dell'equazione cinetica dei modelli LS e LSW è quello di aumentare l'ampiezza del supporto del dato iniziale. Dato che  $m_0(t)$  decresce, ci si aspetta infatti che le particelle in soluzione abbiano dimensione via via più grande come se la loro massa tendesse ad assumere un valore infinito. Quanto all'andamento mostrato da  $m_0(t)$  all'aumentare di  $t$ , le simulazioni numeriche del Capitolo 3 nell'evidenziare il decrescere a zero della funzione hanno confermato che con una buona approssimazione si comporta secondo la legge  $t^{-1}$ , come formulato nella congettura LS2 (e in accordo con [3], Theorem 2). Per la concentrazione dei monomeri  $c(t)$  del modello (1), si può fare invece il seguente ragionamento per stabilire se sia crescente o decrescente. Poiché si dimostra che la derivata di  $c$  rispetto al tempo è data da

$$\frac{dc}{dt} = - \int_0^\infty F(t, x) f(t, x) \, dx = - \int_0^{x_{c(t)}} F(t, x) f(t, x) \, dx - \int_{x_{c(t)}}^\infty F(t, x) f(t, x) \, dx,$$

ricordando che la dimensione critica  $x_c$  separa il dominio in cui  $F(t, x)$  è positiva da quello in cui è negativa, si conclude che il primo termine nella somma algebrica degli integrali è non negativo ed il secondo non positivo e perciò la variazione di  $c(t)$  dipende dalla prevalenza dell'uno o dell'altro.

Oltre a questo è possibile citare anche altre proprietà di  $c(t)$ . Ad esempio, a Collet, Goudon e Vasseur è dovuta la dimostrazione di un risultato per cui risulta  $c(t) > 0$  per ogni  $t > 0$  (Theorem 1, [3]), ma la proprietà principale della concentrazione è racchiusa nel Theorem 2 della stessa referenza: la concentrazione dei monomeri  $c(t)$  tende a zero oppure tende a  $\rho$ , a seconda della distribuzione iniziale delle particelle. Se  $f_0(x)$  è a supporto non limitato, risulta che per  $t \rightarrow +\infty$  la concentrazione  $c(t) \rightarrow 0$ , mentre se  $f_0(x)$  è a supporto compatto,  $c(t)$  manifesta l'uno o l'altro comportamento. In particolare, se esiste un  $\delta > 0$  tale che  $\text{supp}(f_0) \cap [x_{c_0} + \delta, \infty) \neq \emptyset$ , dove  $x_{c_0}$  è la dimensione critica iniziale, allora  $c(t)$  decade a zero per  $t \rightarrow +\infty$ . Infine, per un dato iniziale con supporto in  $[0, x_{c_0}]$  sono possibili due comportamenti



asintotici:  $c(t)$  tende a zero o a  $\rho$  in modo che dipende dalla ripartizione iniziale della massa. Quanto alla concentrazione dei monomeri definita nel modello LSW, è valida anche in questo caso la proprietà per cui  $c(t) > 0$  per ogni  $t > 0$  ([15] e [16]).

Per quanto riguarda lo studio del profilo della densità  $f(t, x)$ , quando  $c(t)$  tende a zero è possibile introdurre il seguente cambio di variabili

$$f(t, x) = \frac{1}{(1+t)^2} g\left(\ln(1+t), \frac{x}{1+t}\right), \quad \tau = \ln(1+t), \quad y = \frac{x}{1+t},$$

per definire una famiglia di profili asintotici dipendenti da un parametro. Sia per il sistema LS sia per il sistema LSW, questo permette di scrivere, dopo qualche calcolo, il sistema-limite

$$\begin{cases} \partial_\tau g + \partial_y [u_K(y)g] = g \\ \int_0^\infty yg(\tau, y)dy = \rho, \end{cases} \quad (5)$$

dove  $K := \lim_{\tau \rightarrow +\infty} (1+\tau)^{1/3} c(\tau)$  è una costante positiva e  $u_K(y) := U_K(y^{1/3})$ , con  $U_K(z) = Kz - 1 - z^3$  un polinomio che per  $z \geq 0$  risulta essere tale che

$$U_K(z) \leq 2(K/3)^{3/2} - 1.$$

Si noti che il membro destro della precedente disuguaglianza si annulla nel valore critico

$$K_{crit} = 3/2^{2/3} \approx 1.88988,$$

e che la funzione  $U_K(z)$ , e quindi  $u_K(y)$ , si comporta in modo diverso a seconda del valore di  $K$  rispetto a quel valore.

