



**Mintázatképződés reakció-diffúzió és áramló kémiai  
rendszerekben**

**doktori (PhD) értekezés**

**Tóth Rita**

**Debreceni Egyetem  
Debrecen, 2002**

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem 1998–2001 között és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2002. június 10.

a jelölt aláírása  
Tóth Rita

Tanúsítom, hogy Tóth Rita doktorjelölt 1998–2001 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2002. június 10.

a témavezető aláírása  
Dr. Gáspár Vilmos

## TARTALOMJEGYZÉK

---

<b>Tartalomjegyzék</b>	i-iii
<b>1. Bevezetés</b>	1
<b>1.1. Célkitűzések</b>	1
<b>1.2. Irodalmi előzmények és fogalmak</b>	2
1.2.1. Oszcilláció kémiai rendszerekben	2
1.2.2. A Belouszov–Zsabotyinszkij–reakció mechanizmusa	3
1.2.3. Az Oregonátor-modell	4
1.2.4. Fázissíkanalízis	6
1.2.5. Gerjeszthetőség	8
<b>1.3. Mintázatképződés reakció-diffúzió rendszerekben</b>	9
1.3.1. A kémiai hullámok elmélete	10
1.3.2. A hullámok típusai a BZ-rendszerben	11
1.3.2.1. <i>Pseudohullámok</i>	11
1.3.2.2. <i>Egydimenziós hullámok</i>	11
1.3.2.3. <i>Kétdimenziós hullámok</i>	12
1.3.2.4. <i>Háromdimenziós hullámok</i>	13
1.3.3. Hullámsebesség, diszperziós összefüggés	13
<b>1.4. Mintázatképződés áramló kémiai rendszerekben</b>	14
<b>2. Univerzális diszperziós törvény</b>	15
<b>2.1. Bevezetés</b>	15
<b>2.2. Irodalmi előzmények</b>	15
2.2.1. Kiválasztási szabály	15
2.2.2. Diszperziós törvény	17
2.2.3. Univerzális diszperziós törvény	19
<b>2.3. Célkitűzés</b>	20
<b>2.4. Kísérleti körülmények</b>	21
2.4.1. Felhasznált anyagok	21
2.4.2. A membrán előkészítése	21
2.4.2.1. <i>A katalizátor rögzítése a membránon</i>	21
2.4.2.2. <i>A gélezés technikája</i>	22
2.4.3. A reaktorok összeállítása	22
2.4.3.1. <i>Nyitott membránreaktor</i>	22
2.4.3.2. <i>Nemkevert kádreaktor</i>	24
2.4.4. A BZ-elegyek készítése	24
2.4.4.1. <i>Membránkísérletek</i>	24
2.4.4.2. <i>Oldatkísérletek</i>	24
2.4.5. A kémiai hullámok gerjesztése	25
<b>2.5. Eredmények és értékelésük</b>	25
2.5.1. A membránkísérletek eredményei	25
2.5.2. Az oldatfázisú kísérletek eredményei	27
2.5.3. A hőmérsékletfüggés vizsgálata	29

## TARTALOMJEGYZÉK

---

<b>2.6.</b>	<b>Modellszámítás</b>	30
2.6.1.	A modellszámítások elmélete	30
2.6.2.	A modellszámítás eredményei	31
<b>2.7.</b>	<b>Az univerzális diszperziós törvény érvényessége más rendszerekben</b>	35
<b>2.8.</b>	<b>Összefoglalás</b>	37
<b>3.</b>	<b>Kémiai hullámok gerjesztése látható fényel BZ-közegben</b>	39
3.1.	Bevezetés	39
3.2.	Kísérleti rendszer	39
3.3.	Eredmények	40
3.3.1.	A katalizátort kisebb koncentrációban tartalmazó membrán	40
3.3.2.	A katalizátort nagyobb koncentrációban tartalmazó membrán	42
3.4.	A hullámgerjesztés mechanizmusa	43
3.5.	Összefoglalás	47
<b>4.</b>	<b>Áramlás indukálta instabilitás (DIFICI)</b>	48
4.1.	Bevezetés	48
4.2.	Lineáris stabilitásvizsgálat kétváltozós rendszerre	49
4.3.	Kísérleti előzmények	52
4.3.1.	Kísérleti rendszer	53
4.3.2.	A brómmalonsav törzsoldat előállítása	54
4.3.3.	Kémiai hullámok gerjesztése	54
4.3.4.	A hullámsebesség és hullámhossz meghatározása	54
4.3.5.	Kalibráció	55
4.4.	Eredmények	56
4.5.	A modell	59
4.5.1.	Lineáris stabilitásvizsgálat	60
4.5.2.	Modellszámítás	64
4.6.	A modellszámítás és a kísérletek eredményeinek összehasonlítása	68
4.7.	Összefoglalás	71
<b>5.</b>	<b>Az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO)</b>	72
5.1.	Bevezetés	72
5.2.	FDO-jelenségek a BZ-rendszerben: modell és stabilitásvizsgálat	76
5.2.1.	Abszolút és konvektív instabilitás	78
5.2.2.	Stacionárius mintázatok (állóhullámok)	79
5.3.	Modellszámítás	81
5.3.1.	Határfeltételek	81
5.3.2.	Numerikus módszer	81
5.4.	A modellszámítás eredményei	82
5.4.1.	Az FDO mintázatok	82
5.4.2.	Az FDO mintázatok kialakulásának dinamikája	85
5.4.3.	A hullámhossz függése az áramlási sebességtől	87
5.4.4.	Új mintázat kialakulása az áramlási sebesség változtatása után	88
5.4.5.	Komplex viselkedés	89
5.4.6.	Az oszcilláció periódusideje és az FDO hullámhossz	92

## TARTALOMJEGYZÉK

---

<b>5.5.</b>	<b>Kísérleti körülmények</b>	94
5.5.1.	Bevezetés	94
5.5.2.	Vegyszerek	94
5.5.3.	Kísérleti berendezés	94
<b>5.6.</b>	<b>Kísérleti eredmények</b>	95
5.6.1.	A hullámhossz függése az áramlási sebességtől és a koncentrációktól	95
5.6.2.	Az FDO mintázatok kialakulásának dinamikája	98
5.6.3.	Komplex viselkedés	100
<b>5.7.</b>	<b>Összefoglalás</b>	101
<b>6.</b>	<b>Összefoglalás</b>	103
<b>7.</b>	<b>Summary</b>	105
<b>8.</b>	<b>Irodalomjegyzék</b>	113
<b>9.</b>	<b>Az értekezés témakörében készült közlemények</b>	117

## 1. Bevezetés

### 1.1. Célkitűzések

A huszadik század fordulópontot jelentett a kémiában. Olyan új reakciókat fedeztek fel, amelyek szokatlan viselkedésének értelmezésére új fogalmak bevezetése vált szükségessé; *új kémia* született. A történet különös, ún. oszcilláló reakciók felfedezésével kezdődött. A középkori alkimisták hagyományait követve a legtöbb huszadik századi kémikus is zárt rendszerben vizsgálta a reakciókat. Reaktánsokat helyezve egy reakcióedénybe termodinamikailag zárt rendszert alakítottak ki, amely kezdetben igen távol volt az egyensúlyi állapottól. Ilyen körülmények között a termékek mennyisége fokozatosan nő, a reaktánsoké pedig csökken, míg a rendszer el nem jut az egyensúlyi állapotba. Minden kémiai reakció ezt, a termodinamika törvényeinek megfelelő menetet követi, és ez az alapja a kémikusok által végzett szintéziseknek is. 1916-ban azonban Morgan hangyasavat és kénsavat tartalmazó reakcióközegben a szén-monoxid periodikus felszabadulását figyelte meg [Morgan]. Később, 1921-ben Bray felfedezett egy másik oszcilláló reakciót: a jodátiont, hidrogén-peroxidot és savat tartalmazó oldatban a jód koncentrációjának oszcillációját tapasztalta [Bray].

A kémikusok figyelmét egészen az 1960-as évekig elkerülte a fent említett néhány „abnormális” reakció. Ezeket csak érdekességnek, műterméknek vagy kísérleti hibának tekintették, mivel nem voltak megjósolhatók, és nem voltak értelmezhetők az ismert törvényszerűségek alapján.

1968-ban konferenciát rendeztek „Biológiai és biokémiai oszcillátorok” címmel Prágában, ahol Zsabotyinszkij bemutatta az ún. Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) reakciót, amely ma már az egyik legismertebb oszcilláló reakciónak számít. E konferencia hatására néhány kutató elkezdte vizsgálni a BZ–reakciót, majd egyre többen kapcsolódtak be a kutatásba, és sok új „oszcillátort” fedeztek fel. Később, a megismert általános törvényszerűségek alapján már tervezni is tudtak oszcillációs [Epstein; Orbán; Rábai, 1990] vagy akár kaotikus kémiai reakciókat is [Rábai, 1998].

Ahogy nőtt az oszcillációs kémiai reakciók száma az 1980-as években, úgy kezdett egyre több kémikus foglalkozni egy új jelenséggel, a mintázatképződéssel is. Dinamikus és stacionárius mintázatok egyaránt képződhetnek zárt és nyitott rendszerekben. Turing 1952-ben megjelent cikkében [Turing] megjósolta, hogy nyitott rendszerekben is képződhetnek stacionárius kémiai mintázatok. Ennek első kísérleti igazolása 1990-ben a klorit-jodid-malonsav (CIMA) rendszerben történt [Castets].

Doktori értekezésemben a mintázatképződést reakció-diffúzió és áramló rendszerekben vizsgáltam. E két csoportba sorolva mutatom be eredményeimet. Az első fejezetben az irodalmi előzményeket ismertetem, és az értekezésben előforduló fogalmakat tisztázom. A második fejezetben – a reakció-diffúzió rendszerek témakörében – a spirális kémiai hullámokra levezetett univerzális diszperziós törvény érvényességét vizsgálom körhullámokra, BZ–közegben. A harmadik fejezetben egy új módszert ismertetek, amellyel látható fény segítségével tudunk kör- és spirális kémiai hullámokat gerjeszteni batoferroin-katalizálta BZ–rendszerben. A negyedik és ötödik fejezetben az áramló BZ–rendszerben keletkező mintázatokkal kapcsolatos vizsgálataim eredményeit foglalom össze. A negyedik fejezetben rávilágítok arra, hogy a mintázatképződést az aktivátor és inhibitor részecskék eltérő áramlási sebessége okozza (DIFICI), az ötödik fejezetben pedig azt igazolom, hogy bizonyos körülmények között olyan BZ–közegben is képződhetnek kémiai hullámok, amelyben azonos sebességgel áramlik minden részecske (FDO). Végül magyarul és angolul is összefoglalom az elért eredményeket.

## **1.2. Irodalmi előzmények és fogalmak**

### **1.2.1. Oszcilláció kémiai rendszerekben**

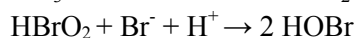
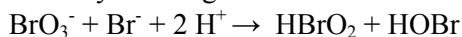
A 1960-as évekig a legtöbb kémikus nem fogadta el az oszcilláló reakciók létezését. Hitetlenségüket azzal magyarázták, hogy a folyamat ellentmond a termodinamika második főtételének, amely kimondja, hogy globálisan izolált rendszer entrópiája a spontán lejátszódó folyamatok során növekszik. Zárt rendszerben, állandó hőmérsékleten és nyomáson a kémiai reakciók a szabadentalpia csökkenésének irányában játszódnak le, miközben a rendszer egyre közelebb kerül az egyensúlyi állapothoz. Az ellenző tábor úgy képzelte, hogy a rendszer minden egyes oszcillációs periódusnál keresztülhalad az egyensúlyi állapoton, s miközben a reaktánsok termékekké, a termékek pedig reaktánsokká alakulnak a szabadentalpia oszcillál. Ha ez így történne, az valóban ellentmondana a termodinamika törvényeinek, azonban az oszcilláló reakciók sohasem haladnak keresztül az egyensúlyi állapoton. Ehelyett a kémiai oszcilláció kialakulásának egyik feltétele az, hogy a rendszer távol legyen az egyensúlyi állapottól, és így a nemegyensúlyi termodinamika törvényei érvényesek rá. Prigogine és munkatársai [Nicolis, Prigogine] mutatták meg, hogy egy részrendszer entrópiája csökkenhet mindaddig, míg az univerzum összentrópiája növekszik. A közttermékek periodikus koncentrációváltozása során bekövetkező esetleges entrópiacsökkenést mindig meghaladja a más folyamatokból származó entrópiánövekedés, így a bruttó

változás entrópiánövekedés lesz. Az egyensúlytól könnyen távol tartható egy kémiai rendszer ún. nyitott reaktor alkalmazásával, amikor folyamatos anyag- illetve energiacsere van a környezettel. Zárt rendszerben is létrehozhatók azonban olyan körülmények, hogy a rendszer távol legyen a termodinamikai egyensúlyi állapottól, s miközben a nagy szabadentalpiájú reaktánsok kisebb szabadentalpiájú termékekké alakulnak, a köztitermékek koncentrációja oszcillál. Mivel az ilyen rendszerek szabadentalpiája is monoton csökken az egyensúlyi állapot eléréséig, a periodikus változások csak átmeneti jellegűek lehetnek.

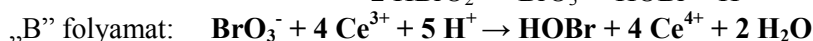
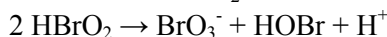
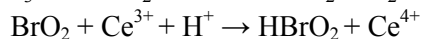
Az oszcilláció létrejöttének másik feltétele az, hogy a reakció mechanizmusában szerepeljen egy visszacsatoló (feedback) lépés. A visszacsatolás lehet pozitív (autokatalízis) vagy negatív (inhibíció), annak megfelelően, hogy egy részecske képződésének sebessége növekszik illetve csökken a részecske koncentrációjának növekedésével. Az ilyen kinetikájú reakcióknak nemlineáris sebességi egyenletük van, ezért az ilyen rendszerek komplex tulajdonságokkal bírhatnak.

### 1.2.2. A Belouszov–Zsabotyinszkij–reakció mechanizmusa

Fontosnak tartom részletesebben bemutatni a BZ–reakciót, mivel minden kísérletben ezt a közeget használtam. A BZ–reakcióban egy szerves szubsztrátum oxidálódik és bromozódik savas bromátion hatására, fémion katalizátor jelenlétében. A szerves komponensek és a katalizátorok széles választéka ismert. A klasszikus BZ–rendszerben malonsav ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ) és  $\text{Ce}(3+)$ -ion szerepel. A reakció a Field, Kőrös és Noyes által 1972-ben megalkotott FKN–mechanizmussal [Field, 1972] magyarázható legegyszerűbben. A mechanizmus három fő részből tevődik össze. Az „A” folyamatban a bromátion többlépéses redukciója játszódik le bromidion jelenlétében. A folyamat végterméke az elemi bróm.



A „B” folyamatban játszódik le a bromátion redukciója  $\text{Ce}^{3+}$ -ionnal.



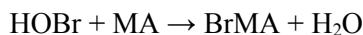
A folyamat során a brómosav autokatalitikusan képződik:



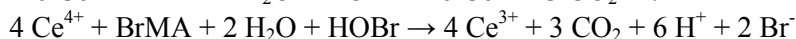
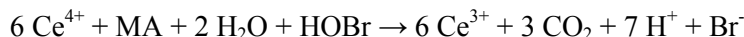
## BEVEZETÉS

---

Az „A” és „B” folyamat végtermékei hatékony brómozó reagensek ( $\text{Br}_2$  és  $\text{HOBr}$ ), amelyek a malonsavat (MA) bróm-malonsavvá (BrMA) alakítják:



A „C” folyamatban a malonsav és a bróm-malonsav oxidálódik, miközben bromidionok szabadulnak fel:



A „C” folyamat bonyolultsága miatt a reakció mechanizmusa még ma sem ismert teljes részletességgel. A Noszticzius és Försterling által irányított legújabb kutatásokban HPLC berendezést használtak a „C” folyamat alaposabb felderítése érdekében, és számos új részlettel bővítették az ezzel kapcsolatos eddigi ismereteket [Oslonovitch; Hegedűs].

### 1.2.3. Az Oregonátor-modell

Az FKN-mechanizmusból levezethető egy egyszerű vázmodell, az ún. Oregonátor-modell [Field, 1974 (a)], melynek segítségével az oszcilláció kialakulása könnyen értelmezhető. Az Oregonátor-modell a következő reakciólépéseket tartalmazza:



ahol  $\text{A} = \text{BrO}_3^-$ ,  $\text{B} =$  oxidálható szerves molekulák,  $\text{X} = \text{HBrO}_2$ ,  $\text{Y} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Z} = \text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{P}$  és  $\text{Q}$  különböző termékek,  $f$  pedig egy ún. sztöchiometriai faktor, amely két cériumion redukálásakor felszabaduló bromidionok számát adja meg.

A modell alapján az oszcilláció kialakulása a következőképpen magyarázható: a kis koncentrációban lévő közttermékek, a brómosav (X) és a bromidion (Y) „versenyeznek” a nagy feleslegben lévő bromáttionnal (A) való reakcióért. A versengő köztitermékek azonban egyszerre nem lehetnek jelen nagy mennyiségben, mert a rendkívül gyors (O2) reakcióban egymással reagálnak. Amikor viszont a bromidion koncentrációja kicsi, akkor a brómosav mennyisége az (O3) reakcióban autokatalitikusan növekedhet. Ennek eredményeként a

cérium(4+)-ion (Z) koncentrációjának növekedése is felgyorsul, aminek hatására az (O5) reakcióban kis késlettel ugyan, de a bromidion is egyre nagyobb mennyiségben képződik. Így az autokatalitikus folyamat előbb-utóbb leáll, s a brómosav az (O4) reakcióban elfogy. Az autokatalitikus (O3) reakció csak akkor indulhat el újra, amikor az (O1)–(O2) reakciók együttes hatására a bromidion koncentrációja ismét egy kritikus szint alá csökken, és ekkor minden kezdődik előlről. Röviden azt mondhatjuk, hogy a BZ-reakció oszcillációs viselkedése az autokatalízis és a késlettel negatív visszacsatolás (inhibíció) együttes hatásával magyarázható.

Az Oregonátor-modellből könnyen levezethető egy kétváltozós, csak dimenziómentes mennyiségeket tartalmazó differenciálegyenlet-rendszer (1.6). Ehhez először meg kell adni X, Y és Z változók sebességi egyenleteit:

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_5BZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3AX - k_5BZ\end{aligned}\quad (1.1)$$

Bevezetjük a következő dimenziómentes változókat:

$$x = \frac{2k_4X}{k_3A}, \quad y = \frac{k_2Y}{k_3A}, \quad z = \frac{k_4k_5BZ}{(k_3A)^2}, \quad \tau = k_5Bt \quad (1.2)$$

Visszahelyettesítve őket az (1.1) egyenletbe, a sebességi egyenletek a következőképpen módosulnak:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= \frac{qy - xy + x(1-x)}{\varepsilon} \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{-qy - xy + fz}{\varepsilon'} \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - z\end{aligned}\quad (1.3)$$

ahol az alábbi dimenziómentes paraméterek fordulnak elő:

$$\varepsilon = \frac{k_5B}{k_3A}, \quad \varepsilon' = \frac{2k_5k_4B}{k_2k_3A}, \quad q = \frac{2k_1k_4}{k_2k_3} \quad (1.4)$$

$A = 0,006 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $B = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$  tipikus értékeknél ezen dimenziómentes állandók értékei:  $\varepsilon = 10^{-2}$ ,  $\varepsilon' = 2,5 \times 10^{-5}$  és  $q = 9 \times 10^{-5}$ . Mivel  $\varepsilon'$ , melynek értéke igen kicsi, az  $y$  változó sebességi egyenletében a nevezőben szerepel, a bromidion-

koncentráció időben nagyon gyorsan fog változni. Ezért steady-state közelítést alkalmazhatunk rá:

$$y = y_{ss} = fz / (q + x) \quad (1.5)$$

Behelyettesítve ezt az összefüggést az (1.3) egyenletekbe a következő eredményt kapjuk:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dx}{d\tau} &= x(1-x) - fz \frac{(x-q)}{(x+q)} \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - z \end{aligned} \quad (1.6)$$

Az (1.6) egyenletek numerikusan integrálhatók. Ha  $f < 1/2$ , a „B” folyamat dominál, és bármilyen  $(x, y, z)$  kezdőérték esetén a rendszer gyorsan eléri az oxidált egyensúlyi állapotot, melyet kis bromidion-koncentráció ( $y_{ss}$ ), nagy brómosav- ( $x_{ss}$ ) és nagy  $Ce^{4+}$ -koncentráció ( $z_{ss}$ ) jellemez. Ha  $f > 1 + \sqrt{2}$ , az „A” folyamat dominál, és a rendszer a redukált egyensúlyi állapotba jut nagy  $y_{ss}$ , valamint kis  $x_{ss}$  és kis  $z_{ss}$  értékek elérésével. Ha  $1/2 < f < 1 + \sqrt{2}$ , a rendszer egyensúlyi állapota instabilis,  $x$ ,  $y$  és  $z$  értéke oszcillál. Szemléletesebb, ha a rendszer viselkedését az  $x$  és  $z$  változók ún. fázissíkjában vizsgáljuk meg.

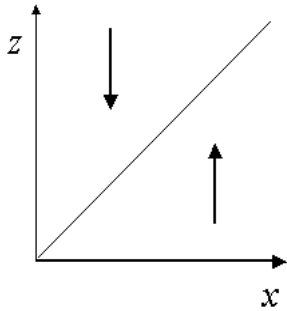
#### 1.2.4. Fázissíkanalízis

Az (1.6) egyenletek a  $z$ - $x$  fázissíkon két görbét definiálnak, amelyek a  $\frac{dx}{d\tau} = 0$  és  $\frac{dz}{d\tau} = 0$  egyenleteket kielégítő  $(x, z)$  értékpárok ismeretében megszerkeszthető ún.  $x$ - illetve  $z$ -nullgörbék.

A  $z$ -nullgörbe a  $z = x$  egyenlettel megadható egyenes (1.2.4.1. ábra). Az egyenes alatt  $z < x$ , s így  $\frac{dz}{d\tau} = x - z > 0$ . Tehát  $z$  értéke növekszik, míg el nem éri a  $z = x$  egyenest. Az egyenes fölött  $z > x$ ,  $\frac{dz}{d\tau} = x - z < 0$ , s így  $z$  értéke csökken az egyenes eléréséig.

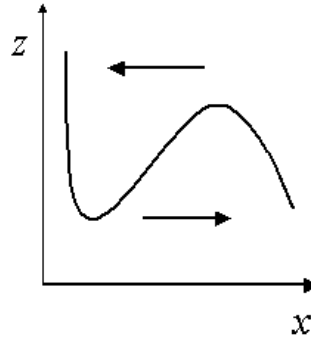
Az  $x$ -nullgörbe a  $z = \frac{(1-x)(q+x)x}{f(x-q)}$  egyenlettel megadható harmadfokú polinom görbéje (1.2.4.2. ábra). A görbe alatt  $\frac{dx}{d\tau} > 0$ , ezért  $x$  értéke növekszik,

míg el nem éri a görbét. A görbe fölött  $\frac{dx}{d\tau} < 0$ , tehát  $x$  értéke a görbe eléréséig csökken.



**1.2.4.1. ábra**

A  $z$ -nullgömb sematikus ábrázolása a  $z$ - $x$  fázissíkon.

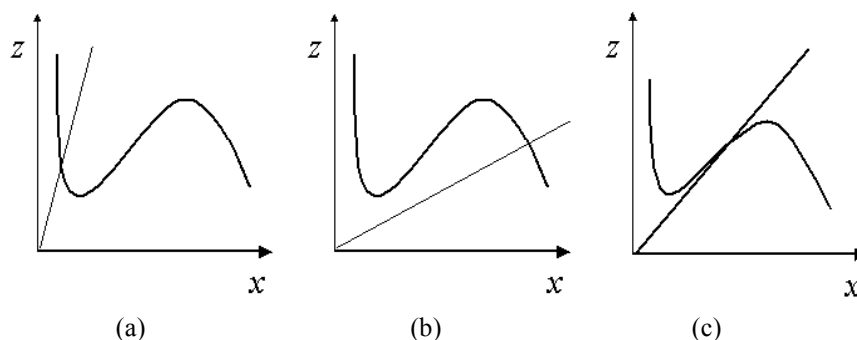


**1.2.4.2. ábra**

Az  $x$ -nullgömb sematikus ábrázolása a  $z$ - $x$  fázissíkon.

A két nullgörbét egy fázissíkon ábrázolva, egymáshoz viszonyított helyzetük alapján érdekes következtetéseket vonhatunk le. A rendszer viselkedése a  $dx/d\tau$  és  $dz/d\tau$  értékektől függ. A két nullgömb metszéspontjában a rendszer egyensúlyi állapotban van, mert  $\frac{dx}{d\tau} = 0$  és  $\frac{dz}{d\tau} = 0$  egyidőben. A nullgörbétől távol  $|dx/d\tau| > |dz/d\tau|$ , mivel az (1.6) egyenletben szereplő  $\varepsilon$  értéke kicsi. Ennek köszönhetően a változás gyorsabb vízszintes irányban, mint függőlegesen. Az  $f$  értékét változtatva, változik a metszéspont helyzete, s eszerint háromféle viselkedést tapasztalhatunk (1.2.4.3. ábra).

- (a) A  $2,414 < f < \infty$  tartományban a rendszer állapota stabilis. Tetszőleges pontból kiindulva a rendszer a két görbe metszéspontjába, az egyensúlyi állapotba jut. Ez a redukált egyensúlyi állapot, mert  $z_{ss}$  és  $x_{ss}$  értéke kicsi.
- (b) A  $0 < f < 0,5$  tartományban a rendszer állapota ugyancsak stabilis. Tetszőleges pontból indulva a rendszer szintén a két görbe metszéspontjába, az egyensúlyi állapotba jut, ez azonban az oxidált egyensúlyi állapot, mert  $z_{ss}$  és  $x_{ss}$  értéke nagy.
- (c) A  $0,5 < f < 2,414$  tartományban a metszéspont az  $x$ -nullgömb középső szakaszán helyezkedik el, az egyensúlyi állapot instabilis. Tetszőleges pontból indulva a trajektória egy zárt görbére, az ún. határciklusra jut, és a rendszer adott frekvenciával és amplitúdóval oszcillál. A határciklus stabilis, tehát perturbáció után a rendszer visszatér a zárt görbéhez.

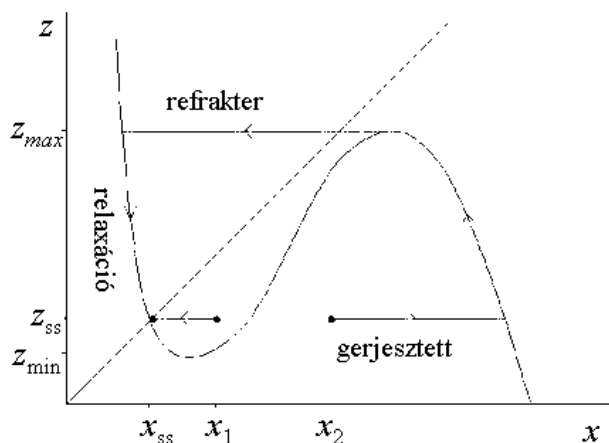


1.2.4.3. ábra

A nullgörbék helyzete a  $z-x$  fázissíkon különböző  $f$  értékeknél.

### 1.2.5. Gerjeszthetőség

Amikor  $f > 2,414$ , az egyensúlyi állapot *gerjeszthető*. A rendszer kétféleképpen válaszolhat a perturbációra, attól függően, hogy ennek nagysága hogyan aránylik egy bizonyos *küszöbérték*hez. Ha a perturbáció kisebb a küszöbértéknél, akkor a rendszer gyorsan visszajut a stabilis, redukált egyensúlyi állapotba. Ha viszont a perturbáció nagyobb a küszöbértéknél, akkor a rendszer a *nyugalmi állapotból* először egy *gerjesztett állapotba* kerül. Bizonyos idő eltelte után a rendszer a *refrakter* szakaszba jut, amikor is a bromidion inhibíciós hatása miatt a brómosav autokatalitikus felszaporodása nem indulhat meg, s így a rendszer ismételen nem gerjeszthető. Ezután a rendszer visszatér a nyugalmi, egyensúlyi állapotba, és újra gerjeszthetővé válik. Ezeket a folyamatokat szemlélteti a  $z-x$  fázissíkon az 1.2.5. ábra. Az  $x_1$  gerjesztés küszöbérték alatti (szubkritikus), ezért  $x$  értéke egyszerűen lecsökken az egyensúlyi értékre. Az  $x_2$  gerjesztés küszöbérték feletti (szuperkritikus), s így a rendszer gerjesztődik. A rendszer gerjeszthetőségét az Oregonátor-modellben szereplő  $f$  és  $\varepsilon$  értéke nagymértékben befolyásolja: a gerjeszthetőség csökken, ahogy a paraméterek értéke nő.



1.2.5. ábra

A gerjesztés sematikus ábrázolása a  $z$ - $x$  fázissíkon.

$x_1$ : szubkritikus (nincs gerjesztés),  $x_2$ : szuperkritikus (a gerjesztés sikeres).

### 1.3. Mintázatképződés reakció-diffúzió rendszerekben

Kémiai mintázatok nemkevert közegben képződhetnek, amikor a kémiai reakciók mellett az anyagtranszportnak is fontos szerepe van. A kémiai mintázatok két nagy csoportba sorolhatók:

1. Dinamikus, időben és térben változó mintázatok (hullámok), például a frontok vagy a kör- és spirális hullámok.
2. Stacionárius, időben és térben állandó mintázatok (struktúrák), például a Turing-struktúrák vagy lamináris szerkezetek.

A fentiekén kívül vannak még olyan kémiai mintázatok is, amelyek egyfajta átmenetet jelentenek a két nagy csoport között, például osztódó pontok, foltok vagy sejtszerkezetek.

Az anyagtranszport lehet diffúzió vagy konvekció, de igen gyakran ezek kombinációja is. Ebben a részben az ún. reakció-diffúzió rendszereket tárgyalom, az áramlás hatását az 1.4. fejezetben mutatom be.

Ha a BZ-elegy egy vékony rétegét vizsgáljuk, akkor a kezdetben homogén, piros oldatban helyi perturbáció hatására egy kék színű folt jelenik meg, majd belőle gyűrű alakban terjed egy kék, oxidációs front. Ez a kémiai hullám a körülményektől függően lehet kör alakú, spirális, egy-, két- és háromdimenziós szerkezet is. Napjainkban a biológusok is érdeklődnek a kémiai hullámok iránt,

ugyanis hasonló önszerveződés figyelhető meg a biológiai rendszerekben is. Például a nyálkagomba sejtjei spirális alakba rendeződnek, ha élőhelyük táplálékban elszegényedik, és egy-két sejt (a legéhesebbek) kémiai jeleket kezd periodikusan kibocsátani [Scott, 1998]. Amikor a környező sejtek észlelik ezt a jelet, továbbadják a szomszédos sejteknek, és a szomszédos 'jelkibocsátó' sejtek felé mozdulnak. Végül a „reakció” és „diffúzió” együttes hatására a sejtek spirális alakzatba rendeződve elindulnak a táplálék felé. Brand és munkatársai [Brand] csirkeretinában vizsgálták az ún. nyomáshullámokat, amelyek a kémiai hullámhoz nagyon hasonló módon viselkednek (lásd 2. fejezet). Magasabb rendű élőlényeknél, így az emberi szervezetben is találkozhatunk hullámjelenségekkel. Például, az idegsejtek axonjaiban a membrán helyi polarizációja hatására nátriumionok áramlanak a membránon keresztül az axon belsejébe, és a létrejövő hiperpolarizáció hullámként terjed végig az axonon. A szív működése folyamán a szív sejtjeiben elektromos áram termelődik, amely normálisan a jobb pitvar felső részéből indul el, és hullámként végigfutva a szíven eljut a pitvarok, majd a kamrák izomrostjaihoz, azok összehúzódását eredményezve. Az elektromos inger periodikussága biztosítja a szív ritmikus működését. Pearlman, a NASA kutatója, üzemanyag-levegő keverék égését vizsgálta egy nyitott csőben [Scott, 1998]. Spirális hullámok megjelenését tapasztalta, ha a keverékben több oxigén volt, mint amennyi a sztöchiometria szerint az üzemanyag tökéletes elégéséhez szükséges lenne. Ezek a hullámok azonban olyan gyorsan terjednek, hogy szabadszemmel nem, csak lassított videófelveteleken láthatók. Ertl és munkatársai a CO és O<sub>2</sub> közötti Pt-katalizált reakciót vizsgálták. A fém felületén adszorbeált részecskékről nagyfelbontású felvételeket készítettek úgy, hogy az O atomok helyét sötét színnel, a CO molekulákét pedig világosabb színnel jelölték. Azt tapasztalták, hogy a sötét és világos részek spirális alakban váltják egymást [Scott, 1998].

### 1.3.1. A kémiai hullámok elmélete

Ebben a fejezetben a BZ-közegben képződő kémiai hullámok kialakulását és tulajdonságait leíró és értelmező elméletet foglalom össze. A hullámok az Oregonátor-modellből levezetett kétváltozós, diffúzióval bővített Tyson–Fife-modellt [Tyson, 1980] alkalmazva vizsgálhatók:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 u + f(u, v) \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \varepsilon \delta \nabla^2 v + g(u, v) \quad (1.8)$$

ahol  $u$  a brómosav,  $v$  pedig a katalizátor oxidált formájának dimenziómentes koncentrációja,  $\nabla^2$  az ún. Laplace-operátor (egy, kettő vagy három dimenzióban), és  $\delta = D_v/D_u$  az  $v$  és  $u$  komponensek diffúziós együtthatóinak hányadosa. Az  $f(u,v)$  és  $g(u,v)$  függvények a rendszer nemlineáris dinamikáját írják le az (1.6) egyenleteknek megfelelően. ( $u = x$  és  $v = z$ ; a jelölés megváltoztatásával arra utalok, hogy a katalizátor ebben az esetben ferroin (tris-(1,10-o-fenantrolin)-ferrát(2+)), míg a bevezetőben a cériumion-katalizálta rendszert mutattam be.) A hullám az  $u$  részecske diffúzója által halad, sebességét és irányát pedig a  $v$  szabályzó részecskének a front elején lévő mennyisége szabja meg.

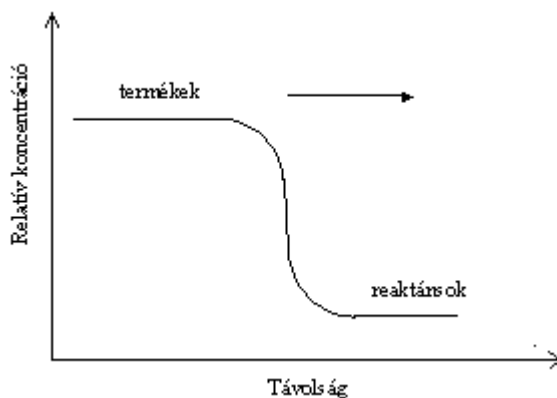
### 1.3.2. A hullámok típusai a BZ-rendszerben

#### 1.3.2.1. Pseudohullámok

A reakció-diffúzió hullámokat meg kell különböztetnünk a *pseudohullámoktól* [Kopell; Reusser; Beck, 1971, 1972], amelyek valamilyen tulajdonság térbeli gradienseből erednek. Például, a kénsavkoncentráció gradiense a reakciózóna mentén az egyes térfogatelemekben fázisban eltolt oszcillációkat hoz létre, ami egy terjedő hullám illúzióját kelti. Ezek a pseudohullámok könnyen megkülönböztethetők a reakció-diffúzió hullámoktól [Winfrey, 1974], mivel ezek a frontok szélesek és nagyobb a sebességük is, valamint a reakció-diffúzió hullámok megállíthatók az útjukba helyezett műanyag akadály segítségével, a pseudohullámok viszont „látszólag” áthaladnak rajta [Póta, 1982].

#### 1.3.2.2. Egydimenziós hullámok

A kémiai hullám legegyszerűbb formája a mozgó *front*, amely elválasztja a hullám előtt lévő, reaktánsokat tartalmazó oldatrészt a termékektől, amelyek a hullám mögött képződnek (1.3.2.2. ábra). Az autokatalizátor előre irányuló diffúziója idézi elő a hullám terjedését. E részecskének éles koncentrációgradiense alakul ki azáltal, hogy a frontban autokatalitikusan képződik, míg a front előtt csak kis mennyiségben fordul elő. Tehát a hullámnak van egy frontja (eleje) és egy 'háta' (vége). A BZ-reakcióban a front elhaladása után a közeg csaknem teljesen visszatér eredeti állapotába. Ismételt gerjesztések pedig hullámsorozathoz vezetnek, amit a következő fejezetben mutatok be.

**1.3.2.2. ábra**

Egy front koncentrációprofilja. A hullám balról jobbra terjed, miközben a reaktánsokból termékek képződnek.

### 1.3.2.3. Kétdimenziós hullámok

A ferroin-katalizálta BZ-elegy vékony rétegében kémiai hullámok könnyen gerjeszthetők különböző módszerekkel, pl. egy ezüstdrót segítségével, egy csepp sav hozzáadásával, vagy az általunk felfedezett módon, lézer segítségével. Erről az új módszerről számolok be a 3. fejezetben. Ezeket a hullámokat kétdimenziósnek tekinthetjük, mivel a kör alakú oxidációs frontok sugár irányban terjednek. Ismételt gerjesztések egy hullámsorozathoz vezetnek, amelyben koncentrikus kék és piros gyűrűk váltakoznak, *céltábla alakzatot* formálva. Megfelelő koncentrációtartományt választva képződhetnek spontán hullámforrások is, amelyek saját, belső periódusidejükkel bocsátanak ki hullámokat. A képződött hullámoknak állandó hullámhosszuk és sebességük van. Mivel az ütköző hullámok kioltják egymást, ezért bizonyos idő eltelte után csak a legnagyobb frekvenciájú hullámforrásból származó hullám lesz jelen a reakcióedényben. A látszólag spontán képződő hullámok általában porszemek, vagy egyéb szennyeződések jelenlétére utalnak. Előfordulhatnak az oldatban spontán koncentrációfluktuációk is, melynek hatására lokálisan megváltozik az oldat gerjeszthetősége.

Egy hullámfrontot „eltörve”, például finoman ráfújva egy kapillárison keresztül, a képződő két hullámvégből egy-egy *spirális hullám* alakul ki, amelyek ellentétes irányba forognak [Winfrey, 1972]. A spirális hullámok témakörében számos kísérleti, numerikus és elméleti vizsgálatot folytattak [Tyson, 1988; Davidov], különösen Winfree azon felismerése óta [Winfrey, 1987], hogy a BZ–

rendszerben, mint gerjeszthető közegben kialakuló kémiai hullámok dinamikája nagyon hasonlít a szívizmokon szabályosan vagy szabálytalanul átvonuló elektromos ingerületek dinamikájához. Úgy gondolják, hogy az elektromos hullámok szerkezetében bekövetkező változások jelezhetik az aritmiás roham kezdetét, valamint azt remélik, hogy a hullámok viselkedését jobban megismerve később megszüntethetők lesznek, illetve megakadályozható lesz kialakulásuk.

#### 1.3.2.4. Háromdimenziós hullámok

Ha több spirálhullámot képzelünk el egymás fölé helyezve, akkor egy tekereshullám alakzatot kapunk. A spirálmagok együttese egy csövet vagy egy vezetőszálat alkot a tekereshullám belsejében. Ezek a legegyszerűbb formák, de kialakulhatnak igen összetett alakzatok is, annak megfelelően, hogy a vezetőszáll hurkot alkot vagy megcsavarodik, vagy akár csomóvá tekeredik [Winfree, 1987]. Annak ellenére, hogy a különféle háromdimenziós hullámok létezése élénk elméleti érdeklődést váltott ki [Winfree, 1983, 1984], a kísérleti nehézségek miatt ezekről viszonylag kevés adat áll rendelkezésünkre.

#### 1.3.3. Hullámsebesség, diszperziós összefüggés

A legegyszerűbb autokatalitikus reakció esetén, melynek sémája:



a homogén közegben haladó síkhullám sebessége:

$$c_0 = 2\sqrt{Dka_0} \quad (1.10)$$

ahol  $D$  a közegre jellemző „átlagos” diffúziós együttható,  $k$  az autokatalitikus reakció sebességi együtthatója,  $a_0$  pedig a reaktáns kezdeti koncentrációja [Luther; Fisher; Kolmogorov].