Considerando la soluzione stazionaria  $g \equiv \Psi_K$  di (5), cioè la soluzione dello stesso sistema in cui la prima equazione viene sostituita da

$$\partial_y (u_K(y)\Psi_K) = \Psi_K,$$

e sfruttando le proprietà delle radici  $y_0, y_+, y_-$  di  $u_K(y)$  ricavate in base al valore della costante  $K$ , è quindi possibile dimostrare il seguente risultato riportato in [1].

**Proposizione 1.** *Per  $K < K_{crit}$  non esiste una soluzione stazionaria di (5) ammissibile. Per  $K = K_{crit}$  si ottiene il profilo regolare di Lifshitz-Slyozov*

$$\Psi_{crit}(y) = \frac{\exp\left(-\frac{(2y)^{1/3}}{1-(2y)^{1/3}}\right)}{[1 - (2y)^{1/3}]^{11/3}[1 + \frac{1}{2}(2y)^{1/3}]^{7/3}} \quad (6)$$

per  $0 \leq y \leq y_0 = 1/2$  e 0 altrimenti. Per  $K > K_{crit}$  infine si ha

$$\Psi_K(y) = -(y_0 y_- y_+)^{-1/3} \frac{[1 - (y/y_0)^{1/3}]^{p-1}}{[1 - (y/y_-)^{1/3}]^{1-q}[1 - (y/y_+)^{1/3}]^{1-r}} \quad (7)$$

per  $0 \leq y \leq y_0$  e 0 altrimenti, con gli esponenti  $p \geq 0$ ,  $q$ ,  $r$  che dipendono da  $K$ . In particolare,  $K$  e  $p$  sono in relazione secondo la formula

$$K = \frac{3(p+1)}{(2p+3)^{2/3}p^{1/3}}. \quad (8)$$

Dopo qualche altro passaggio, si verifica che per tempi grandi

$$f(t, x) = \frac{1}{(1+t)^2} g\left(\ln(1+t), \frac{x}{1+t}\right) \sim \frac{A}{(1+t)^2} \Psi_K\left(\frac{x}{1+t}\right),$$

dove  $A = \rho\left(\int_0^\infty y \Psi_K(y) dy\right)^{-1}$ , e quindi che per la densità nei modelli (1) e (3) è possibile definire una famiglia di profili asintotici parametrizzata da  $K$ .

Inoltre, grazie a due teoremi dimostrati in [15] e [17], si possono effettuare le seguenti distinzioni: in caso di dati iniziali  $f_0(x)$  a supporto compatto, il comportamento su tempi lunghi atteso per la funzione densità è dato dalla relazione asintotica

$$f(t, x) \sim \frac{A}{(1+t)^2} \Psi_K\left(\frac{x}{1+t}\right). \quad (9)$$

Se invece  $f_0$  è a supporto non limitato, ci si aspetta che il comportamento asintotico della densità sia dato dalla

$$f(t, x) \sim \frac{A}{(1+t)^2} \Psi_{crit}\left(\frac{x}{1+t}\right), \quad (10)$$

ovvero che, a meno di un fattore dipendente dal tempo,  $f$  sia descritta dal profilo LS regolare.

Per quanto detto appare chiaro che la congettura LS4 è falsa: il profilo asintotico a cui tende la densità  $f$  non è universale ma dipende dal valore del parametro

$K$ . Allo stesso modo anche le altre congetture risultano valide in relazione al valore corrispondente di  $K$  e non per una data costante universale. Le congetture di Lifshitz e Slyozov vengono quindi tutte smentite. In Fig. 1 riportiamo i grafici di diverse soluzioni stazionarie di (5), al variare di  $p$ , allo scopo di mostrare i profili asintotici assunti dalla densità  $f$  nelle varie simulazioni effettuate.