A ferroint tartalmazó BZ-rendszerben kialakuló körhullámok sebességére először Field és Noyes [Field, 1974 (b)] vezetett le egy analitikus formulát. Egyszerűsítések után a következő egyenletet kapták:

$$c = 2\sqrt{Dk_3[\text{BrO}_3^-]_0[\text{H}_2\text{SO}_4]_0} \quad (1.11)$$

ahol  $k_3$  az Oregonátor-modell (O3) lépésének, a brómossav autokatalitikus szaporodásának sebességi együtthatója. A képlet azon hullámok sebességét adja meg, amelyek előtt nyugalmi állapotú, redukált közeg van. A hullámsorozatok esetében azonban a második, harmadik, stb. hullám előtt a közeg még nem teljesen regenerálódott. A nagy inhibítorkoncentráció miatt a hullám lassabban tud terjedni, tehát sebessége függ a hullámok indításának frekvenciájától. Ezt nevezzük

diszperziós összefüggésnek, amit a 2. fejezetben részletesen tárgyalok. Kísérleti és numerikus vizsgálatokkal igazolom, hogy a Belouszov–Zsabotyinszkij közegben képződő spirális hullámokra levezetett univerzális diszperziós törvény érvényes a körhullámokra, a csirkeretinában képződő nyomáshullámokra [Brand] és a salétromsavba merített vasdróton terjedő korróziós hullámokra is [Nassar; Valfells]. Megmutatom, hogy az összefüggésre nincs hatással a hőmérséklet változtatása sem.

#### 1.4. Mintázatképződés áramló kémiai rendszerekben

Az 1960-as évektől kezdve feltételezték, hogy kémiai mintázatok képződhetnek áramlás indukálta instabilitás hatására is [Chandraskhar]. Az áramló kémiai rendszerekben kialakuló térbeli jelenségeket három nagy csoportra lehet osztani:

1. Áramlási sebesség gradiense által okozott instabilitás (Velocity Field Gradient Instability, VFGI).
2. Eltérő áramlás okozta instabilitás (Differential Flow Instability, DIFI).
  - Eltérő áramlás okozta kémiai instabilitás, (Differential Flow-Induced Chemical Instability, DIFICI)
  - Eltérő áramlás okozta rezonancia instabilitás, (Differential Flow-Induced Resonance Instability, DIFIRI)
3. Oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (Flow Distributed Oscillation, FDO).

A DIFI hajtóereje a részecskék áramlási sebességének eltérése: a részecskék egymáshoz viszonyított elmozdulása a rendszert (mechanikailag, elektromosan, kémiaiilag) destabilizálhatja. Hidrodinamikai rendszerben a legegyszerűbb példa talán a Kelvin-Helmholtz-instabilitás [Chandraskhar].

Tételezzünk fel egy olyan rendszert, amelyben legalább két egymással kölcsönható részecske van. Kössük ki, hogy ezek a részecskék állandó, de egymástól eltérő sebességgel mozognak. Bizonyított [Kapral], hogy az ilyen rendszerek dinamikája drámaian megváltozik a kölcsönható részecskék eltérő sebességei miatt: vándorló kémiai hullámok jelenhetnek meg. Ez a jelenség figyelhető meg olyan heterogén rendszerekben, amelyekben az egyik részecske áramlik, a másik viszont helyhez kötött. Ugyanez tapasztalható elektrokémiai rendszerek és plazmák külső terében, emittált koherens fény esetén, vagy biológiai, biokémiai és ökológiai rendszerekben is.

Az áramló rendszerekben megfigyelhető DIFICI- és FDO-jelenségekkel kapcsolatos kísérleteink és modellszámításaink eredményeit – a fogalmak részletes magyarázatával kiegészítve – az értekezés 4. és 5. fejezetében mutatom be.

## 2. Univerzális diszperziós törvény

### 2.1. Bevezetés

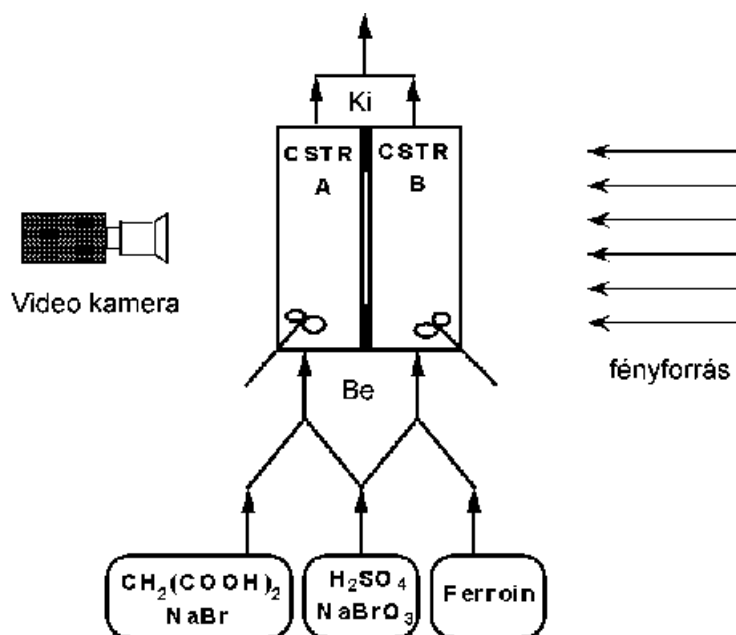
Gerjeszthető közegben, mint amilyen a BZ-rendszer, a hullámok terjedési sebessége függ a sorozatos gerjesztések periódusidejétől. Ezt az összefüggést *diszperziós törvénynek* nevezzük. Belmonte és Flesselles [Belmonte, 1996] a BZ-rendszerben képződő spirális hullámok viselkedését széles koncentráció-tartományban vizsgálták. Azt találták, hogy a hullámok terjedési sebessége telítési görbe szerint változik a spirál periódusidejének függvényében. A spirál mozgására jellemző dimenziómentes mennyiségeket bevezetve megmutatták, hogy a BZ-közeg összetételétől függetlenül minden kísérleti pont *egyetlen* görbére esik. Flesselles, Belmonte és Gáspár [Flesselles, 1998] később igazolták, hogy ez a görbe egy univerzális, dimenziómentes egyenlettel írható le.

A spirális hullámok univerzális diszperziós törvényének létezése arra utalt, hogy a körhullámok mozgástörvénye ugyancsak megadható egyetlen dimenziómentes egyenlet segítségével. Munkám során ezt a feltételezést próbáltam igazolni kísérletekkel és modellszámításokkal, majd megvizsgáltam a diszperziós törvény hőmérsékletfüggését. Az összefüggés univerzalitását igyekeztem bizonyítani azzal, hogy egyéb gerjeszthető rendszerekben is megvizsgáltam annak érvényességét. A következő részben összefoglalom a közvetlen irodalmi előzményeket, ismertetem az univerzális diszperziós törvényt, majd bemutatom a kísérleti berendezéseket és eljárásokat. Végül összefoglalom az eredményeket.

### 2.2. Irodalmi előzmények

#### 2.2.1. Kiválasztási szabály

A közvetlen irodalmi előzmény Belmonte és Flesselles 1997-ben megjelent cikke volt [Belmonte, 1997]. A szerzők a következő kísérletet végezték el: két folytonosan kevert áramlásos tankreaktort (CSTR) egy vékony, porózus üveglemezzel választottak el egymástól (2.2.1.1. ábra). Az egyik CSTR malonsavat, nátrium-bromátot, kénsavat és nátrium-bromidot (A), a másik pedig feroint (katalizátor), kénsavat és nátrium-bromátot (B) tartalmazott. Mivel a BZ-elegy csak a vékony üveglemezben képződik, így csak itt jöhetnek létre kémiai hullámok. Ezekről videokamerával felvételeket készítettek különböző malonsav-, nátrium-bromát- és kénsavkoncentrációknál, és vizsgálták a képződő spirálok dinamikáját.

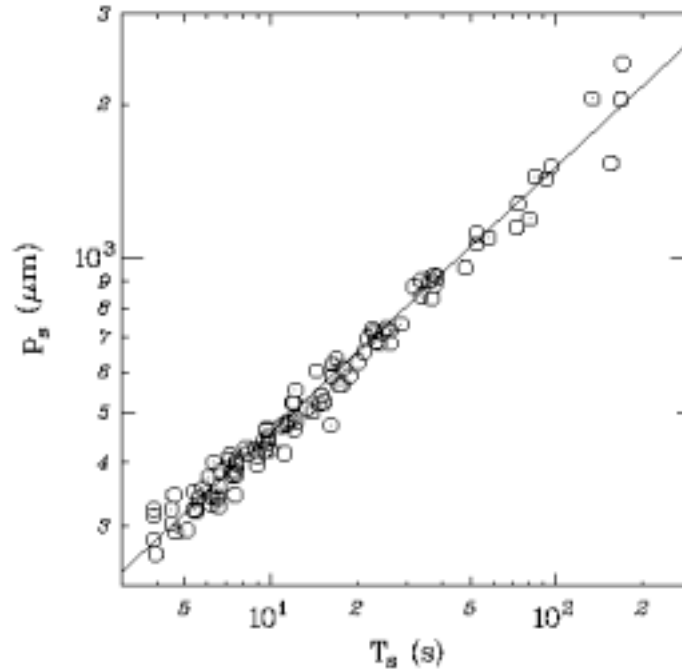


2.2.1.1. ábra

A spirális hullámok vizsgálatára alkalmazott berendezés vázlatos rajza.  
A hullámok a két CSTR közötti vékony üveglemezben képződnek [Belmonte, 1997].

Ahhoz azonban, hogy a diszperziós törvényt vizsgálni tudják, meg kellett változtatniuk a hullámok sebességét. Erre a célra a BZ-rendszer fényérzékenységét használták ki [Gáspár, 1983]. Lézerrel megvilágítva a spirál magját, a fény intenzitásának növelésével a spirálhullámok közötti távolság nő és a spirál lassabban forog. Így tudtak előállítani különböző sebességgel forgó spirálokat, majd mérték a spirálhullámok terjedési sebességét. A kísérletileg meghatározott sebességértékek telítési görbe szerint változnak a periódusidő függvényében. A telítési érték  $c_\infty$ , amely végeredményben egy magányos hullám terjedési sebessége. Létezik egy minimális  $c_s$  sebesség is, amelynél lassabban spirálhullám nem tud terjedni, és ehhez tartozik egy minimális  $T_s$  periódusidő. Ezek az adatok a spontán képződő spirálokra jellemzők. Megmérték a spontán képződő spirálhullámok közötti  $p_s$  távolságot is (hullámhossz). Mind a négy jellemző adat értéke változik a BZ-közeg összetételének módosításával. A  $p_s$  és  $T_s$  értékek között a következő összefüggést találták (2.2.1.2. ábra):

$$\lg p_s = \lg A + B \lg T_s. \quad (2.1)$$



**2.2.1.2. ábra**

A spontán képződő spirális hullámok  $p_s$  és  $T_s$  értékeinek log-log ábrázolása [Belmonte, 1997].

Mivel  $B = 0,53 \pm 0,04$ -nek adódott, a BZ–spirálokra jó közelítéssel igaz, hogy  $p_s \approx AT_s^{1/2}$ . Ezt nevezték el kiválasztási szabálynak [Belmonte, 1997].

## 2.2.2. Diszperziós törvény

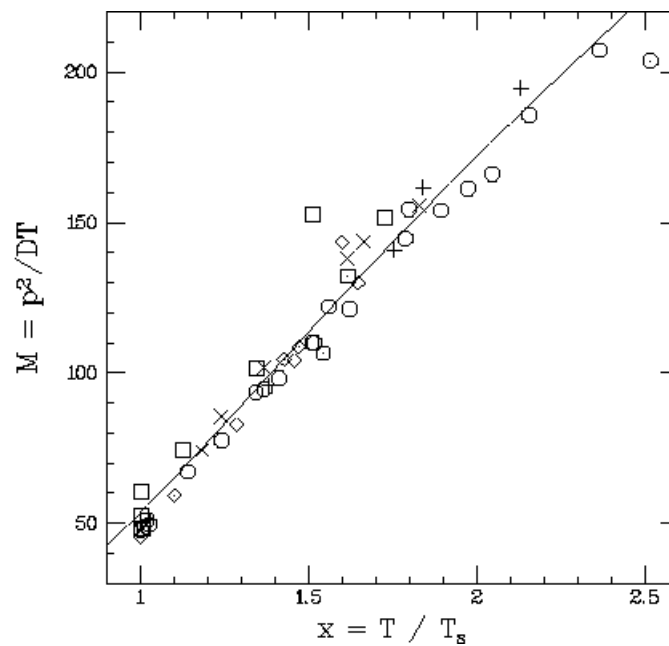
A kiválasztási szabályból következik, hogy  $p_s^2/T_s$  értéke az összetételtől függetlenül állandó. Mivel ez egy diffúziós együttható jellegű mennyiség, a spirálhullám jellemzésére bevezethetünk egy dimenziómentes mennyiséget, az ún. hullám-diffúziós számot:  $M = p^2/DT$ , melynek minimális értékét a kiválasztási szabály adja meg. Az  $M$  nem más, mint a kémiai hullámok ún. belső-diffúziós együtthatójának ( $p^2/T$ ) viszonya a nyugalomban lévő BZ–közegre jellemző  $D$  diffúziós együtthatóhoz képest, s így értéke azt fejezi ki, hogy az egyszerű

diffúzióval összehasonlítva milyen mértékben erősödik fel az anyagtranszport a kémiai hullám terjedésének hatására. A periódusidő helyett is bevezethetünk egy dimenziómentes mennyiséget,  $x = T/T_s$ , amely egy adott spirál periódusidejének viszonya az ugyanabban a közegben spontán képződő spirál periódusidejéhez.

A kísérleti adatokból származtatott dimenziómentes értékek a közeg összetételétől függetlenül közel egy egyenesre esnek (2.2.2. ábra):

$$M = \beta x - \alpha, \quad (2.2)$$

ahol  $\hat{\alpha} = 125,2$  és  $\hat{\beta} = 77,6$  [Belmonte, 1996]. Az ábrán a különböző jelek a BZ-elegy különböző összetétele esetén meghatározott értékeket jelölik.

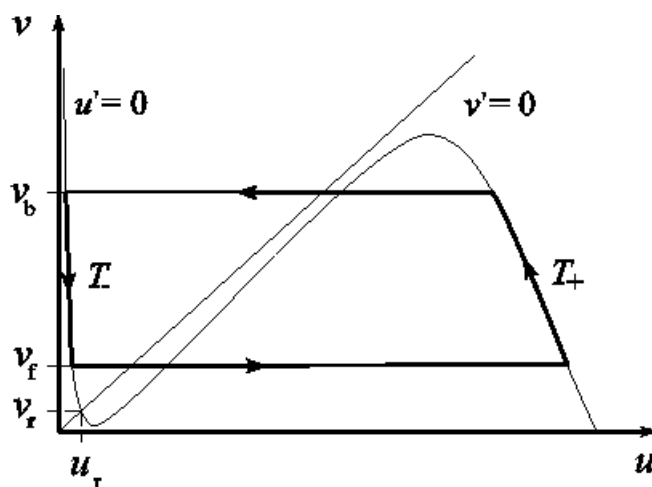


**2.2.2. ábra**

Spirális hullámokra meghatározott  $M$  értékek ábrázolása  $x$  függvényében [Belmonte, 1996].

### 2.2.3. Univerzális diszperziós törvény

A kétdimenziós BZ-közegben képződő kémiai hullámokra érvényes diszperziós törvényt a BZ-reakció Tyson–Fife-modellje [Tyson, 1974] (lásd 1. fejezet) alapján vezették le [Flesselles, 1998].



2.2.3. ábra

A (1.7)-(1.8) egyenletek alapján számított fázissík.

A 2.2.3. ábrán a vékony vonalak az 1. fejezetben részletesen bemutatott ún. nullgörbéket jelölik, ahol  $u' = v' = 0$  (a diffúziós tagot nem vesszük figyelembe). A rendszer a két nullgörbe metszéspontjában nyugalomban van. Egy bizonyos küszöbértéknél nagyobb perturbáció hatására a rendszer átlendül az  $u$  nullgörbe középső részén, és ez egy reakciófrontot indít el. A front elején a rendszer a nyugalmi állapotból gerjesztett állapotba kerül, a katalizátor oxidálódik ("felugrás"). A front hátsó részén a rendszer visszatér a nyugalmi állapotba, a katalizátor redukálódik ("leugrás"). Valójában tehát két hullám létezik: egy oxidációs és az azt követő redukációs hullám. A vastag vonallal jelölt pályavonal azt mutatja, hogy miként változik  $u$  és  $v$  értéke miközben egy kémiai hullám áthalad a tér egy adott pontján.

Tyson és Keener [Tyson, 1988] rámutatott, hogy a hullám terjedésének iránya és  $c$  sebessége a front előtti  $v$  koncentrációtól függ, mégpedig úgy, hogy  $c(v)$  csökken a  $v$  függvényében. Tehát, a ferriinkoncentráció növekedésének hatására a hullám lelassul. Periodikus perturbáció következtében az egymást követő oxidációs és redukációs hullámokban  $v_f$  és  $v_b$  értéke állandósul úgy, hogy a két hullám azonos

sebességgel terjed:  $c(v_f) = |c(v_b)|$  ( $v_f$  a ferriinkoncentráció az oxidációs hullámfront előtt,  $v_b$  pedig a redukciós hullámfront előtt). Ekképpen a mintázat szigorúan periodikussá válik. Egy hullámsorozat  $T$  periódusideje a "felugrás" és "leugrás" időtartamának összege:  $T = T_+ + T_-$ . A modellből a periódusidőre a következő összefüggés adódik:

$$T \approx -\tau \ln \frac{v_f}{v_b}, \quad (2.3)$$

ahol  $\tau$  egy ún. kémiai időskála. Feltételezzük, hogy  $v_f$  és  $v_b$  közel vannak  $v_*$ -hoz (ami a  $c = 0$  sebességhez tartozó ferriinkoncentráció), úgy, hogy  $v_f < v_* < v_b$ . A hullámsebesség  $v$ -től való függését pedig egyszerű lineáris összefüggéssel írjuk le:

$$c(v) = \alpha(v - v_*). \quad (2.4)$$

Az (2.3)–(2.4) egyenleteket felhasználva adódik a kémiai hullámok diszperziós törvénye:

$$c(T) = c_\infty \tanh(T/T_*). \quad (2.5)$$

A (2.5) egyenletben két állandó szerepel:  $c_\infty$ , egy magányos hullám sebessége, és  $T_* = 2\tau$ , a reakció mechanizmusából következő, s így a közeg összetételétől függő periódusidő. Az irodalomban közölt kísérleti sebesség–periódusidő görbék elemzése [Flesselles, 1998] arra utalt, hogy  $T_* \approx T_s$ . Alkalmazva az  $M$  hullám-diffúziós számra és az  $x$  redukált periódusidőre bevezetett összefüggéseket, a (2.5) egyenletből a következő dimenziómentes egyenletet kapjuk:

$$M = \beta x \tanh^2 x, \quad \text{ahol } \beta = c_\infty^2 T_s / D \quad (2.6)$$

A (2.6) egyenlet a közeg összetételétől függetlenül minden BZ–hullámra teljesül, ezért univerzális diszperziós törvénynek nevezték el [Flesselles, 1998].

### 2.3. Célkitűzés

A fejezet további részeiben bemutatom az univerzális diszperziós törvény érvényességének vizsgálatát a BZ–közegben képződő körhullámok esetén. Kétféle kísérletet végeztem:

- *Nyitott membránreaktorban*: a kísérlet során a batoferroin katalizátort egy poliszulfon membránon rögzítettem. Ez a membrán érintkezik a katalizátort nem tartalmazó BZ–eleggyel úgy, hogy a reagensek csak diffúzióval tudnak eljutni egymáshoz.

- *Oldatokban*: ezekben a kísérletekben a kémiai hullámok terjedését oldatfázisban vizsgáltam. Az oldat ebben az esetben a katalizátort is tartalmazó

BZ-elegyet jelenti. Oldatfázisban vizsgáltam a diszperziós összefüggés hőmérsékletfüggését is három hőmérsékleten.

Modellszámításokkal szimuláltam a membránkísérleteket a Barkley-modell alapján a gerjeszthetőséget befolyásoló paramétereket változtatva.

Irodalmi adatok felhasználásával vizsgáltam az összefüggés érvényességét más rendszerekben mért diszperziós adatok alapján is.