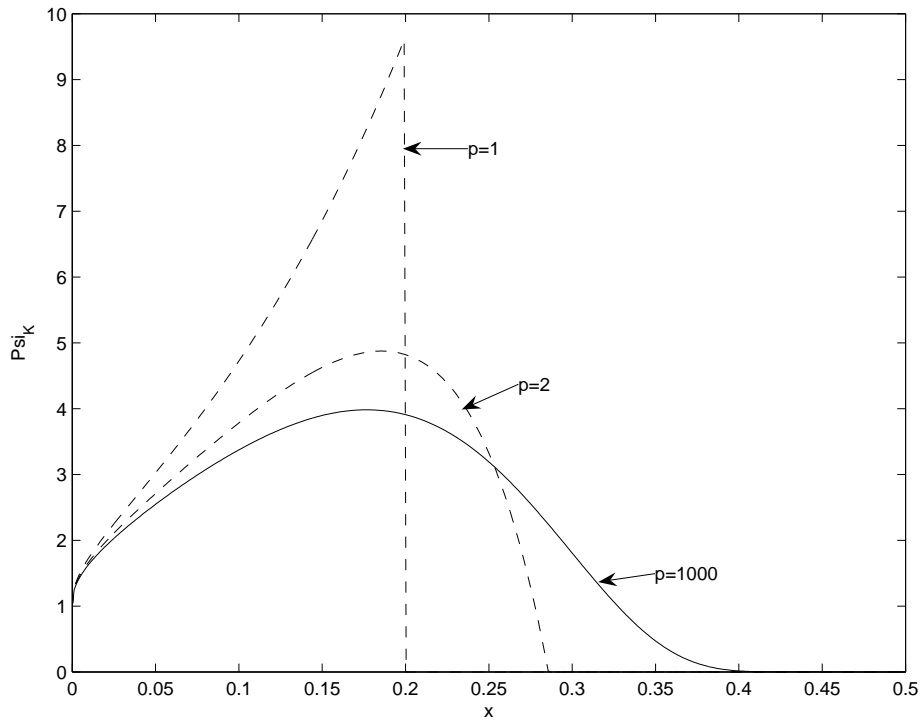


Figura 1: Confronto tra i profili stazionari  $\Psi_K$  per il caso  $p = 1$ ,  $p = 2$  e per il caso regolare  $p = 1000$ .

Nel secondo capitolo sono invece discusse le problematiche inerenti alla risoluzione numerica dei modelli e viene introdotta la tipologia di schemi numerici che in accordo con i risultati teorici ha permesso di ‘catturare’ il profilo asintotico delle densità che ci si attendeva, nonché i diversi comportamenti delle concentrazioni. Per quanto detto fin qui, si può osservare che la scelta di un metodo adatto a risolvere i due sistemi (1) e (3) deve tener conto dei seguenti fatti:

1. la necessità di avere un dominio computazionale ‘grande’, in quanto uno degli

effetti dell'equazione è quello di aumentare la dimensione del supporto della soluzione;

2. la dipendenza del profilo asintotico dal comportamento dei dati all'estremità destra del loro supporto, il che implica che eventuali effetti regolarizzanti dovuti allo schema numerico possono modificare il profilo finale. Da ciò quindi segue, per evitare tali effetti, la necessità di scegliere uno schema poco dissipativo;
3. la necessità di un metodo con ordine di accuratezza spaziale elevato, in grado di catturare le discontinuità, poiché, nel caso in cui si abbiano densità iniziali con discontinuità all'estremità destra del supporto, è probabile che queste si propaghino nel tempo;
4. la necessità di scegliere uno schema con ordine elevato anche nella fase di discretizzazione temporale, che garantisca la stabilità.

In base a queste considerazioni, per la discretizzazione spaziale dei problemi (1) e (3) si è scelto un *metodo ai volumi finiti* con *flusso di Godunov* che usa uno schema appartenente alla classe di schemi che si sono fino ad ora rivelati di maggior successo per la costruzione di un operatore di approssimazione della derivata di  $F(t, x)f(t, x)$  rispetto alla  $x$ , ovvero i metodi di ricostruzione di tipo WENO (Weighted Essentially Non Oscillatory). Tali metodi sono stati applicati per la prima volta nella risoluzione numerica dei problemi LS e LSW da Carrillo e Goudon in [1]. Per la discretizzazione temporale è stato invece usato un metodo di tipo Runge-Kutta TVD (Total Variation Diminishing, ovvero a variazione totale decrescente) per garantire la necessaria stabilità.