## 2.4. Kísérleti körülmények

### 2.4.1. Felhasznált anyagok

	móltömeg (g/mol)	gyártó
Malonsav (szintézis célra)	104,06	REANAL
Nátrium-bromát <i>purum p.a.</i>	150,90	FLUKA
Nátrium-bromid <i>a.t.</i>	102,90	REANAL
Ammónium-szulfát (99%)	132,14	REANAL
4,7-difenil-1,10-fenantrolin (batofenantrolin)	332,41	ALDRICH
1,10-Fenantrolin 1-hidrát <i>a.r.</i>	198,23	REANAL
Kénsav 96%	98,08	SPECTRUM 3D
Ecetsav 99-100%	60,50	REANAL
Vas(II)-ammónium-szulfát 6-hidrát <i>a.lt.</i>	392,15	CHEMOLAB
N,N'-metilénbisz(akrilamid) (99%)	154,17	ALDRICH
Akrlamid <i>purum</i>	71,08	REANAL
Ammónium-peroxi-diszulfát (98%)	228,20	ALDRICH
Trietanol-amin <i>a.t.</i>	149,19	REANAL

A membrán adatai:

	Pórusméret	átmérő	gyártó
Poliszulfon PU	0,45µm	47 mm	MACHEREY-NAGEL

### 2.4.2. A membrán előkészítése

#### 2.4.2.1. A katalizátor rögzítése a membránon

A membrán előkészítése során a Lázár és munkatársai által kidolgozott receptet használtam [Lázár]. A batoferroin a 4,7-difenil-1,10-fenantrolin (batofenantrolin) ligandumnak vas(2+)-ionokkal 3:1 arányban képződő komplexe, a ferroinhoz hasonló tulajdonságú, de vízben rosszul oldódó katalizátor.

A katalizátornak a membrán felületén való rögzítéséhez két oldatot használtam:

1. 50 mg batofenantrolin  $5\text{ cm}^3$  jégecetben oldva,
2.  $0,002\text{ mol dm}^{-3}$  vas(II)-ammónium-szulfát  $0,2\text{ mol dm}^{-3}$  kénsavban oldva.

A száraz poliszulfon membránt megmerítettem az 1. oldatban, majd kb. 2 percre a 2. oldatba helyeztem. A membránt folyamatosan mozgattam az oldatban a katalizátor egyenletes megkötődése érdekében. Az így elkészített membránokat desztillált vízzel átmostam. A kész membránok desztillált víz alatt hónapokig tárolhatók voltak anélkül, hogy aktivitásukat elveszítették volna.

#### 2.4.2.2. *A gélezés technikája*

A rögzített katalizátort tartalmazó membránokat poliakrilamid géllal vontam be nagyon vékony rétegben. A gélezéshez négyféle oldatot használtam:

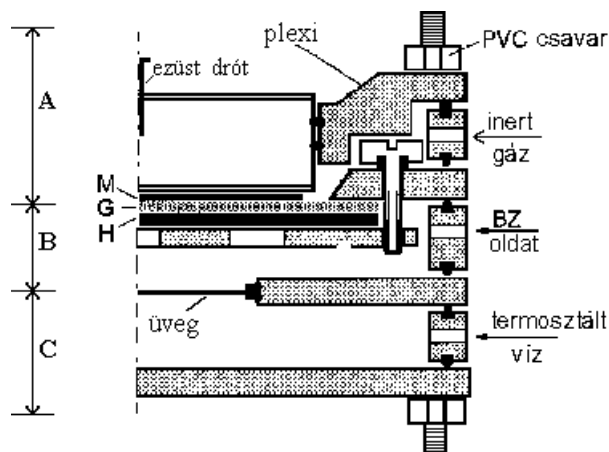
- a) 0,8 % trietanol-amin, 0,8 % N,N'-metilénbisz(akrilamid) és 16 % akrilamid vízben,
- b) 20 % ammónium-peroxi-diszulfát vízben,
- c) 1,6 % N,N'-metilénbisz(akrilamid) és 32% akrilamid vízben, és
- d) A b) és a c) oldatok 1:1 arányú, frissen készített elegye.

A membránt az a) oldatba helyeztem, majd vákuumszivattyú segítségével eltávolítottam a pórusokban lévő levegőbuborékokat. Az a) oldat egy kis részletét egy üveglemezre csepegtettem, ebbe helyeztem a membránt, amelyre 5-6 csepp d) oldatot csepegtettem a polimerizáció iniciálása céljából. Azután gyorsan a membránra tettem egy vastag üveglemezt, melyet súllyal lenyomtam azért, hogy egyenletes, vékony gélréteget kapjak. 10 perc múlva az üveglemezeket szétválasztottam. A kész, körülbelül  $200\text{ }\mu\text{m}$  vastagságú gélezett membránok is sokáig eltarthatók voltak desztillált vízben. Ugyanezt a módszert alkalmaztam a szűrőpapír (lásd később) gélezésénél is.

#### 2.4.3. A reaktorok összeállítása

##### 2.4.3.1. *Nyitott membránreaktor*

Ahhoz, hogy a membrán felületén szabályos körként terjedő kémiai hullámokat tudjunk létrehozni szükség volt egy speciális reaktorra. Az általam használt nyitott membránreaktor a Budapesti Műszaki Egyetemen fejlesztették ki [Lázár]. A reaktor keresztmetszeti rajza a 2.4.3.1.1. ábrán látható.

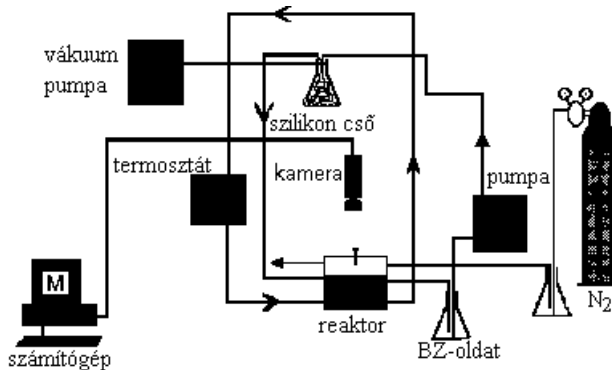


2.4.3.1.1. ábra

A membránreaktor keresztmetszeti rajza.

A reaktor három fő részből áll. Az A rész lehetővé teszi, hogy inert gázt vezessünk be a katalizátort tartalmazó, gélezett membrán (M) fölé. Ennek célja az, hogy az oxigén inhibíciós hatását [Taylor, 1998] kiküszöböljük. A B részen jut be, illetve áramlik át a BZ-oldat a reaktoron. Az A és B részeket egy gélezett szűrőpapírral (G) választjuk el egymástól. Ez megakadályozza az oldat beáramlását a B részből az A-ba, de megengedi a komponensek diffúzióját. A membránt erre a gélezett szűrőpapírra helyeztük, amely egy polipropilén hálón fekszik (H). A reaktor C része a BZ-elegy termosztálását teszi lehetővé. Az A részben, a legfelső plexi lemez közepébe egy rugóval mozgatható ezüstdrótot szereltünk. Ennek segítségével lehet a kémiai hullámokat gerjeszteni.

A kísérleti rendszer rajza a 2.4.3.1.2. ábrán látható.



2.4.3.1.2. ábra

A kísérleti rendszer sematikus ábrázolása.

Az egyes berendezések feladata egyértelműen kiderül az ábrából. Az egyetlen speciális egység (a reaktoron kívül) az a vákuumozott edény, amely egy 6 méter hosszú szilikoncsövet tartalmaz. A szilikoncsőnek nagy a CO<sub>2</sub> átteresztőképessége, így, ha a BZ-oldatot folyamatosan áramoltatjuk benne, a reakcióban képződő CO<sub>2</sub> egy vákuumpumpa segítségével eltávolítható. Ezzel a módszerrel megakadályozható, hogy a reaktorba buborékok jussanak. Ahhoz, hogy a BZ-reagensek megfelelően átjárják a membránt, a mérés megkezdése előtt kb. 1 óráig cirkuláltatni kell a BZ-oldatot a reaktorban. A pumpálási sebesség ~2,8 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> volt.

#### 2.4.3.2. Nemkevert kádreaktor

A nemkevert kádreaktort a membránreaktor módosításával hoztuk létre, s ennek is három fő része van. A két berendezés A és C része megegyezik, csak a középső B rész más. Itt a katalizátort is tartalmazó BZ-oldat egy petricsészében van. Mivel az oldatot nem áramoltatjuk, a kísérleti rendszerből kimarad a pumpát és a szilikoncsövet tartalmazó ciklus. Ezek kivételével a két rendszer azonos.

A diszperziós törvény hőmérsékletfüggését is ebben a reaktorban vizsgáltam három különböző hőmérsékleten (20, 25 és 30 °C).

#### 2.4.4. A BZ-elegyek készítése

##### 2.4.4.1. Membránkísérletek

Az oldatot egy jódszámlombikban készítettem. 4,16 g malonsavat és 6,04 g nátrium-bromátot feloldottam 110 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, hozzáadtam 20 cm<sup>3</sup> 5 mol dm<sup>-3</sup> kénsavat és 3,14 g nátrium-bromidot, jól összekevertem, és a lombikot gyorsan bedugaszoltam. Mialatt a bróm sárga színe eltűnt az oldatból, 16 g ammónium-szulfátot feloldottam 58 cm<sup>3</sup> vízben, és ezt hozzáadtam az elszíntelenedett oldathoz. Az így kapott elegy kb. egy napig volt használható. A kísérletek során a bromátion koncentrációját változtattam, ennek megfelelően a bemért nátrium-bromát mennyisége is változott.

##### 2.4.4.2. Oldatkísérletek

Törzsoldatokat készítettem, amelyeken minden kísérlet megkezdése előtt 5 percig nitrogént buborékolttam át. A BZ-elegyek kb. 1,5 óráig voltak használhatók, ezért minden mérés előtt újat kellett készíteni 2 cm<sup>3</sup> 0,2 mol dm<sup>-3</sup> malonsav, 4 cm<sup>3</sup> 0,7 mol dm<sup>-3</sup> nátrium-bromát, 3 cm<sup>3</sup> 1 mol dm<sup>-3</sup> kénsav, 5 cm<sup>3</sup>

$3,6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> ferroin oldat és 6 cm<sup>3</sup> víz összekeverésével. A kapott 20 cm<sup>3</sup> oldaton 3 percig nitrogént buborékolattam át, majd 10 cm<sup>3</sup>-t kimértem belőle a reaktorban lévő petricsészébe, amely fölött N<sub>2</sub> atmoszférát hoztam létre. A petricsésze átmérője 9 cm, s így az oldat magassága minden mérés során 0,16 cm volt. A kísérletek során a bromátion és a kénsav koncentrációját változtattam.

#### 2.4.5. A kémiai hullámok gerjesztése

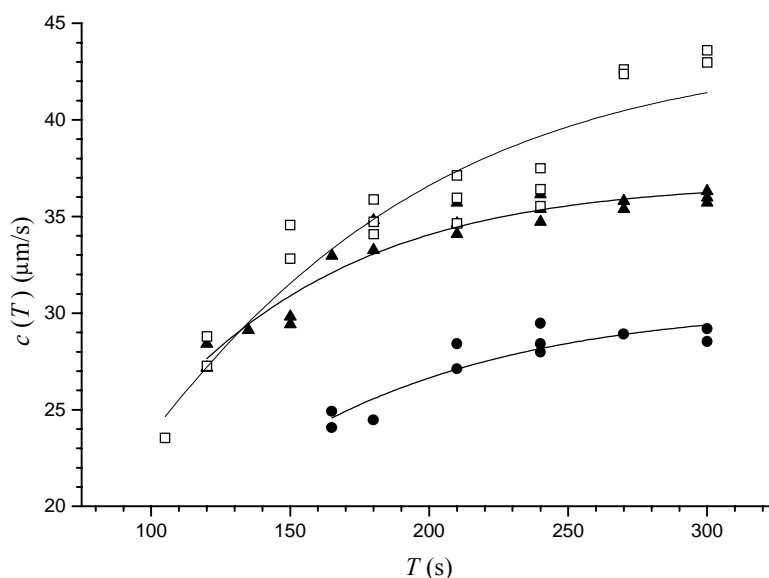
A kétféle kísérletnél a gerjesztés technikája azonos volt. Mindkettőnél egy vékony ezüstdrót segítségével – a periódusidőnek megfelelő időközönként – lecsökkentettem a BZ-rendszerben inhibítorként szereplő bromidion mennyiségét a drót kis környezetében, s így az itt kialakuló aktív állapot szabályos körként terjedő kémiai hullámot (kék színű oxidációs reakciófrontot) indított el. Különbség a drót formájában volt. A membránhoz sima felületűre csiszolt drótot érintettem, hogy a gélezés minél kevésbé sérüljön, az oldatba viszont hegyesre csiszolt végűt merítettem, hogy minél kisebb mértékben zavarjam meg az oldat felszínét.

### 2.5. Eredmények és értékelésük

#### 2.5.1. A membránkísérletek eredményei

A membránreaktorban háromféle bromátion-koncentrációnál vizsgáltam a különböző periódusidővel gerjesztett körhullámok dinamikáját. A többi reaktáns koncentrációja állandó volt ( $[MA] = 0,2$ ;  $[NaBr] = 0,26$ ;  $[(NH_4)_2SO_4] = 0,64$  és  $[H_2SO_4] = 0,5$  mol dm<sup>-3</sup>). A képződő körhullámok sebességét úgy állapítottam meg, hogy stopperrel mértem az 1 cm távolság megtételéhez szükséges időt. Általában legalább tíz hullámot kellett indítani ugyanazon periódusidővel ahhoz, hogy a terjedési sebesség állandósuljon. Az állandósult sebességértékeket a periódusidő függvényében a 2.5.1.1. ábra mutatja.

A kísérleti pontokhoz illesztett, folytonos vonallal jelölt görbéket a korábban ismertett diszperziós törvény (2.5) alapján számítottam. Az illesztésből adódó  $T_s$  értékek segítségével kiszámoltam a redukált periódusidő ( $x$ ) értékeket. Feltételezve, hogy a diffúziós együttható értéke  $D = 2 \times 10^3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , a kísérleti sebesség és periódusidő értékekből meghatároztam a hullám-diffúziós szám ( $M$ ) értékeket.

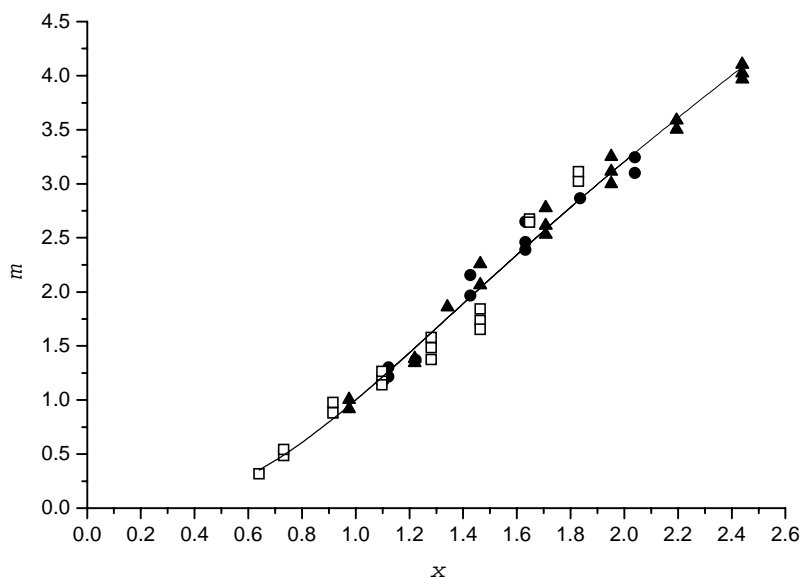

**2.5.1.1. ábra**

Membránkísérletek: körhullámok terjedési sebessége a periódusidő függvényében.  
 $[\text{BrO}_3^-] = 0,175$  (●),  $0,2$  (▲) és  $0,225$  (□)  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Az univerzális diszperziós törvényben szereplő  $\beta$  csak a közegre jellemző állandókat ( $c_\infty$ ,  $T_s$  és  $D$ ) tartalmaz, s így értéke közegenként változhat (2.5.1.2. ábra). A különböző kísérleti adatokat úgy tudjuk összehasonlítani, ha bevezetjük az ún. redukált hullám-diffúziós számot:  $m = M(x)/M(1)$ . Így az univerzális dimenziómentes egyenlet, amely minden kísérleti adatot egyetlen képletbe foglal össze, a következő lesz:

$$m = \frac{x \tanh^2(x)}{\tanh^2(1)} \quad (2.7)$$

Az eredményeket  $m$  vs.  $x$  formában ábrázolva a 2.5.1.2. ábra mutatja. A kísérleti pontokhoz illeszkedő, folytonos vonallal jelölt görbét a (2.7) összefüggés alapján számoltam. Az elméleti várakozásnak megfelelően a bromátion koncentrációjától függetlenül minden mérési adat – kis szórással – erre a görbére esik.



**2.5.1.2. ábra**

A membránkísérletek eredményeinek ábrázolása a (2.7) egyenlet alapján.  
 ( $\beta = 67,90$  (●),  $83,14$  (▲) és  $157,94$  (□))

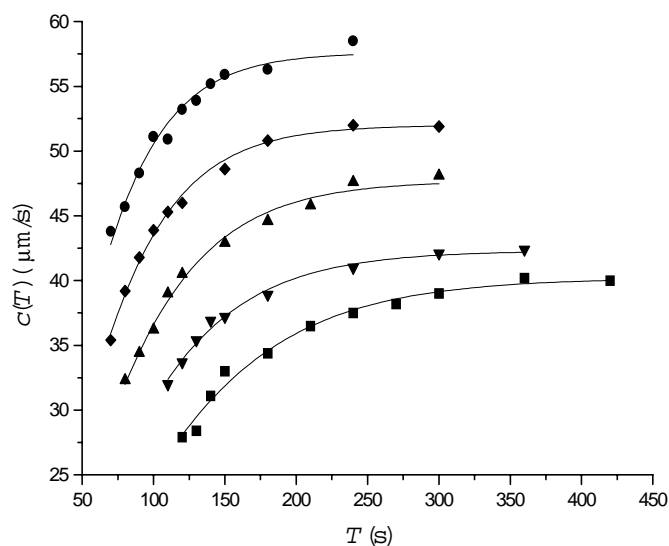
### 2.5.2. Az oldatfázisú kísérletek eredményei

Öt mérésorozatot végeztem, amelyekben a bromátion illetve a kénsav koncentrációját változtattam az 2.1. táblázatnak megfelelően.

[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol dm <sup>-3</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol dm <sup>-3</sup> )	$c_{\infty}$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	$T_s$ (s)	Jelölés
0,140	0,150	40,2	139	■
0,157	0,150	42,4	110	▼
0,140	0,199	47,7	98,6	▲
0,175	0,150	52,0	82,5	◆
0,140	0,225	57,9	75,0	●

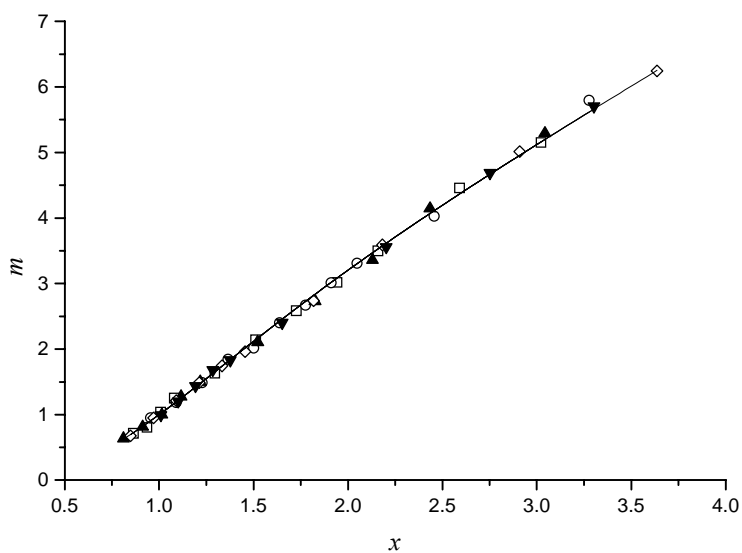
**2.1. táblázat**

A többi reaktáns koncentrációja állandó volt: [MA] = 0,02 és [ferroin] =  $9 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>. A mért terjedési sebesség értékeket a periódusidő függvényében ábrázolva (2.5.2.1. ábra) a membránreaktorban végzett kísérletekhez hasonló eredményeket kaptam.