Per procedere con la descrizione della tecnica di discretizzazione spaziale dei problemi, è stato fissato come dominio spaziale un intervallo  $[a, b]$  (corrispondente all'intervallo  $[0, M]$ , con  $M$  grande, effettivamente usato nelle simulazioni), che è stato partizionato mediante la griglia di punti

$$a = x_{\frac{1}{2}} < x_1 < x_{\frac{3}{2}} < \dots < x_N < x_{N+\frac{1}{2}} = b,$$

dove ogni cella  $I_i := [x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}]$  ha una lunghezza pari a  $\Delta x_i = x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}}$  e i punti medi di ogni cella sono indicati con  $x_i = \frac{1}{2}(x_{i-\frac{1}{2}} + x_{i+\frac{1}{2}})$  per  $i \in \{1, \dots, N\}$ .

Nell'ipotesi di griglia uniforme, si è poi posta l'attenzione sull'approssimazione in forma conservativa dell'equazione cinetica dei modelli data da

$$\frac{df_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\Delta x} \left( \hat{q}_{i+\frac{1}{2}}(t) - \hat{q}_{i-\frac{1}{2}}(t) \right), \quad (11)$$

dove  $f_i(t)$  indica l'approssimazione del valore  $f(t, x_i)$  e  $\hat{q}_j(t) := q(f_j(t))$ , per  $j = i \pm \frac{1}{2}$ , indica l'approssimazione del flusso  $q(f(t, x)) := F(t, x)f(t, x)$ . Trascurando in un primo momento la dipendenza del flusso dal tempo questi termini sono stati successivamente indicati con  $f_j$  e  $\hat{q}_j$ .

Quello che si è usato è stato dunque il cosiddetto *metodo delle linee*, che da un problema continuo nel tempo e nello spazio porta a un problema continuo rispetto alla variabile temporale e discreto rispetto a quella spaziale.

La procedura di ricostruzione spaziale di tipo WENO, che, a causa della sua complessità, viene descritta completamente all'interno del capitolo, ha dunque permesso di ottenere le approssimazioni da destra e da sinistra,  $f_{i+\frac{1}{2}}^\pm$  e  $f_{i-\frac{1}{2}}^\pm$ , della funzione  $f(t, x)$  agli estremi di ogni cella, per  $i = 1, 2, \dots, N$ , e per l'approssimazione dei flussi numerici in ognuno dei sopra citati estremi è bastato scegliere la funzione flusso monotono di Godunov, definita da

$$h_G(a, b) := \begin{cases} \min_{a \leq f \leq b} q(f) & \text{se } a \leq b \\ \max_{b \leq f \leq a} q(f) & \text{se } a > b, \end{cases}$$

per porre infine

$$\hat{q}_{i+\frac{1}{2}} := h_G(f_{i+\frac{1}{2}}^-, f_{i+\frac{1}{2}}^+) \quad \text{e} \quad \hat{q}_{i-\frac{1}{2}} = h_G(f_{i-\frac{1}{2}}^-, f_{i-\frac{1}{2}}^+).$$

Oltre alla descrizione generale dello schema di ricostruzione implementato, che è uno schema WENO del quinto ordine, nel capitolo si spiega anche perché sia stato preferito rispetto ad altri a *stencil* fisso come pure agli schemi di tipo ENO (Essentially Non Oscillatory) di cui i WENO costituiscono la versione 'pesata'. Il motivo fondamentale è che gli schemi WENO, dove la densità è regolare, determinano un ordine di consistenza maggiore per l'approssimazione di  $f(t, x)$  alle estremità di ogni cella dell'intervallo di risoluzione spaziale, emulando anche la proprietà degli

ENO di dare poca rilevanza alle informazioni portate dalla  $f$  dalle zone del dominio dove questa è eventualmente discontinua.