**2.5.2.1. ábra**

A (2.5) egyenlet alapján illesztett görbék az oldatfázisú kísérletekben kapott pontokhoz. A jelöléseket lásd a 2.1. táblázatban.



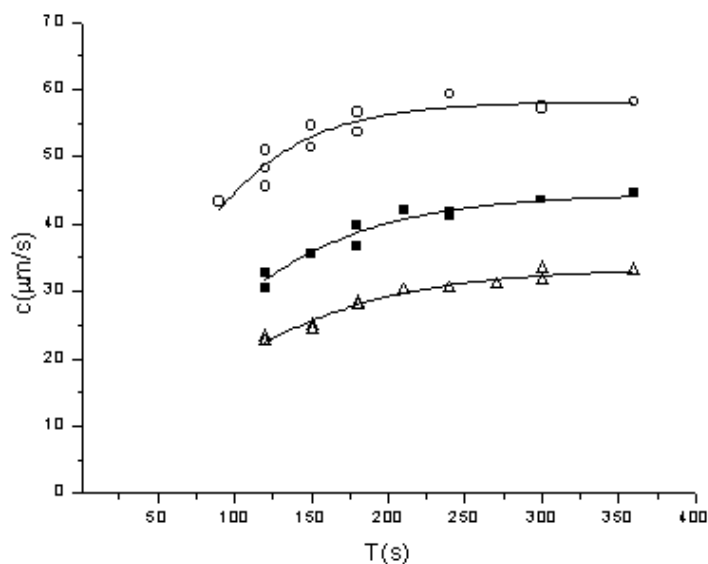
**2.5.2.2. ábra**

Az oldatkísérletek eredményeinek ábrázolása a (2.7) egyenlet alapján. A jelöléseket lásd a 2.1. táblázatban. A jobb láthatóság érdekében a teli szimbólumok helyett üresek is alkalmaztam.

Az oldatfázisú kísérleteknél mért terjedési sebesség és periódusidő, valamint az illesztéssel kapott  $T_s$  és  $c_\infty$  értékekből kiszámoltam az  $x$ ,  $M$  és  $m$  értékeket ( $D = 2 \times 10^3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), és ábrázoltam őket a 2.5.2.2. ábrának megfelelően. Az elmélet helyességét igazolva a kísérleti adatok itt is egyetlen görbére esnek, amely a (2.7) összefüggéssel számítható.

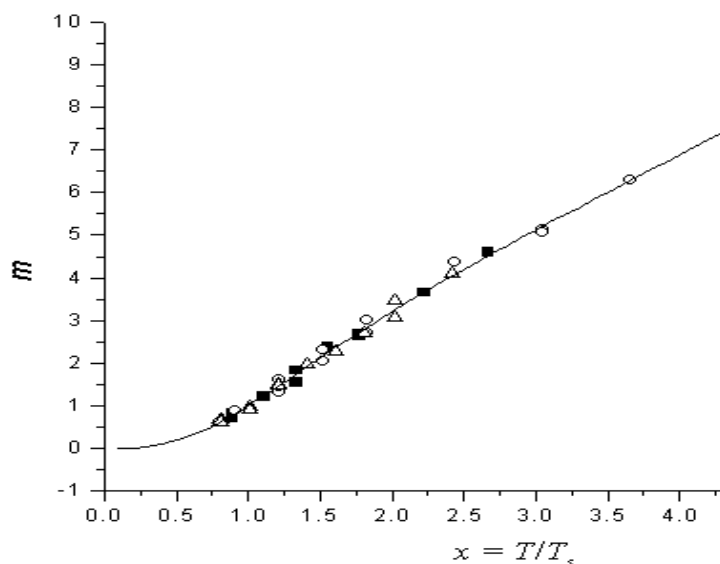
### 2.5.3. A hőmérsékletfüggés vizsgálata

A membránkísérlet hosszadalmas, nehezen kivitelezhető és rosszul reprodukálható volt, ezért oldatfázisban vizsgáltam a diszperziós összefüggés hőmérsékletfüggését három különböző hőmérsékleten (20, 25 és 30 °C). A bromátion-koncentráció  $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$  volt. A mért terjedési sebességeket a periódusidő függvényében ábrázolva (2.5.3.1. ábra) az eddigiekhez hasonló eredményeket kaptam. A  $T_s$  és  $c_\infty$  értékek felhasználásával kapott dimenziómentes  $x$  és  $m$  értékeket ábrázoltam (2.5.3.2. ábra), és a kísérleti adatok itt is egyetlen görbére esnek, amely a (2.7) összefüggéssel adható meg.



**2.5.3.1. ábra**

A hőmérséklet változtatásának hatása a diszperziós görbére  
(Δ : 20 °C, ■ : 25 °C, ○ : 30 °C).



2.5.3.2. ábra

A különböző hőmérsékleteken mért diszperziós görbékből származtatott dimenziómentes adatok ábrázolása a (2.7) egyenlet alapján.

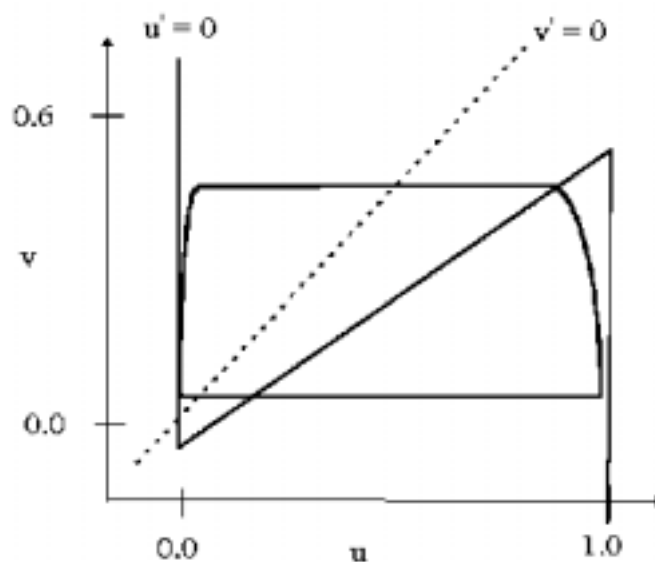
## 2.6. Modellszámítás

### 2.6.1. A modellszámítások elmélete

A modellszámításhoz a Barkley–modellt választottam:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= (1/\varepsilon) u (1 - u) [u - u_{th}(v)] + \nabla^2 u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u - v, \\ u_{th} &= (v + b) / a, \end{aligned} \quad (2.8)$$

amely előnyösen utánozza a batoferroin katalizátort tartalmazó membránon terjedő kémiai hullámok lényeges tulajdonságait [Gáspár, 1991]. A Tyson–Fife–modellhez [Tyson, 1974] hasonlóan  $u$  a brómossav,  $v$  pedig a batoferriin koncentrációját jelöli. Az egyenletekben szereplő  $a$ ,  $b$  és  $\varepsilon$  a rendszer lokális dinamikájára jellemző állandók. A Barkley–modell fázissíkja nagyon hasonlít a Tyson–Fife–modelléhez. Diffúziómentes, homogén rendszerben az  $u$  nullgörbe fűrészfog alakú, a  $v$  nullgörbe pedig lineáris. Ez látható a 2.6.1. ábrán.



**2.6.1. ábra**

A Barkley–modell alapján számítható fázissík [Gáspár, 1991].

A gerjeszthető rendszer nyugalmi állapota, a két nullgörbe metszéspontja, a fázissík origójában van. Ha a perturbáció nagyobb az  $u_{th}$  küszöbértéknél, akkor  $u$  és  $v$  értéke az ábrán látható zárt trajektória szerint változik. Ha a Barkley–modellt reakció–diffúzió rendszerre alkalmazzuk, akkor megfelelő nagyságú és periodikus perturbáció hatására hullámsorozat alakul ki. A Tyson–Fife– és a Barkley–modell tehát hasonló dinamikai viselkedést eredményez, ám az utóbbi számítástechnikai szempontból sokkal könnyebben használható.

### 2.6.2. A modellszámítás eredményei

A Barkley–modellel végzett számításokhoz egy Fortran programot használtam, amely a parciális differenciálegyenlet-rendszer integrálását az explicit Euler-módszer alapján végzi el [Gáspár, 1991]. Az ún. 9-pontos Laplace-formulát és fluxusmentes peremfeltételeket alkalmazva modelleztem a körhullámok inicializálását és terjedését. A modellszámításhoz szükséges paraméterek értékei a következők voltak:  $\delta = 10^{-4}$ ,  $\varepsilon = 0,02$  [Gáspár, 1991], míg az  $a$  és  $b$  paraméterek értékeit a 2.2. táblázatnak megfelelően változtattam. A tér és idő skálázására szolgáló adatok:  $L = 100$  (a négyzet alakú membrán szélessége), gridpontok száma:

201 × 201 és  $\Delta t = 0,02$  (lépésköz az időskálán). A periódusidőnek megfelelő időközönként szimulálva a hullámok gerjesztését, és a számítás során alkalmasan kiírva a  $v$  és  $u$  értékeket, meghatároztuk a hullámok sebességét és hullámhosszát.

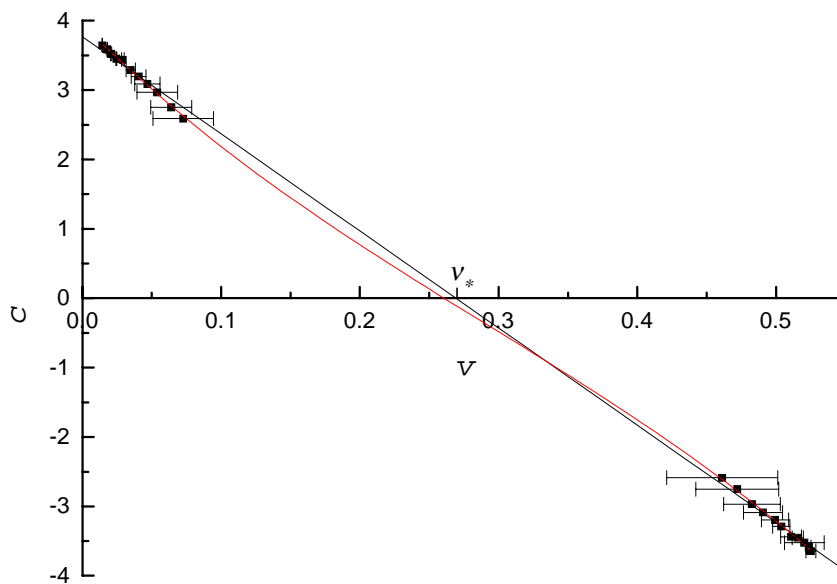
Öt sorozatot számoltam úgy, hogy a Barkley–modellben szereplő  $a$  és  $b$  paramétereket változtattam a 2.2. táblázatnak megfelelően. Mivel ez a két állandó a (2.8) egyenletben megadott módon az  $u_{th}$  értékét szabja meg, változtatásukkal tulajdonképpen a rendszer gerjeszthetőségét befolyásoltam.

sorozat	$a$	$b$	$c_0$	$T_s$	$\gamma$	jelölés
1.	0,55	0,01	2,4	2,16	0,243	○
2.	0,55	0,005	2,78	2,34	0,226	□
3.	0,55	0,02	2,39	2,15	0,236	*
4.	0,4	0,01	2,38	2,10	0,237	◇
5.	0,7	0,01	2,77	2,49	0,226	△

2.2. táblázat

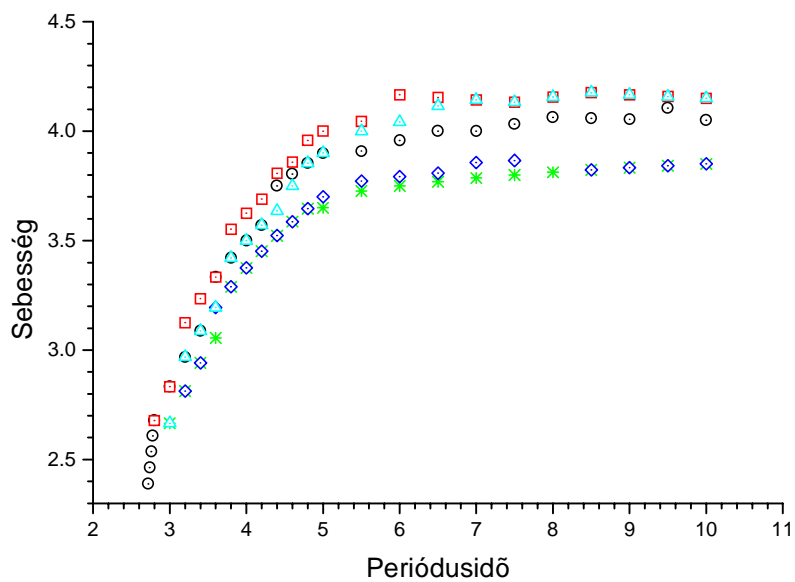
A 2.6.2.1. ábrán az 1. sorozatban kapott  $v_b$  és  $v_f$  értékek függvényében ábrázoltam a hullám terjedési sebességét. Az ábra igazolni látszik Flesselles és munkatársai [Flesselles, 1998] azon feltételezését, hogy a  $v_b$  és  $v_f$  értékek egy egyenesre esnek. A szerzők egyszerűsítő feltételezésével ellentétben azonban az is látszik, hogy  $v_b$  és  $v_f$  értékeknek nem kell közel lenniük  $v_*$ -hoz, azaz a diszperziós törvény nem csak a kis sebességgel terjedő hullámokra alkalmazható. Az adatok leginkább a pirossal jelölt harmadfokú polinomra illeszkednek, de ha figyelembe vesszük a hibahatárokat, akkor – első közelítésként – a  $c(v)$  vs.  $v$  függvényt tekinthetjük akár lineárisnak is. Taylor és munkatársai BZ–közegben végzett kísérleteik során jó közelítéssel szintén lineáris függést tapasztaltak [Taylor, 1999].

Ahhoz, hogy a kémiai hullám sebessége növekedjen, az szükséges, hogy a rendszer gerjeszthetősége növekedjen. Ha megvizsgáljuk a Tyson–Fife– vagy a Barkley–modellnél bemutatott pályavonalakat, látható, hogy a gerjeszthetőség akkor nő, ha  $u_{th}$  értéke csökken. Ugyanilyen gondolatmenet szerint a hullám terjedési sebessége akkor csökken, ha  $u_{th}$  nő. Az  $u_{th} = (v + b)/a$  képlet alapján  $u_{th}$  értéke akkor nő, ha  $a$  csökken vagy  $b$  növekszik, és akkor csökken, ha  $a$  növekszik vagy  $b$  csökken. Mindezt jól szemlélteti a 2.6.2.2. ábra, amelyen a számítások eredményeként kapott sebesség értékeket ábrázoltuk a periódusidő függvényében.



**2.6.2.1. ábra**

A  $c$  vs.  $v$  függvény a modellszámítás eredményei alapján.



**2.6.2.2. ábra**

1-5. sorozatban számított diszperziós adatok.

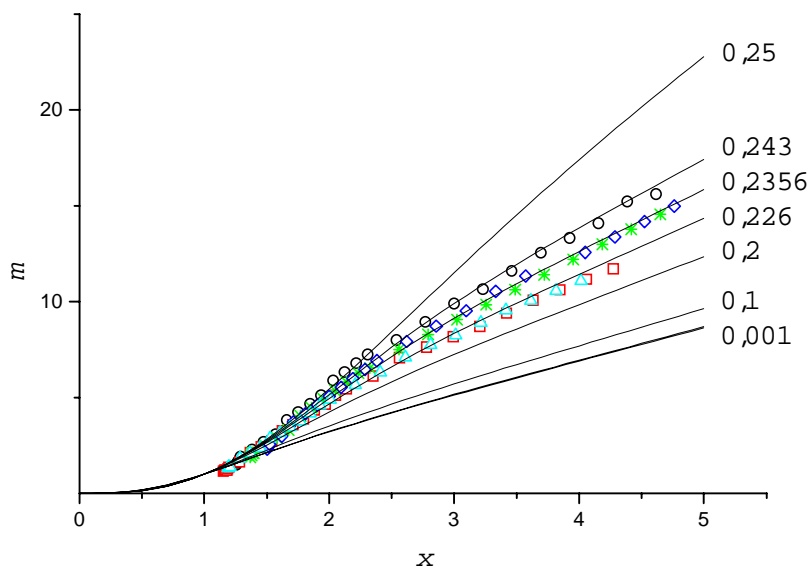
Ha a kísérleti adatok értelmezése során alkalmazott (2.5), (2.6) és (2.7) egyenletek alapján próbáltam görbéket illeszteni a modellszámítással nyert diszperziós adatokra, nem jártam sikerrel. Ennek az lehet az oka, hogy míg az egyszerű összefüggés levezetésekor azt feltételezték, hogy  $T_+ \ll T_-$ , ez az elhanyagolás a Barkley–modell esetében már valószínűleg nem alkalmazható. Ezt figyelembe véve Felesselles és munkatársai a következő általánosított diszperziós összefüggést vezették le [Flesselles, kézirat]:

$$c(T) = c_0 \frac{1}{2\gamma \tanh(T/T_s)} \{1 - [1 - 4\gamma \tanh^2(T/T_s)]^{1/2}\}. \quad (2.9)$$

A (2.9) egyenlet szerinti illesztéssel kapott  $c_0$ ,  $T_s$  és  $\gamma$  értékek a 2.2. táblázatban találhatóak. Érdekes felfigyelni arra, hogy  $\gamma$  értéke kis mértékben ugyan, de változik a rendszer gerjeszthetőségének változtatásával. Kiszámolva az  $x$ ,  $M$  és  $m$  dimenziómentes mennyiségek értékeit, az eredmény az 2.6.2.3. ábrán látható. Az egyes sorozatok pontjai a (2.10) egyenlet:

$$m = \frac{M(x)}{M(1)} = x \frac{\tanh^2(1) \{1 - [1 - 4\gamma \tanh^2 x]^{1/2}\}^2}{\tanh^2 x \{1 - [1 - 4\gamma \tanh^2(1)]^{1/2}\}^2}, \quad (2.10)$$

alapján számolt görbékre jól illeszkednek. Mivel  $\gamma$  értéke nem azonos az egyes sorozatokban, így az adatok sem eshetnek egyetlen görbére. Ezen az ábrán azt is bemutatom, hogy hol helyezkednek el az elméleti görbék, ha  $\gamma$  értékét 0 és a maximálisan megengedett érték (0,25) között változtatom. Próbaképpen a (2.10) egyenlet alapján görbét illesztettem a membránkísérletekkel kapott diszperziós adatokra is. Azt tapasztaltam, hogy  $\gamma$  értéke nullához igen közeli ( $< 0,025$ ). Az így illesztett görbe teljesen egybeesik az egyszerű (2.7) összefüggéssel definiált görbével, s ez igazolja azt a feltételezést, hogy ha  $\gamma \rightarrow 0$ , akkor az általánosított diszperziós törvény (2.9) az egyszerűbb (2.5) összefüggéssé redukálódik.



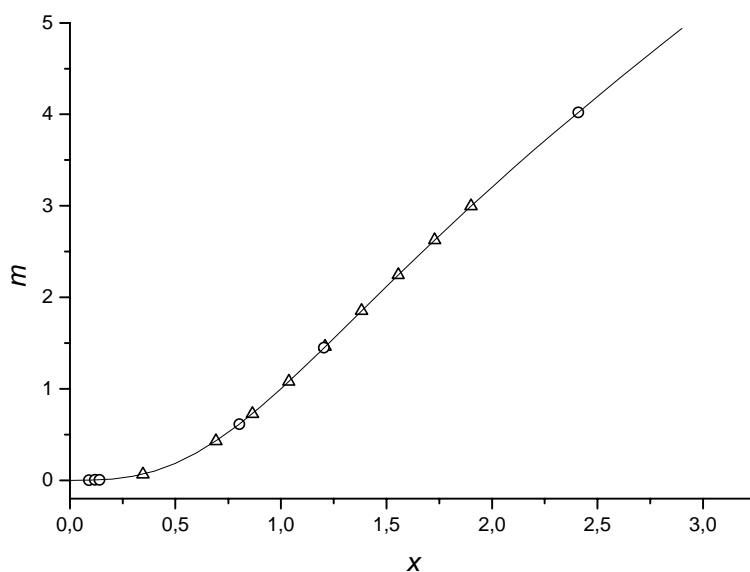
**2.6.2.3. ábra**

A (2.10) egyenlet alapján számított görbék és a modellszámítással kapott adatok illeszkedése különböző  $\gamma$  értékeknél. A görbék melletti számok a megfelelő  $\gamma$  értékek.

## 2.7. Az univerzális diszperziós törvény érvényessége más rendszerekben

A (2.7) képlet univerzális voltára utal az is, hogy egyéb gerjeszthető rendszerekben megfigyelt diszperziós görbék alapján számított dimenziómentes mennyiségekre is érvényesnek bizonyultak. Ilyen jelenség például a salétromsavba merített acéldróton terjedő korróziós hullám, és a csirkeszemben terjedő nyomáshullám. A salétromsavba merített dróton egy védőréteg alakul ki, amely megvédi a fémeket a további oldódástól. Ha ez a réteg valahol megsérül (mechanikailag vagy elektrokémiailag), akkor két egymást követő reakció játszódik le. Az első lépésben a sav tovább oldja a fémeket a sérülés közvetlen környezetében, majd a következő lépésben a védőréteg regenerálódik. A sérülés „hullámszerűen” terjed végig a dróton. Tehát a korróziós hullám esetén is van egy bizonyos relaxációs idő, amíg a felület regenerálódik, és újra gerjeszthetővé válik. A kezdeti sérülés kiváltásához egy kritikus potenciálérték szükséges. A jelenség felfedezője Lillie volt. Később mások is bekapcsolódtak a rendszer vizsgálatába, többek között Nassar és munkatársai [Nassar]. Vizsgálták a dróton keletkező korróziós hullámok terjedési sebességét, amplitúdóját és szélességét. Tanulmányozták a hőmérsékletnek, a drót vastagságának, a vas tisztaságának, a sav koncentrációjának és a hullámok gerjesztése között eltelt időnek a hatását a

fenti tulajdonságokra. A mi érdeklődésünket leginkább a legutóbbi adatok alapján kapott szép diszperziós görbék keltették fel. Az adatok alapján kiszámolva, majd ábrázolva a dimenziómentes mennyiségeket, azok az univerzális, dimenziómentes egyenlettel leírható görbére estek a különböző kísérleti feltételek ellenére. (2.7.1. ábra).



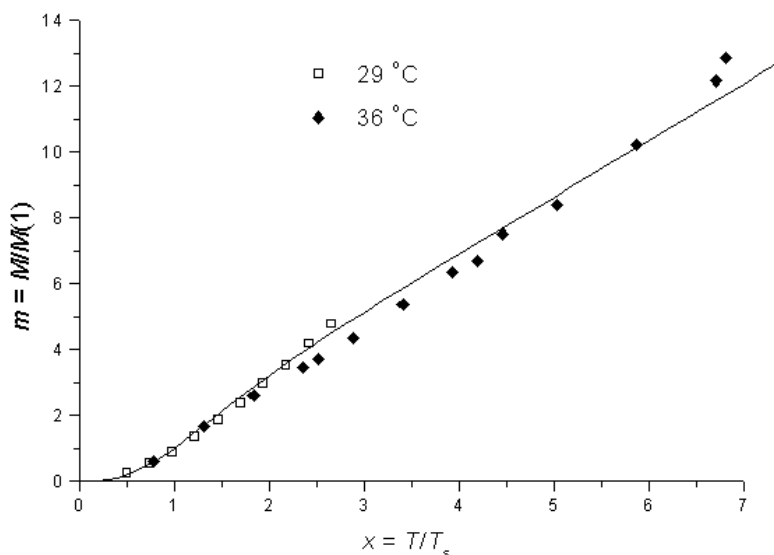
2.7.1. ábra

A salétromsavba merített acéldróton hullámként terjedő korróziós hullám terjedési sebességéből és periódusidejéből nyert dimenziómentes mennyiségek ( $m$  és  $x$ ) jól illeszkednek az univerzális, dimenziómentes egyenlettel leírható görbére.

△: kénsavkoncentráció: 60 térfogat %, hőmérséklet: 34 °C, a drót hossza: 10 cm [Nassar],

○: kénsavkoncentráció: 58 térfogat %, hőmérséklet: 27 °C, a drót hossza: 45 cm [Valfells].

A másik vizsgált eset a csirkeszemben terjedő nyomáshullámokra jellemző diszperziós összefüggés [Brand]. Ezeket a retinán terjedő hullámokat egy jellegzetes „opálosodás” kíséri, ami lehetővé teszi a hullámokról készített videofelvételek szokásos módon történő feldolgozását. A nyomáshullámokat 7-21 napos csirkék retinájából készített metszeten vizsgálták. Elindításukhoz egy üveg mikropipettával érintették meg a retina felületét, vagy kémiai gerjesztésként 30 mM koncentrációjú káliumion-oldatot cseppentettek rá. Két különböző hőmérsékleten (29 és 36 °C) mérték az nyomáshullámok állandósult terjedési sebességét a periódusidő függvényében. Az így nyert adatokból származtatott dimenziómentes mennyiségek is az univerzális, dimenziómentes egyenlettel leírható görbére esnek (2.7.2. ábra).



2.7.2. ábra

A csirkeretinán terjedő nyomáshullámok terjedési sebességéből és periódusidejéből [Brand] nyert dimenziómentes mennyiségek ( $m$  és  $x$ ) jól illeszkednek az univerzális, dimenziómentes egyenlettel leírható görbére

## 2.8. Összefoglalás

Nyitott membránreaktorban és nemkevert kádreaktorban tanulmányoztam a BZ-közegben képződő körhullámok diszperziós törvényét: a sorozatos gerjesztések hatására képződő hullámok állandósult sebességének függését a gerjesztések periódusidejétől. Kísérleti eredményeim igazolták, hogy a BZ-közegben képződő spirális hullámokra levezetett diszperziós törvény a körhullámokra is érvényes.

Azt is igazoltuk, hogy a hőmérséklet nem befolyásolja a törvény érvényességét: három különböző hőmérsékleten mért adatokból származtatott dimenziómentes értékek is ugyanazon görbén helyezkednek el.

Ellentétben a spirális hullámokkal kapcsolatos eredményekkel, a különböző kísérleti adatokat csak úgy tudtuk összehasonlítani, ha bevezettük az ún. redukált hullám-diffúziós számot, s ennek függvényében ábráztuk a kísérleti eredményeket. Ekkor valóban minden kísérleti adatot egyetlen dimenziómentes képletbe lehetett összefoglalni.

A modellszámítások eredményei igazolták, hogy a hullám terjedési sebessége lineárisan függ a katalizátor oxidált formájának hullámfront előtti

koncentrációjától, de kiderült, hogy az értékek nem kell  $v_*$  értékéhez közelnek lennie ahhoz, hogy a diszperziós törvény érvényes legyen. A modellszámítások eredményei szükségessé tették az elmélet bővítését és egy általánosított diszperziós törvény levezetését.

A salétromsavba merített acéldróton végigfutó korróziós hullámra és a csirkeretinán terjedő nyomáshullámra vonatkozó irodalmi adatokat felhasználva megmutattuk, hogy a dimenziómentes diszperziós törvény a BZ-rendszeren kívül egyéb gerjeszthető rendszerek dinamikájának jellemzésére is jól alkalmazható, ami a törvény univerzális jellegére utal.

### 3. Kémiai hullámok gerjesztése látható fénnel BZ–közegben

#### 3.1. Bevezetés

A fény hatását a BZ–rendszerre több mint 30 éve vizsgálják. Vavilin és munkatársai [Vavilin] fedezték fel, hogy a cérium-katalizálta rendszer oszcillációja u.v. fénnel visszaszorítható. Szintén u.v. fényt használva Busse és Hess [Busse] oxidációs hullámot tudott generálni a ferroin-katalizálta rendszerben. Trisz(2,2'-bipiridin)ruténium(II),  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , katalizátort használva pedig olyan BZ–elegy hozható létre, amely egyaránt érzékeny u.v. és látható fényre is [Demas]. Gáspár és munkatársai [Gáspár, 1983] vizsgálták meg először, hogy különböző katalizátorok alkalmazása hogyan befolyásolja a BZ–rendszer érzékenységét a látható fényre. Azt tapasztalták, hogy a ferroin- illetve a ruténiumkomplex-katalizálta rendszerek oszcillációs viselkedése igen érzékeny a látható fénnel történő megvilágításra, míg a cériumion-katalizálta rendszerre a látható fény nincs hatással. A  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -t tartalmazó rendszert sokan vizsgálták [Kuhnert, 1986, 1989; Jinguji; Bodet; Aliev; Amemiya; Steinbock], és a fényhatást azzal magyarázzák, hogy a  $\lambda = 452 \text{ nm}$  hullámhosszúságú fény valószínűleg új reakcióutat nyit az inhibáló bromidionok képződése számára [Hanazaki; Reddy; Kádár].

A ferroinos rendszer fényérzékenységét jóval kevesebben vizsgálták. Az utóbbi időben figyeltek fel arra, hogy segítségével jól manipulálhatók a spirális hullámok tulajdonságai nyitott reaktorban [Belmonte, 1997].

Értekezésemben egy új, a ferroinos rendszerben használható módszert mutatok be, amely szerint He–Ne lézerrel történő megvilágítás hatására képződnek az oxidációs hullámok.

#### 3.2. Kísérleti rendszer

A felhasznált vegyszerek megegyeznek a 2. fejezetben megadottakkal. A membrán előkészítése és a BZ–elegyek elkészítése is az ott leírtak szerint történt. A membránon kétféle mennyiségben (10 illetve 50 mg) kötöttünk meg batofenanolint.

A kísérletek során egy petricsészébe helyeztem a katalizátort tartalmazó membránt, amelyre mindig ugyanannyi térfogatú, katalizátort nem tartalmazó BZ–elegyet öntöttem, ami csak egy nagyon vékony réteget alakított ki a felületen. Ezután felülről egy He–Ne lézerrel (20 mW,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) különböző ideig világitottam meg a membránt, majd a lézert kikapcsolva megfigyeltem, hogy mi történik.

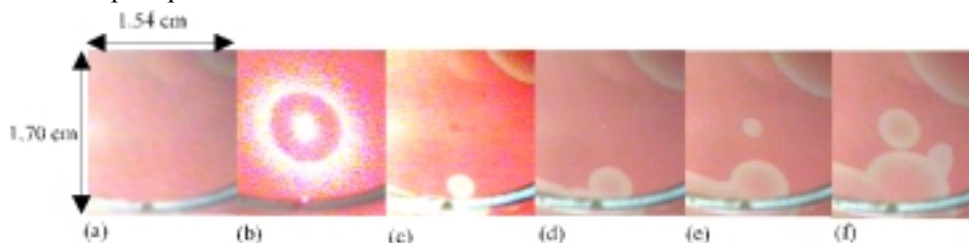
A felhasznált oldatok koncentrációi:  $[MA] = 0,213 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaBrO_3] = 0,213 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[H_2SO_4] = 1,596 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaBr] = 0,162 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $[(NH_4)_2SO_4] = 0,64 \text{ mol dm}^{-3}$ , ahol MA = malonsav. Ez az összetétel hasonló ahhoz, amit Lázár és munkatársai [Lázár] használtak (a kénsav koncentráció háromszoros).

A membrán szélén spontán képződő hullámok nem befolyásolják a kísérletet, ugyanis a lézerrel csak igen kis területet világítunk meg. A lézerfény hatására képződő hullámokról CCD-kamerával készített felvételeket videomagnóval rögzítettem. A képek digitalizálása és kiértékelése a Taylor által kidolgozott módszerrel [Taylor, 1998] Leedsben történt.

### 3.3. Eredmények

#### 3.3.1. A katalizátort kisebb koncentrációban tartalmazó membrán

Fény hatására történő hullámképződés figyelhető meg a 3.3.1.1.-3.3.1.3. ábrákon a katalizátort kis koncentrációban tartalmazó membránon. A 3.3.1.1(a) ábrán a membrán azon része látható, amelyen még nem haladt át oxidációs hullám, tehát alapállapotban van.



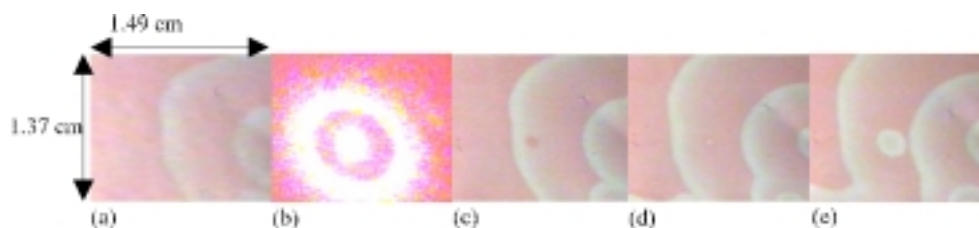
**3.3.1.1. ábra**

A megvilágítás hatása a ferroint kis koncentrációban tartalmazó, alapállapotú membránra: (a) a perturbáció előtti redukált egyensúlyi állapot; (b) lézerrel való megvilágítás (megvilágított terület: kb.  $2 \text{ mm}^2$ ); (c)  $t = 6$  másodperccel a lézer kikapcsolása után a gerjesztett területen (kb.  $0,8 \text{ mm}^2$ ) a redukció előrehaladása (piros folt); (d) az oxidáció kezdete (a kék szín megjelenése) a gerjesztett területen  $t = 16$  másodpercnél; (e)  $t = 26$  s és (f)  $t = 40$  s, a körkörös hullám növekedése.

Bár ez az állapot a katalizátor piros színű redukált formájának felel meg, ugyanezen reaktáns koncentrációknál, vékony oldatrétegben végzett korábbi kísérletek arra utalnak, hogy kis koncentrációban az oxidált forma is jelen van. A (b) ábrán látható 5 másodpercig tartó megvilágítás (besugárzott terület: kb.  $2 \text{ mm}^2$ ) után egy  $\sim 1 \text{ mm}$  átmérőjű, intenzívebb piros színű folt jelent meg ((c) ábra) rögtön

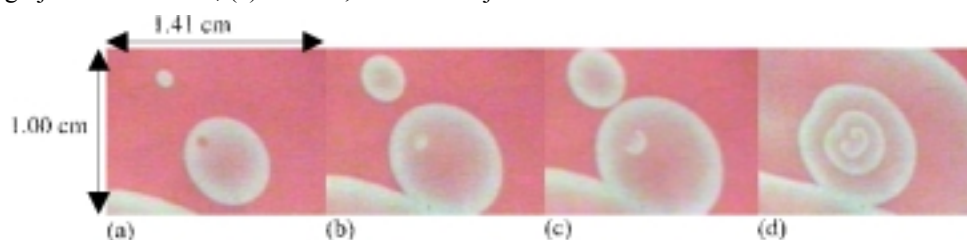
azután, ahogy a lézert kikapcsoltuk. Ez a piros folt feltehetőleg a megvilágítás ideje alatt alakult ki. A (d, e, f) ábrákon nyomon követhető, ahogy ebből a foltból egy oxidációs front fejlődik ki és sugárirányban terjed. Ez a hullámforrás nem önfenntartó, mert ha ezt a területet nem világítjuk meg újra, ugyanebből a pontból további hullámképződés nem figyelhető meg. Fontos észrevennünk, hogy ebben az esetben a megvilágítás a katalizátor redukált formájának koncentrációját növeli.

Hasonló jelenség figyelhető meg, ha a membránt egy oxidációs front mögött, attól viszonylag nagy távolságban világítjuk meg (3.3.1.2. ábra). Az (a) ábrán két egymást követő hullámfront látható. Az elhaladó, bal oldali hullám mögött kb. 3 mm távolságban világítottuk meg a membránt ((b) ábra). A (c) ábrán jól látható a redukált állapotú katalizátort nagyobb koncentrációban tartalmazó piros folt megjelenése, majd a következő ábrákon a front kialakulása és terjedése.



**3.3.1.2. ábra**

A megvilágítás hatása a ferriion kis koncentrációban tartalmazó membránra. Megvilágítás az elhaladó hullám után: (a) a spontán képződő oxidációs hullámok jobbról balra terjednek a látómezőben; (b) megvilágítás a lézerral kb. 5 másodpercig; (c)  $t = 6$  másodperccel a lézer kikapcsolása után a redukció előrehaladása (piros) (d)  $t = 18$  s, az oxidáció kezdete a gerjesztett területen; (e)  $t = 32$  s, a hullám terjedése.



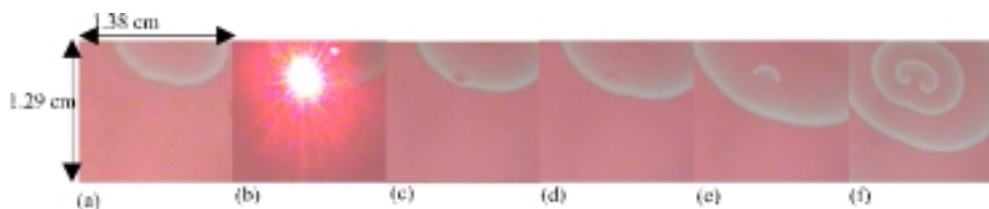
**3.3.1.3. ábra**

A megvilágítás hatása a ferriion kis koncentrációban tartalmazó membránra. Megvilágítás közvetlenül az elhaladó hullám után: (a) a lézer kikapcsolása után a piros folt rögtön megjelent; (b)  $t = 10$  s, az oxidáció kezdete a gerjesztett területen; (c)  $t = 14$  s, a hullám asszimmetrikusan növekszik, s így dupla spirálkar alakul ki; (d)  $t = 62$  s, önfenntartó spirálforrás alakul ki a gerjesztett területen.

A 3.3.1.3. ábra mutatja be azt az esetet, amikor a hullámfronthoz közel világitottuk meg a membránt. Az (a) ábrán már a megvilágítás utáni állapot látható. Ebben az esetben is megfigyelhető az intenzívebb piros színű folt megjelenése, azonban a képződő front az eredeti hullámfront mögött a nagy inhibitor-koncentráció miatt megtörik ((b) ábra). Amíg az eredeti hullámfront terjedési irányával ellentétes irányban (a már regenerálódott közegben) az új front sugárirányban terjed, addig a másik irányban az eltört hullám két végéből spirálkarok alakulnak ki ((c) ábra). Ez a hullámforrás öfenntartó, ugyanis ugyanabból a pontból periódikusan képződnek hasonló „törött” hullámok, újabb megvilágítás nélkül is.

### 3.3.2. A katalizátort nagyobb koncentrációban tartalmazó membrán

Hasonló kísérleteket végeztünk a katalizátort nagyobb koncentrációban tartalmazó membránnal is. A 3.3.1.1. és a 3.3.1.2. ábrának megfelelő, gerjeszhető ill. regenerálódott közeg megvilágítása azonban nem eredményezett hullámképződést. Ha a hullámhához közel történt a megvilágítás, itt is megfigyelhető volt a „törött” hullám és a spirálkarok képződése (3.3.2.1. ábra). Hasonlóképpen kétkarú spirálképződést tapasztaltak Gómez-Gesteira és munkatársai [Gómez-Gesteira] a BZ-közegben, amikor a hullámfront hátsó részében egy ezüst drót segítségével eltávolították a bromidiont a drót kis környezetéből.



**3.3.2.1. ábra**

A megvilágítás hatása a feroint nagy koncentrációban tartalmazó membránra. Megvilágítás közvetlenül az elhaladó hullám után: (a) a kép felső részéről spontán képződő hullám terjed; (b) megvilágítás a lézerrel kb. 3 másodpercig; (c)  $t = 6$  másodperccel a lézer kikapcsolása után piros folt megjelenése a hullám végében; (d)  $t = 16$  s, az oxidáció kezdete a gerjesztett területen; (e)  $t = 46$  s, a hullám asszimmetrikusan növekszik, s így dupla spirálkar alakul ki; (f)  $t = 190$  s, öfenntartó spirálforrás alakul ki a gerjesztett területből.