Dopo di ciò, sempre il Capitolo 2 riporta una breve descrizione del metodo scelto per la discretizzazione temporale, per risolvere il problema semidiscreto

$$f_t = L[f], \quad (12)$$

dove  $L[\cdot]$  è l'operatore di approssimazione di tipo WENO per  $-[q(f)_x]$ . Per garantire la stabilità dell'intera procedura, si è scelto un metodo di tipo TVD Runge-Kutta ad  $m$  stadi ([8] e [18]), definito dalle formule

$$\begin{cases} f^{(i)} = \sum_{k=0}^{i-1} \left( \alpha_{i,k} f^{(k)} + \Delta t \beta_{i,k} L(f^{(k)}) \right), & i = 1, \dots, m \\ f^{(0)} = f^n, & f^{(m)} = f^{n+1}, \end{cases} \quad (13)$$

dove  $f^n$  è l'approssimazione della soluzione al tempo  $t_n = n\Delta t$  e  $f^{(i)}$  rappresenta lo stadio  $i$ -esimo della discretizzazione. In particolare, nel caso in esame si è scelto di applicare il metodo TVD Runge-Kutta *ottimale* del terzo ordine dato dalle

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= f^n + \Delta t L(f^n), \\ f^{(2)} &= \frac{3}{4} f^n + \frac{1}{4} f^{(1)} + \frac{1}{4} \Delta t L(f^{(1)}), \\ f^{n+1} &= \frac{1}{3} f^n + \frac{2}{3} f^{(2)} + \frac{2}{3} \Delta t L(f^{(2)}), \end{aligned} \quad (14)$$

che risulta essere a variazione totale decrescente sotto un'opportuna condizione CFL (da Courant, Friedrichs e Lewy) precisata alla fine del capitolo.

Nel Capitolo 3 vengono quindi riportati e analizzati i risultati di vari test numerici effettuati su entrambi i sistemi (1) e (3), considerando vari tipi di dati iniziali e ponendo l'attenzione sul comportamento asintotico atteso, sulle basi teoriche, per l'evoluzione della densità  $f$  a seconda di dati iniziali a supporto compatto oppure non limitato. Inoltre, è stato anche controllato che l'andamento su tempi lunghi delle funzioni  $c(t)$  e  $m_0(t)$  fosse quello previsto dalla teoria, a seconda della distribuzione iniziale delle particelle.

Alcuni dei profili iniziali utilizzati per la risoluzione numerica dei sistemi non erano stati mai considerati nella letteratura esistente. Tra questi citiamo, per il modello LS, il profilo rappresentato dalla funzione

$$f_0(x) := \begin{cases} \sin^2(x) & \text{se } x \in [0, 4\pi] \\ 0 & \text{altrimenti,} \end{cases}$$

di cui in Figg. 2, 3 riportiamo i risultati dell'applicazione del metodo ottenuti dopo 2000 unità di tempo con la scelta dell'intervallo spaziale  $[0, 800]$ .

Per alcuni di questi dati iniziali sono stati poi ripetuti i test due volte, per entrambi i modelli, scegliendo passi di discretizzazione spaziale diversi, con lo scopo di analizzare i risultati dell'applicazione del metodo anche in caso di un passo di discretizzazione spaziale del supporto,  $\Delta x$ , non troppo piccolo. Per confronto di questi sono stati controllati, sia per il modello LS sia per il modello LSW, i tempi di CPU (CPU time) necessari per l'esecuzione, ottenendo i risultati riprodotti nelle seguenti tabelle.

Tempi di risoluzione del modello LS.

Densità iniziale $f_0$	Supporto	$\Delta x$	Tempo finale	CPU time
Somma di Gaussiane	$[0, 1000]$	0.01	2000	18140s ( $\sim 5$ h)
Somma di gradini	$[0, 800]$	0.01	2000	16969s ( $\sim 4$ h, 7m)
Funzione triangolare	$[0, 800]$	0.01	2000	14728s ( $\sim 4$ h)
Somma di Gaussiane	$[0, 1000]$	0.1	2000	165s (2m, 75s)
Somma di gradini	$[0, 800]$	0.1	2000	122s ( $\sim 2$ m)
Funzione triangolare	$[0, 800]$	0.1	2000	135s (2m, 25s)