### 3.4. A hullámgerjesztés mechanizmusa

Pontos magyarázatot nem tudunk adni arra, hogy a  $\lambda = 632,8$  nm hullámhosszú látható fény milyen mechanizmus szerint képes hullámot indítani a batoferroin-katalizálta BZ-rendszerben, azonban a következő megfontolások alapján néhány javaslatot tettünk. A ferroinnak  $\lambda = 510$  nm maximummal széles, intenzív abszorpciós sávja van,  $\epsilon_{\max} = 11100 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ , de nem nyel el jelentős mértékben a látható spektrum vörös végén [Fortune]. A ferriin abszorpciós maximuma viszont  $\lambda = 590$  nm értéknél van,  $\epsilon_{\max} = 600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  [Harvey]. Ehhez nagyon közeli az általunk használt lézer fény hullámhossza, és ebből arra következtethetünk, hogy a megvilágítás során nagy valószínűséggel a batoferriin a fényelnyelő részecske. A  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$  fotoredukciójának kvantumhasznosítási tényezője ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  kénsavban, szerves redukálószer jelenlétében) ennél a hullámhossznál kb.  $2 \times 10^{-2}$  [Baxendale; Balzani]. A fotoredukció valószínűleg egy ligandum-fém töltésátmenettel (LMCT) létrejövő gerjesztett állapoton keresztül játszódik le, amelyet az oldószerből történő elektronátmenet követ. Intramolekuláris fotooxidáció szintén lejátszódhat, de ritkábban fordul elő, mert a ligandumok általában jobban redukálnak, mint a központi fémion.

A fentiek ismeretében javaslatot tettünk a klasszikus Oregonátor-modell bővítésére egy olyan fotokémiai reakciólépéssel, amelyben a katalizátor oxidált formájának koncentrációja csökken:



A bővített modell alapján az alábbi dimenziómentes differenciálegyenletek írhatók fel:

$$\epsilon \frac{dx}{dt} = x(1-x) - fz \frac{(x-q)}{(x+q)}, \quad \frac{dz}{dt} = x - (1 + \kappa(\phi))z \quad (3.2-3.3)$$

ahol  $x$  a brómossav,  $z$  pedig a katalizátor oxidált (és fényérzékeny) formájának dimenziómentes koncentrációját jelöli.  $\kappa$  a (3.1) reakció  $\phi$  fényintenzitástól függő dimenziómentes sebességi együtthatója. A többi jelölés megegyezik a Tyson–Fife-modellben alkalmazott jelölésekkel (lásd 1. fejezet).

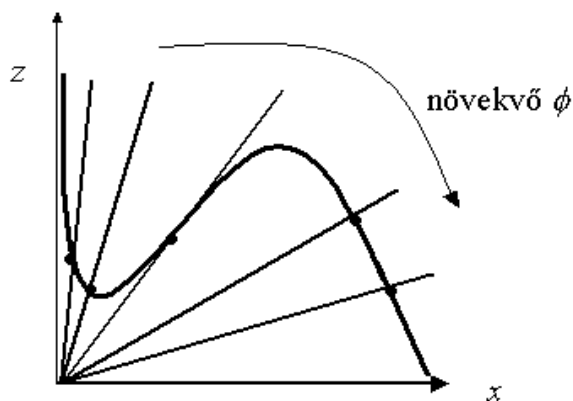
Ezeket az egyenleteket kétféleképpen skáláztuk:

1. A (3.3) egyenletről a következő összefüggést kapjuk a  $z$ -nullgörbére:

$$z = x / (1 + \kappa(\phi)), \quad (3.4)$$

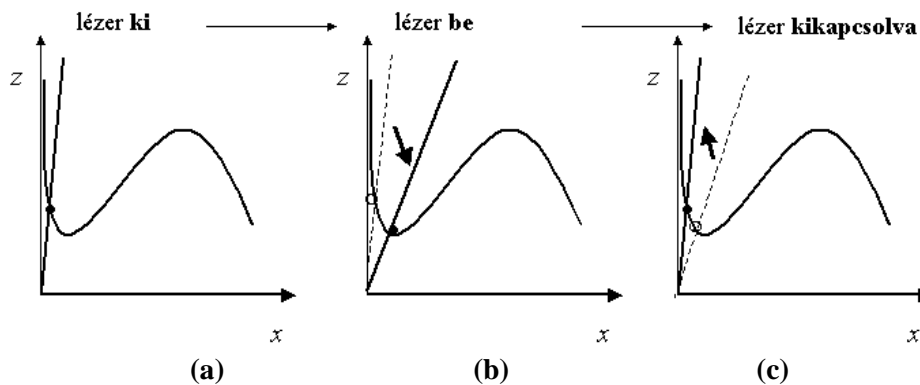
melyből egyértelműen következik, hogy a fényintenzitás növelésével a  $z$ -nullgörbe meredeksége csökken (3.4.1. ábra), és ezzel összhangban változik az egyensúlyi állapot helyzete is a fázissíkban. A 3.4.2. és 3.4.3. ábrák szemléltetik, hogy kis fényintenzitással miért nem gerjeszthető kémiai hullám illetve, hogy intenzívebb

megvilágítás hatására mi történik a fázissíkban a gerjesztés során, és a megvilágítás megszüntetése után.



**3.4.1. ábra**

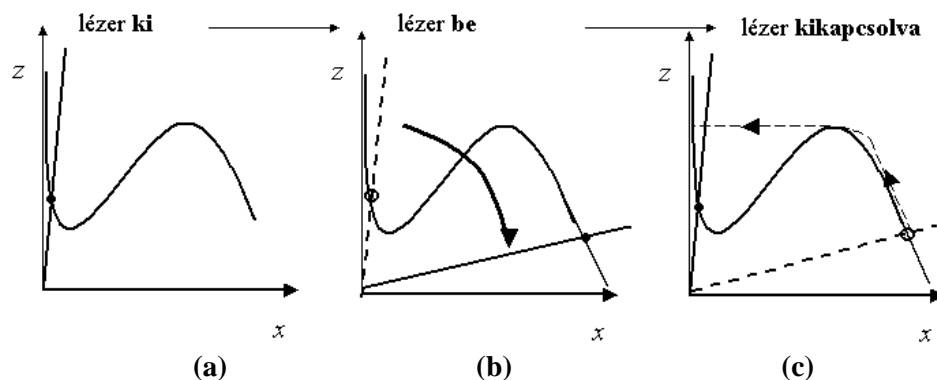
A fény nullgörbékre kifejtett hatásának sematikus ábrázolása a módosított Oregonátor-modell  $z$ - $x$  fázissíkjában: a fény intenzitásának növelésével csökken a  $z$ -nullgörbe meredeksége.



**3.4.2. ábra**

Kis fényintenzitás hatása a  $z$ -nullgörbe helyzetére.

A 3.4.2(a) ábrán a rendszer alapállapotban van,  $z$  és  $x$  értéke kicsi, a membrán piros színű. A (b) ábrán a lézer bekapcsolásának hatása látható. Egy új egyensúlyi állapot keletkezik;  $z$  értéke csökken, így a megvilágítás helye még pirosabbá válik.  $x$  értéke kissé növekszik, azonban nem éri el a küszöbértéket. Ennek következtében a rendszer visszatér az eredeti egyensúlyi állapotába; a gerjesztés eredménytelen ((c) ábra).



3.4.3. ábra

A nagyobb fényintenzitás hatása a  $z$ -nullgörbe helyzetére.

A 3.4.3(a) ábrán a rendszer alapállapotban van,  $z$  és  $x$  értéke kicsi, a membrán piros színű. A (b) ábrán a lézer bekapcsolásának hatására egy új egyensúlyi állapot alakul ki, melyben  $z$  értéke kisebb, s így a megvilágítás helyén a membrán intenzívebb piros színű. Mivel  $x$  értéke a küszöbértéket meghaladó mértékben növekedett, a fény kikapcsolása után a rendszer most a (c) ábrán látható trajektória mentén fog visszajutni az eredeti egyensúlyi állapotba; a megvilágítás helyén felhalmozódott  $\text{HBrO}_2$  diffúziója pedig kémiai hullámot indít el a membránon.

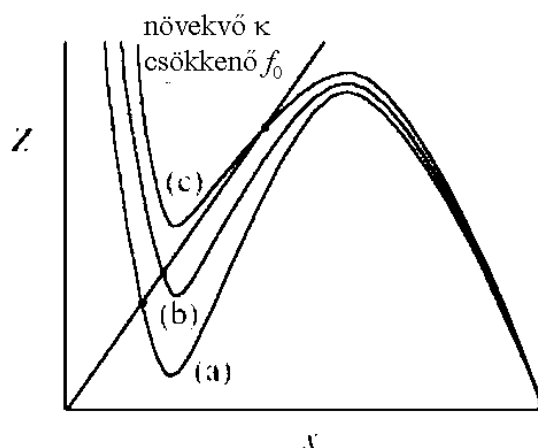
2. A  $Z = (1 + \kappa)z$ ,  $\varepsilon_0 = (1 + \kappa)\varepsilon$  és  $\tau = (1 + \kappa)t$  egyenletek felhasználásával új változókat vezettünk be, amelyeket behelyettesítve a (3.2) és (3.3) összefüggésekbe az alábbi egyenleteket kaptuk:

$$\varepsilon_0 \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) - f_0 Z \frac{(x-q)}{(x+q)}, \quad \frac{dZ}{d\tau} = x - Z \quad (3.5-3.6)$$

Tulajdonképpen a klasszikus Oregonátor-modellhez jutottunk, amelyben a sztöchiometriai faktor módosult az alábbi módon:

$$f_0 = f / (1 + \kappa) \quad (3.7)$$

A fényintenzitás növelése, ami  $\kappa$  növekedését is jelenti, az  $f_0$  effektív sztöchiometriai faktor lokális csökkenését eredményezi. Ha feltételezzük, hogy fényhatás nélkül az alapállapotban lévő rendszerben viszonylag nagy az  $f$  értéke, akkor megvilágítás hatására a katalizátor oxidált formájának lokális egyensúlyi koncentrációja csökken, ennek következtében pedig csökken az inhibáló bromidion koncentráció is. A gerjesztés küszöbértéke is jelentősen csökken a megvilágított rendszerben a nem gerjesztett rendszerhez képest (3.4.4. ábra).



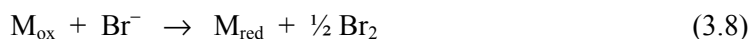
**3.4.4. ábra**

A fény nullgörbékre kifejtett hatásának sematikus ábrázolása a módosított Oregonátor-modell  $Z$ - $x$  fázissíkjában.

A fényintenzitás növelésével az  $x$ -nullgörbe magasabb értékek felé tolódik el a fázissíkon, ahogy  $f_0$  értéke csökken. Az (a) görbe szemlélteti az alapállapotú rendszert, ahol  $f$  értéke nagy, a két nullgörbe metszéspontja, ami az egyensúlyi állapotra jellemző, távol esik az  $x$ -nullgörbe minimumától. A gerjesztés küszöbértéke (az  $x$ -nullgörbe középső szakasza) távol van a bal oldali egyensúlyi állapottól. A megvilágítás hatását mutatja a (b) görbe, amikor  $f_0 < f$ ; az egyensúlyi állapot közel esik az  $x$ -nullgörbe minimumához, a rendszer könnyebben gerjeszthető, mert a gerjesztési küszöbérték kisebb. Nagyobb intenzitású megvilágítás hatására a metszéspont a középső szakaszra kerülhet ((c) görbe), ami a megvilágítás ideje alatt spontán oszcillációt eredményezhet.

A magyarázatokban a katalizátor helyi redukciója és az inhibáló hatású bromidion koncentrációjának csökkenése játszik szerepet. Ennek egyik magyarázata az lehet, hogy a BZ-reakció mechanizmusának harmadik, „C” lépésében csökken a  $\text{Br}^-$  képződés sebessége azáltal, hogy az (3.1) reakció szintén részt vesz az  $\text{M}_{\text{ox}}$  eltávolításában, csökkentve ezzel a C lépés részesedését.

Ismert, hogy a ferroin-katalizálta rendszerben a következő reakció is lejátszódik [Kéki]:



A fényhatás egy további magyarázata lehet az, hogy a gerjesztett katalizátor reaktivitása nagyobb lehet a bromidionnal szemben is, s a fény hatására megnő a katalizátor redukciójának, s ezzel együtt a bromidion eltávolításának sebessége.

### 3.5. Összefoglalás

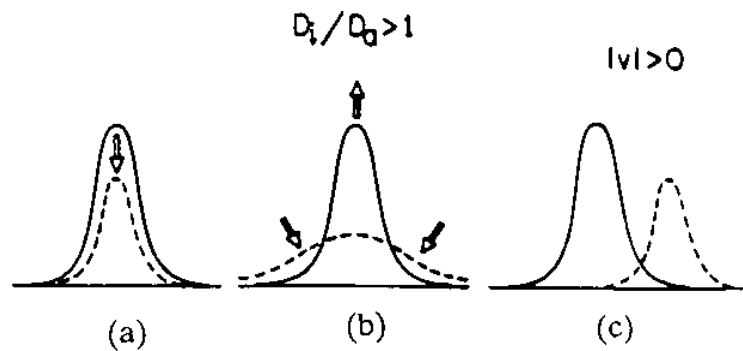
Új fotokémiai módszert találtunk kémiai hullámok gerjesztésére a batoferroin-katalizálta BZ-rendszerben. A módszer lényege: He-Ne vörös lézerrel történő besugárzás hatására egy fotoredukciós folyamat játszódik le, melynek eredményeként megváltozik a membránon megkötött katalizátor oxidált és redukált formájának koncentrációaránya. Mivel ez lokálisan megváltoztatja a BZ-rendszer gerjeszthetőségét, a megvilágított terület (a besugárzás megszüntetése után) egy új kémiai hullám forrásaként szolgálhat. Minthogy lézer segítségével kis területet lehet precízen megvilágítani, az új módszer (az ismert ezüst drótos és elektro-kémiai módszerek kiegészítéseként) a jövőben sokak számára jelenthet jól használható eszközt a BZ-rendszer tanulmányozásához.

Javaslatot tettünk az Oregonátor-modell bővítésére egy olyan fotokémiai reakciólépéssel, amelyben a katalizátor oxidált formájának koncentrációja csökken. A modell elemzésével magállapítottuk, hogy a gerjesztési centrum kialakulásában nagy valószínűséggel a katalizátor lokális redukciója, valamint az inhibítorként ható bromidion koncentrációjának egyidejű csökkenése játszik szerepet.

## 4. Áramlás indukálta instabilitás (DIFICI)

### 4.1. Bevezetés

A DIFICI (differential flow induced chemical instability), az áramlás indukálta instabilitás közeli kapcsolatban áll a Turing–instabilitással (TI). Mindkettő alapja az, hogy a rendszer homogén egyensúlyi állapota elvesztheti stabilitását azért, hogy az aktivátor és inhibitor részecskéknek eltérő a vándorlási sebessége: a DIFICI esetén az áramlási, a TI esetén pedig a diffúziójuk sebessége különböző. Ennek hatását szemlélteti a 4.1. ábra [Kapral].



4.1. ábra

Az aktivátor (folytonos vonal) és az inhibitor (szaggatott vonal) koncentrációeloszlása (a) azonos és (b) különböző diffúzió esetén, valamint (c) áramlás hatására

$D_i/D_a = \delta$  az inhibitor és az aktivátor részecskék diffúziós együtthatóinak aránya. Az ábrán háromféle esetet láthatunk: (a)  $\delta = 1$ , (b)  $\delta > 1$  és (c) az aktivátor és inhibitor áramlási sebessége eltérő. Mindhárom esetben a vízszintes vonal jelzi azt, hogy az aktivátor és az inhibitor részecskék térbeli eloszlása kezdetben egyenletes. Ezen egyensúlyi állapot stabilitását úgy tudjuk megállapítani, hogy megvizsgáljuk az aktivátor spontán vagy indukált koncentrációváltozásának hatását a rendszerre. A kezdeti fluktuáció az aktivátor (folytonos görbe) koncentrációjában az inhibitor (szaggatott görbe) hasonló térbeli eloszlását eredményezi. Az ábrák röviddel a gerjesztés utáni állapotot mutatják. Mivel a diffúzió ezen koncentrációeloszlások kiszélesítésének irányába hat, azonos diffúziós együtthatók esetén (a) azt látnánk, hogy az aktivátor fluktuációja lecseng, amit az inhibitor hasonló változása követ. Ekkor tehát az egyensúlyi állapot stabilis. Turing–instabilitás (b) esetén  $\delta > 1$ , ezért a nagyobb diffúziós együtthatójú inhibitor nagyobb területen szóródik szét. Emiatt az aktivátor mennyisége lokálisan megnövekedhet, ráadásul, oldalirányú terjedését az inhibitor is késlelteti. Ennek hatására időben állandó mintázat alakulhat ki, s ez

azt jelzi, hogy az egyensúlyi állapot instabilis. A lokális aktiváció és az oldalirányú inhibíció az elsődleges oka a fizikai, kémiai és biológiai rendszerekben megfigyelt mintázatok képződésének [Gierer; Castets; Horváth; Meinhardt; Murray]. Hasonló elgondolás alapján lehetne értelmezni azt az esetet is, amikor  $\delta < 1$ .

A (c) ábrán – a diffúziót elhanyagolva – az áramlás hatását illusztráljuk. Tételezzük fel, hogy az inhibitor  $|v| > 0$  véges sebességgel áramlik, az aktivátor pedig rögzítve van. Ennek hatására a kétféle részecske eloszlása különböző lesz, és lehetővé válik, hogy az aktivátor mennyisége lokálisan megnövekedjen. Belátható, hogy ebben az esetben valójában lényegtelen, hogy melyik részecske áramlik, csak az egymáshoz viszonyított véges áramlási sebesség a fontos. Egy ilyen egyszerű ún. *reakció-konvekció* rendszer az alábbi parciális differenciálegyenlet-rendszerrel modellezhető:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= f(X, Y) - v \frac{\partial X}{\partial r} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= g(X, Y)\end{aligned}\tag{4.1}$$

amelyben az  $X$  inhibitor áramlik, az  $Y$  aktivátor pedig rögzített. Az  $f$  és  $g$  az  $X$  és  $Y$  koncentrációjának időegység alatti, a részecskék közötti kémiai reakciók hatására bekövetkező változását leíró függvények. A  $-v(\partial X/\partial r)$  tag pedig megadja az  $X$  részecske koncentrációjának egységnyi idő alatti változását az  $r$  (helykoordináta) növekedésének irányába történő áramlás hatására. Azt, hogy egy adott perturbáció hatása időben növekszik-e vagy csökken, s így kialakulhat-e valamilyen stabilis mintázat, lineáris stabilitásvizsgálat segítségével állapíthatjuk meg.

#### 4.2. Lineáris stabilitásvizsgálat kétváltozós rendszerre

A (4.1) egyenletekkel definiált kétváltozós rendszer homogén egyensúlyi állapotát  $(X_0, Y_0)$  a következő összefüggés alapján számolhatjuk ki:

$$f(X_0, Y_0) = g(X_0, Y_0) = 0\tag{4.2}$$

Bevezetve az  $x = X - X_0$  és  $y = Y - Y_0$  kis perturbációkat, majd a (4.1) egyenleteket linearizálva az egyensúlyi állapot kis környezetében, az alábbi egyenleteket kapjuk:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= a_{11}x + a_{12}y - v \frac{\partial x}{\partial r} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= a_{21}x + a_{22}y\end{aligned}\tag{4.3}$$

ahol

$$a_{11} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \quad a_{12} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y},$$

$$a_{21} = \frac{\partial g(x, y)}{\partial x}, \quad a_{22} = \frac{\partial g(x, y)}{\partial y}.$$

Az egyensúlyi állapot stabilitásának feltétele, hogy  $Tr(\mathbf{A}) = a_{11} + a_{22} < 0$  és  $\Delta \equiv \det(\mathbf{A}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0$  legyen, ahol  $\mathbf{A} \equiv a_{ij}$  a Jacobi-mátrix az egyensúlyi pontban. A (4.3) egyenletek megoldásait Fourier-sorozatok segítségével keressük, s feltételezzük, hogy  $x(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x_k(t) e^{ikr} dk$ , ahol  $k$  egy adott periodikus megoldáshoz tartozó hullámszám. Egy tetszőlegesen kiválasztott  $k$ -hoz tartozó függvény behelyettesítése után a (4.3) egyenletrendszer a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_k}{\partial t} &= (a_{11} + ikv)x_k + a_{12}y_k, \\ \frac{\partial y_k}{\partial t} &= a_{21}x_k + a_{22}y_k, \end{aligned} \quad (4.4)$$

az egyensúlyi pont ún. sajátértékei pedig a következő képlettel számíthatók:

$$\lambda_{1,2}(k) = \left( a_{11} + a_{22} + ikv \pm \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4\Delta - k^2v^2 + 2ikv(a_{11} - a_{22})} \right) / 2. \quad (4.5)$$

A négyzetgyök alatti kifejezés  $R$  valós része:

$$R = \left( (\sqrt{(Q - k^2v^2)^2 + 4k^2v^2(a_{11} - a_{22})^2} + Q - k^2v^2) / 2 \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

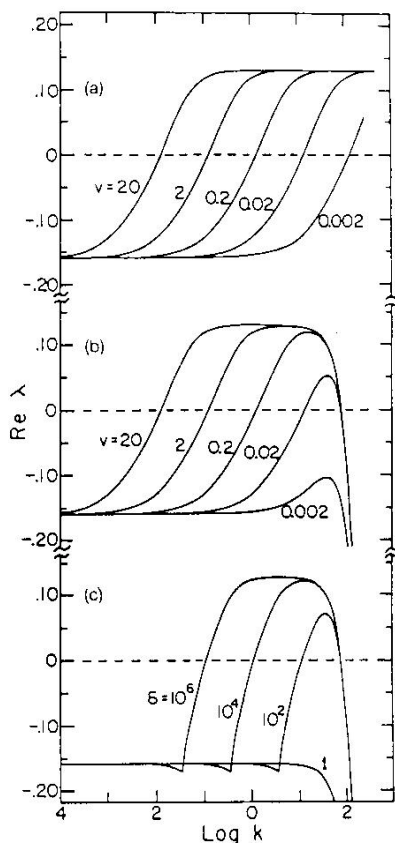
ahol  $Q = (a_{11} + a_{22})^2 - 4\Delta$ .