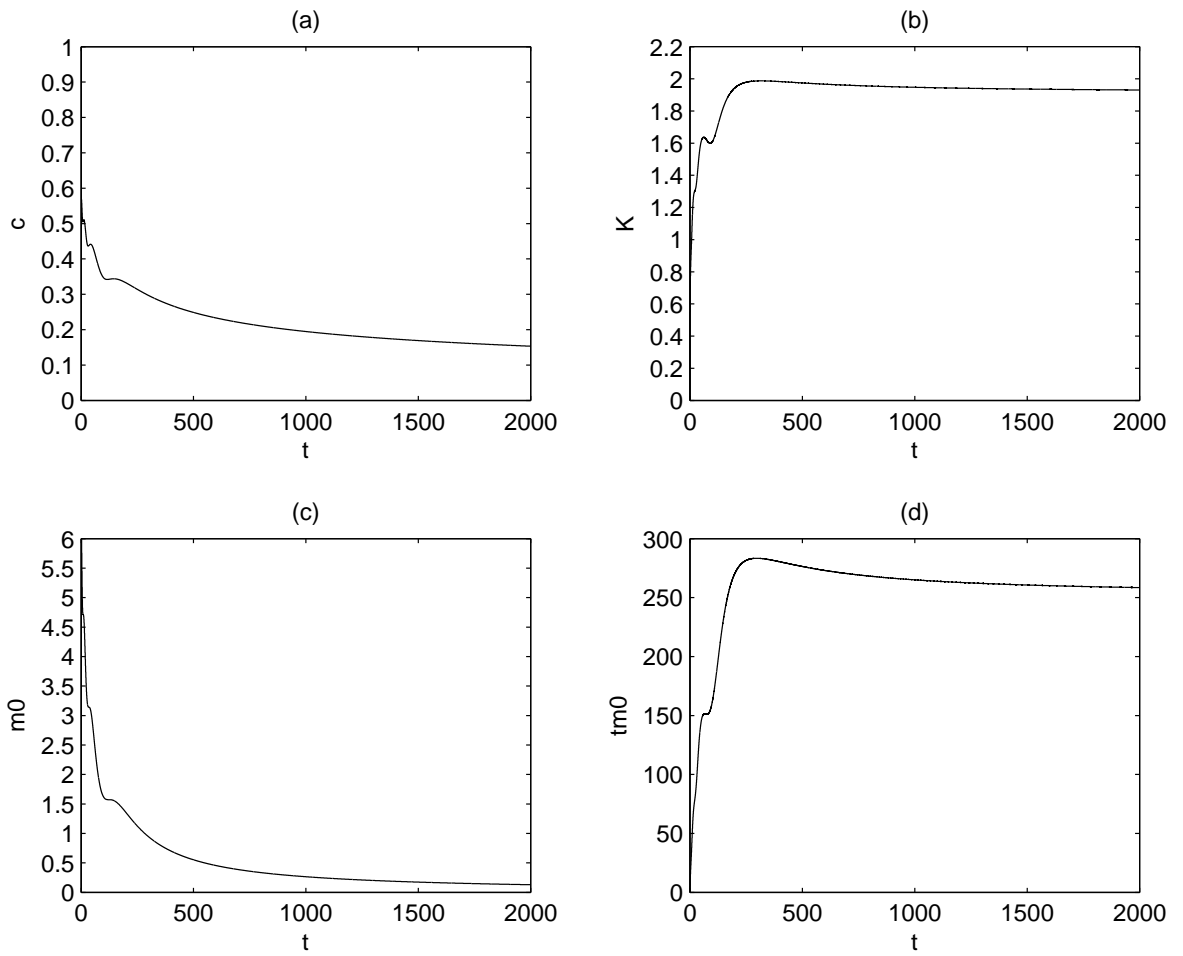


Figura 2: Comportamento asintotico della concentrazione  $c(t)$ , della funzione  $K(t) = t^{1/3}c(t)$ , del numero totale delle particelle  $m_0(t)$  e della funzione  $tm_0(t)$  per la funzione  $\sin^2(x)$ .



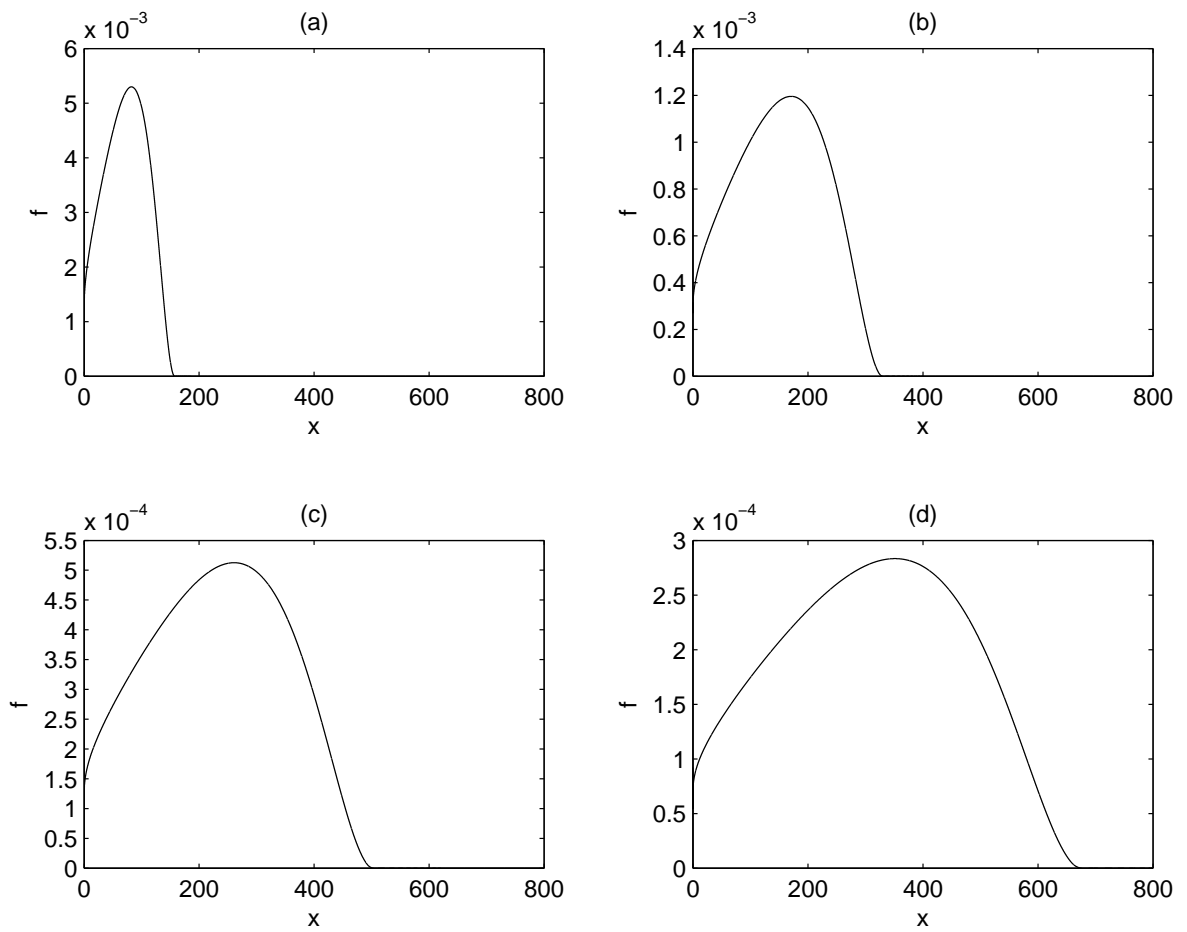


Figura 3: Evoluzione secondo il modello LS della funzione  $\sin^2(x)$  ogni 500 unità di tempo fino al tempo finale  $T_f = 2000$ .

Tempi di risoluzione del modello LSW.

Densità iniziale $f_0$	Supporto	$\Delta x$	Tempo finale	CPU time
Gaussiana	[0,1000]	0.01	2000	37109s ( $\sim 10$ h)
Somma di gradini	[0,800]	0.01	2000	28887s ( $\sim 8$ h)
Funzione triangolare	[0,800]	0.01	2000	25313s ( $\sim 7$ h)
Gaussiana	[0,1000]	0.1	2000	374s ( $\sim 6$ m)
Somma di gradini	[0,800]	0.1	2000	256s ( $\sim 4$ m)
Funzione triangolare	[0,800]	0.1	2000	250s ( $\sim 4$ m)

Come si può osservare leggendo l'ultima colonna delle tabelle, i tempi per la risoluzione numerica di (1) e (3) sono stati molto lunghi, cosa che è giustificata dalla necessità di scegliere passi di discretizzazione spaziale e temporale molto piccoli per poter catturare il corretto comportamento delle soluzioni. In conclusione, tutti i test hanno fornito una verifica diretta del fatto che le congetture di Lifshitz e Slyozov, così come formulate, sono false.

Infine, nel Capitolo 4 sono raccolte in due appendici una dimostrazione di esistenza e unicità della soluzione del modello LS in ipotesi restrittive sui coefficienti  $k(x)$  e  $q(x)$ , [2], (Appendice A) e il codice implementato per le simulazioni numeriche (Appendice B).

# Bibliografia

- [1] Carrillo J. A. e Goudon T., *A numerical study on large-time asymptotics of the Lifshitz-Slyozov system*, J. Sci. Comput. **20** (2004), 69-113.
- [2] Collet J.F. e Goudon T., *On solutions of the Lifshitz-Slyozov model*, Nonlinearity **13** (2000), 1239-1262.
- [3] Collet J.F., Goudon T. e Vasseur A., *Some remarks on the large-time asymptotic of the Lifshitz-Slyozov equations*, J. Stat. Phys. **108** (2002), 341-359.
- [4] Filbet F. e Laurençot P., *Numerical approximation of the Lifshitz-Slyozov-Wagner equation*, SIAM J. Numer. Anal. **41** (2002), 563-588.
- [5] Friedman A., *Mathematics in industrial problems*, IMA Vol. Math. Appl. **16**, Springer, New York, 1988.
- [6] Friedman A., Ou B., *A model of crystal precipitation*, J. Math. Anal. Appl. **137** (1989), 550-575.
- [7] Friedman A., Ou B. e Ross D., *Crystal precipitation with discrete initial data*, J. Math. Anal. Appl. **137** (1989), 576-590.
- [8] Gottlieb S. e Shu C.-W., *Total variation diminishing Runge-Kutta schemes*, J. Math. Comput **67** (1998), 73-85.

- [9] Harten A., Engquist B. , Osher S. e Chakravarthy S., *Uniformly high order essentially non-oscillatory schemes*, III, J. Comput. Phys. **71** (1987), 231-303.
- [10] Harten A., Osher S., Engquist B. e Chakravarthy S., *Some results on uniformly high order accurate essentially non-oscillatory schemes*, Appl. Numer. Math. **2** (1986), 347-377.
- [11] Jiang G. e Shu C.-W., *Efficient implementation of weighted ENO schemes*, J. Comput. Phys. **126** (1996), 202-228.
- [12] Laurençot P., *Weak solutions to the Lifshitz-Slyozov-Wagner equation laws*, Indiana Univ. Math. J. **50** (2001), 1319-1346.
- [13] Leveque R. J., *Numerical methods for conservation laws*, Birkhäuser, Basel, 1992.
- [14] Lifshitz I.M. e Slyozov V.V., *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids **19** (1961), 35-50.
- [15] Niethammer B. e Pego R., *Non self-similar behavior in the LSW theory of Ostwald ripening*, J. Stat. Phys. **95** (1999), 867-902.
- [16] Niethammer B. e Pego R., *On the initial-value problem in the Lifshitz-Slyozov-Wagner of Ostwald ripening*, SIAM J. Math. Anal. **31** (2000), 4467-485.
- [17] Niethammer B. e Pego R., *The LSW model for domain coarsening: asymptotic behavior for conserved total mass*, J. Stat. Phys. **104** (2001), 1113-1144.
- [18] Shu C.-W., *Essentially non-oscillatory and weighted essentially non-oscillatory schemes for hyperbolic conservation laws*, Advanced numerical approximation of nonlinear hyperbolic equations, Cockburn B., Johnson C., Shu C.-W. ed Tadmor E. (Quar-

teroni A., ed.), Lecture Notes in Math. **1697**, Springer, Berlin, (1998), 325-432.

[19] Tavaré N. S., *Simulation of Ostwald ripening in a reactive batch crystallizer*, *AiChEJ* **33** (1987), 152-156.

[20] Velasquez J.J, *On the dynamics of the characteristic curves for the LSW model*, *J. Differential Equations* **2006** (2006), 1-51.

[21] Wagner C., *Theorie der alterung von Niederschlägen durch umlösen (Ostwald-Reifung)*, *Z. Elektrochem* **65** (1961), 581-594.