Mivel  $dR/d(k^2)$  előjele pozitív (ha  $a_{12}a_{21} < 0$ ) vagy negatív (ha  $a_{12}a_{21} > 0$ ), ezért  $R$  értéke monoton nő vagy csökken  $k$  növelésével. Igazolható, hogy  $dR/d(k^2)$  előjelétől függően  $Re\lambda_1(k)$  is monoton növekszik/csökken  $Re\lambda_1(0)$ -tól  $Re\lambda_1(\infty)$ -ig,  $Re\lambda_2(k)$  pedig monoton csökken/növekszik  $Re\lambda_2(0)$ -tól  $Re\lambda_2(\infty)$ -ig. Megmutatható az is, hogy  $Re\lambda_1(\infty) = a_{11}$  és  $Re\lambda_2(\infty) = a_{22}$ , ha  $a_{11} > a_{22}$ , valamint  $Re\lambda_1(\infty) = a_{22}$  és  $Re\lambda_2(\infty) = a_{11}$ , ha  $a_{11} < a_{22}$ .

Tételezzük fel, hogy  $a_{11} > a_{22}$ . Ha  $a_{11} > 0$ , és még mindig igaznak tekintjük, hogy  $Tr(\mathbf{A}) \equiv a_{11} + a_{22} < 0$ , akkor belátható, hogy megfelelően nagy  $k$  esetén  $Re\lambda_1$  pozitív lesz, tehát a rendszer rövid hullámhosszú perturbációk hatására instabilissá válik. A kritikus hullámszám ( $k_c$ ) értéke (amikor  $Re\lambda_1(k_c) = 0$ ) az alábbi egyenlettel számítható:

$$k_c = -(1/v)(a_{11} + a_{22})(-\Delta / a_{11}a_{22})^{1/2} \quad (4.7)$$

Ebből az következik, hogy minden  $v$  áramlási sebességhez található egy olyan  $k_c$  kritikus hullámszám, amelynél nagyobb  $k$  érték esetén a rendszer instabilissá válik. Ezt szemlélteti a 4.2(a) ábra [Kapral]. Mivel  $k \neq 0$  esetén  $\lambda_1$  mindig komplex szám, a perturbáció hatására instabilissá váló rendszerben térben és időben periódikus, azaz mozgó hullámok fognak megjelenni (DIFICI-jelenség).



4.2. ábra

A BZ-rendszer Puschinator-modellje alapján számított sajátérték valós része a hullámszám függvényében: különböző  $v$  áramlási sebességeknél (a) diffúzió nélkül, (b) az  $X$  komponens diffúzióját is figyelembe véve, és (c) áramlás nélküli rendszerben a diffúziós együtthatók különböző  $\delta$  aránya esetén (Turing-instabilitás) [Kapral].

Valós rendszerek leírásakor az áramlás mellett a diffúzió sem hanyagolható el. Az  $X$  és  $Y$  részecskék diffúzióját is figyelembe véve az ún. diszperziós egyenlet a következőképpen módosul:

$$\operatorname{Re} \lambda_1 = \left( a_{11} + a_{22} - (D_X + D_Y)k^2 + ((\sqrt{q^2 + p^2} + q)/2)^{1/2} \right) / 2 \quad (4.8)$$

ahol

$$p = 2k\nu(a_{11} - a_{22} - (D_X - D_Y)k^2),$$

$$q = (a_{11} - a_{22} - (D_X - D_Y)k^2)^2 + 4a_{12}a_{21} - k^2\nu^2.$$

(Felhívom a figyelmet arra, hogy a (4.8) diszperziós egyenlet nincs kapcsolatban a 2. fejezetben tárgyalt diszperziós egyenlettel, csak az elnevezésük azonos.) A diffúzióval történő bővítés hatására a  $\text{Re}\lambda_1$  vs.  $k$  diszperziós görbék a rövidebb hullámhosszaknál (nagyobb  $k$  értékeknél) legörbülnek (4.2(b). ábra). Ebből az következik, hogy létezik egy  $v_{\min}$  kritikus érték, amelynél kisebb áramlási sebesség esetén az egyensúlyi állapot – a perturbációk ellenére – stabilis marad. A kritikus áramlási sebesség és az ehhez tartozó kritikus hullámszám a  $\text{Re}\lambda_1(k_c) = 0$  és a  $d[\text{Re}\lambda_1(k_c)]/d(k^2) = 0$  feltételek alapján adható meg. Durva becslésük, feltételezve, hogy csak az  $X$  részecske diffundál (4.2(b). ábra), a következő:

$$v_{\min} \approx \sqrt{(a_{11} + a_{22})\Delta D_X / a_{11}a_{22}}, \quad k_c \approx \sqrt{|a_{11} + a_{22}| / D_X} \quad (4.9)$$

Összehasonlításként a (c) ábra a Turing–instabilitással kapcsolatos diszperziós görbéket mutatja a diffúziós együtthatók különböző  $\delta$  arányainál, miközben  $\nu = 0$ . Megfigyelhető, hogy mennyire hasonló a DIFICI– és a TI–görbék lefutása, ami arra utal, hogy az instabilitás alapvető oka mindkét esetben ugyanaz: az anyag-transzport hatására bizonyos helyeken „kikapcsol” az inhibítor általi visszacsatolás, s így az aktivátor koncentrációja lokálisan megnövekedhet. Fontos különbség azonban az, hogy míg a DIFICI–jelenség kialakulásában lényegtelen, hogy melyik komponenst rögzítjük, addig az inhibítor megkötése megakadályozza a Turing–mintázatok kialakulását.

### 4.3. Kísérleti előzmények

A DIFICI–jelenség első kísérleti megfigyeléséről Rovinsky és Menzinger 1993-ban megjelent cikkében olvashatunk [Rovinsky, 1993]. A BZ–rendszerben állítottak elő DIFICI–hullámokat. A ferroint kationcserélő gyantán megkötötték, és a gyantát egy hosszú, függőlegesen rögzített csőbe töltötték. A BZ–közeg többi alkotórészét tartalmazó oldatot  $\text{N}_2$ -gáz túlnyomással áramoltatták keresztül a gyantán felülről lefelé. Így érték el az aktivátor és az inhibítor közti eltérő áramlási sebességet. Az áramlás hatására – vele megegyező irányba haladó – halványkék színű hullámok keletkeztek az eredetileg piros színű gyantán. A hullámok sebességét és hullámhosszát a  $\text{N}_2$ -gáz túlnyomásának függvényében ábrázolták, és lineáris összefüggést találtak. Modellszámításaik, amelyeket a Puschinator-modell alapján végeztek, szemikvantitatív egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel. Jobb egyezést érhettek volna el, ha a nyomásfüggés helyett az aktuális áramlási

sebesség függést vizsgálták volna, ugyanis a modellezés során ez utóbbival számoltak.

Megpróbáltuk reprodukálni ezeket a kísérleteket, és módszert dolgoztunk ki az áramlási sebesség pontos mérésére annak érdekében, hogy a modellszámítás eredményeivel jobban összehasonlítható adatokat kapjunk. Ennek során vizsgáltuk a hullámsebesség és a hullámhossz függését a bromátion-koncentrációtól.

#### 4.3.1. Kísérleti rendszer

Kísérleteinkben a Rovinsky és Menzinger által kifejlesztett berendezéshez hasonló csőreaktort használtunk (4.3.1. ábra).



**4.3.1. ábra**

A kísérleti berendezés sematikus rajza. A cső belső átmérője: 5 mm, hossza: 29 cm.

GF: G3-as üvegszűrő, S: csap, és  $P_{N_2}$  jelöli az alkalmazott túlnyomást, amivel az áramlást létrehoztuk.

A csőreaktort DOWEX 50 x 4-400 típusú kationcserélő gyantával töltöttük meg, amelyen előzetesen ferroin katalizátort rögzítettünk. Használat előtt a gyantát 5–7-szer átmostuk desztillált vízzel. A zagyot mérőhengerbe töltve, majd megvárva a gyanta leülepedését, meghatároztuk a nedves gyanta térfogatát. Kísérleteinket úgy végeztük, hogy a nedves gyanta által megkötött ferroin koncentrációja mindig azonos,  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> legyen. Feltételeztük, hogy a szabad térfogat csak közel harmada a nedves gyanta térfogatának (lásd 4.3.5. Kalibráció), ezért a feltöltéséhez

$3 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú, és a nedves gyanta 1/3 térfogatának megfelelő ferroin oldatot használtunk. A folyamat végét a vizes fázis teljes elszíntelenedése jelzi. A feltöltött, vörös színű gyantát desztillált vízzel alaposan átmostuk, majd enyhe nitrogén túlnyomást alkalmazva a csőreaktorba juttattuk. Miután a gyanta egyenletesen leülepedett a csőben, ami 3–4 óráig tartott, a katalizátort nem tartalmazó BZ–elegyet a felső tartályba töltöttük. A reakcióelegy összetétele a következő volt:  $[\text{BrO}_3^-] = 0,6; 0,8$  és  $0,95$  mol dm<sup>-3</sup> (változtattuk a kísérletek során),  $[\text{BrMA}] = 0,4$  mol dm<sup>-3</sup> és  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,42$  mol dm<sup>-3</sup> (melyből  $0,4$  mol dm<sup>-3</sup> a BrMA törzsoldatból származik).

#### 4.3.2. A brómmalonsav törzsoldat előállítása

Minden kísérlethez Zaikin és Zsabotyinszkij receptje alapján [Zaikin] frissen készített brómmalonsav oldatot használtunk. A  $0,4$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú oldat készítéséhez egy mágneses keverővel kevert, csepegtető tölcserrel és golyós hűtővel ellátott háromnyakú gömblombikba bemértünk  $33,3$  cm<sup>3</sup>  $2$  mol dm<sup>-3</sup> NaBr-oldatot,  $25$  cm<sup>3</sup>  $4$  mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldatot és  $20,87$  cm<sup>3</sup> desztillált vizet, majd ebben az elegyben  $10,41$  g malonsavat oldottunk fel. Ezután a reakcióelegyet jéggel  $10$  °C-ra hűtöttük, és a hőmérsékletet ezen az értéken tartva  $20,83$  cm<sup>3</sup>  $1,6$  mol dm<sup>-3</sup> NaBrO<sub>3</sub>-oldatot csepegtettünk hozzá. Minden újabb csepp hozzáadása előtt megvártuk, míg eltűnik a bromát- és bromidionok közötti reakcióban képződő bróm sárga színe. A keletkező bróm a malonsav brómozódására fordítódik.

#### 4.3.3. Kémiai hullámok gerjesztése

A BZ–elegy térfogati sebességét,  $Q$  (cm<sup>3</sup>/s), a N<sub>2</sub>-gáz túlnyomásának változtatásával szabályoztuk. A térfogati sebesség meghatározásához  $5$  cm<sup>3</sup> oldat kifolyási idejét mértük. A kísérleteket akkor kezdtük el, amikor az egymás után mért értékek állandósultak. Amikor nincs nyomás, a csőben lévő gyanta vörös színű. Amint nyomást alkalmazunk, az áramlás megindul, és halványkék színű oxidációs hullámok keletkeznek, amelyek az áramlás irányába haladnak.

#### 4.3.4. A hullámsebesség és hullámhossz meghatározása

A képződő hullámokról CCD-kamerával készített felvételeket videomagnóval rögzítettük. A képeket ImageJ és Optimas nevű programcsomagok segítségével értékeltük ki. Meghatároztuk a DIFICI–hullámok  $c_w$  sebességét, megmérve azt az időt, amíg a hullám egy adott távolságot megtesz a csőben, és  $\lambda$  hullámhosszát, két egymást követő oxidációs front közötti távolságot.

A hullámok sebességét kezdetben az alkalmazott nyomás függvényében határoztuk meg. Az így kapott eredmények azonban nem voltak reprodukálhatók, mivel a csőben lévő gyanta sűrűsége minden kísérletnél más és más volt, s így az áramlási sebességek még azonos nyomás esetén is eltérőek lehetnek. Ahhoz, hogy pontos és reprodukálható mérési eredményeket kapjunk, kalibrációs eljárást kellett kidolgozni az aktuális áramlási sebesség meghatározására.

#### 4.3.5. Kalibráció

A  $Q$  térfogati sebesség ismeretében a  $c_f$  (cm/s) áramlási sebesség könnyen számítható:

$$c_f = \frac{Q}{A} \quad (4.10)$$

ahol  $A$  (cm<sup>2</sup>) a szabad felület a csőben, amelyet az

$$A = \frac{V_o}{L} \quad (4.11)$$

összefüggés alapján határozhatunk meg, ahol  $V_o$  (cm<sup>3</sup>) a szabad térfogat,  $L$  (cm) pedig a csőreaktor hossza.

A  $V_o$  szabad térfogat a következő összefüggés alapján számítható:

$$V_o = V - V_b = r^2 \pi L - V_b \quad (4.12)$$

ahol  $V$  (cm<sup>3</sup>) a csőreaktor teljes térfogata,  $V_b$  (cm<sup>3</sup>) a gyanta térfogata,  $r$  (cm) pedig az üvegcső belső sugara.

A szabad térfogatot kétféle kísérleti módszerrel is meghatároztuk.

*1. módszer:* Ismert térfogatú desztillált vízhez hozzáadunk valamennyi száraz gyantát, és leolvassuk a térfogatváltozást ( $\Delta V$ ). Megvárjuk, amíg a gyanta leülepedik az edény aljára, és leolvassuk a leülepedett gyanta által elfoglalt térfogatot ( $V$ ). Mivel a gyanta szemcséi gömb alakúak és nem töltik ki teljesen a teret, az így elfoglalt ( $V$ ) térfogat nagyobb lesz, mint a száraz gyanta által kiszorított víz térfogata ( $\Delta V$ ). A szabad térfogat teljes térfogathoz viszonyított százalékos arányát a következő képlettel számíthatjuk:

$$\frac{V - \Delta V}{V} \times 100 \quad (\%) \quad (4.13)$$

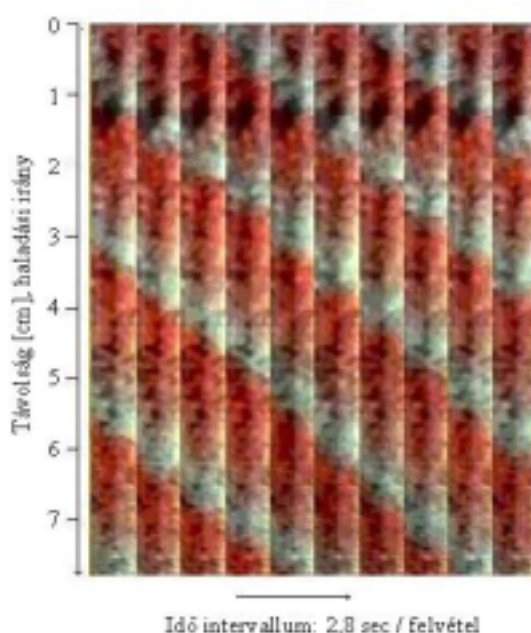
*2. módszer:* Kevés desztillált vízzel tiszta gyantát töltünk a csőreaktorba, majd a vizet kis túlnyomással a gyanta szintjéig kinyomjuk a csőből. Ezután 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaBr-oldatot töltünk a tárolóedénybe, és azt kis túlnyomással átnyomjuk a csövön. A kicsöpögő folyadékot ismert térfogatú, 0,1 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>-oldatot tartalmazó edényben fogjuk fel. Mérjük a kicsöpögő folyadék térfogatát addig,

amíg AgBr kiválást nem tapasztalunk. Ezt a térfogatot elosztva a cső teljes térfogatával megkapjuk a szabad térfogat arányát.

A szabad térfogat mindkét módszer esetén a teljes térfogat 31–34 %-ának adódott.

#### 4.4. Eredmények

A 4.4.1. ábrán BZ–közegben keletkezett DIFICI–hullámok figyelhetők meg. A cső 7,7 cm-es szakaszáról 2,8 másodpercenként készített felvételek követik egymást balról jobbra haladva. A halványkék színű oxidációs hullámok  $c_w = 0,167 \text{ cm s}^{-1}$  sebességgel haladnak lefelé, a folyadékáramlás irányába. A mért közepes hullámhossz  $\lambda = 2,1 \text{ cm}$ . Az ábrán látható felvételek elkészítéséhez a későbbi kísérletekben használt kénsavkoncentrációnál nagyobb értéket alkalmaztunk annak érdekében, hogy jobban látható hullámok képződjenek. Az ábra felső részén látható sötétebb foltoknál a gyanta jobban összetömörödött, és ez a sűrűbb rész kevésbé engedte át a fényt.



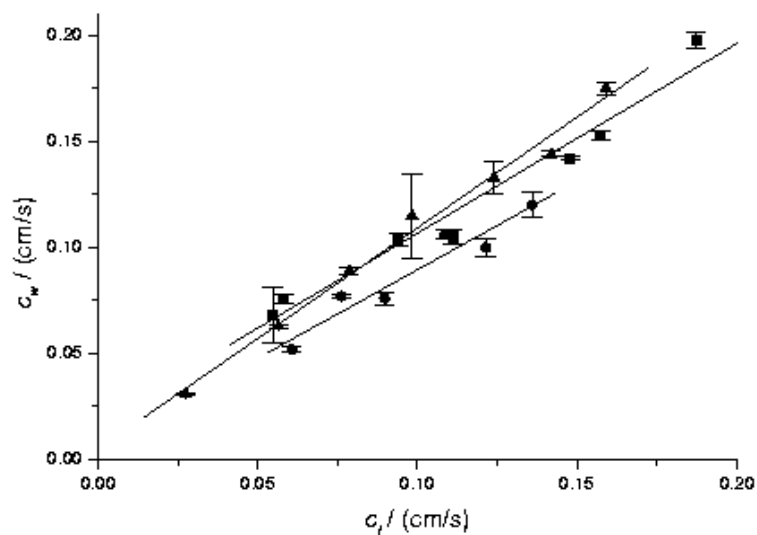
##### 4.4.1. ábra

A BZ–közegben keletkezett DIFICI–hullámok  $c_f = 0,138 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebességnél. Koncentrációk:  $[\text{BrO}_3^-] = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{BrMA}] = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,63 \text{ mol dm}^{-3}$ .

A BZ-rendszerben áramlás hatására képződő DIFICI-hullámokra vonatkozó korábbi modellszámítások [Rovinsky, 1993] azt jósolták, hogy hullámok csak egy kritikus áramlási sebesség felett keletkezhetnek ( $c_{f,krit} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ). Kísérleteinkben, nyomás alkalmazása nélkül (ekkor a gravitáció hatására létrejövő áramlás csak nagyon kis sebességű) nem tapasztaltunk mintázatképződést. A kritikus áramlási sebesség értékét azonban nem tudtuk meghatározni, mert már a kísérleti berendezéssel létrehozható legkisebb,  $2,5 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebesség esetén is hullámképződést tapasztaltunk. Bizonyossággal csak annyit állapíthatunk meg, hogy az áramlási sebesség kritikus értéke a korábbi modellszámítással megjósolt tartományban van.

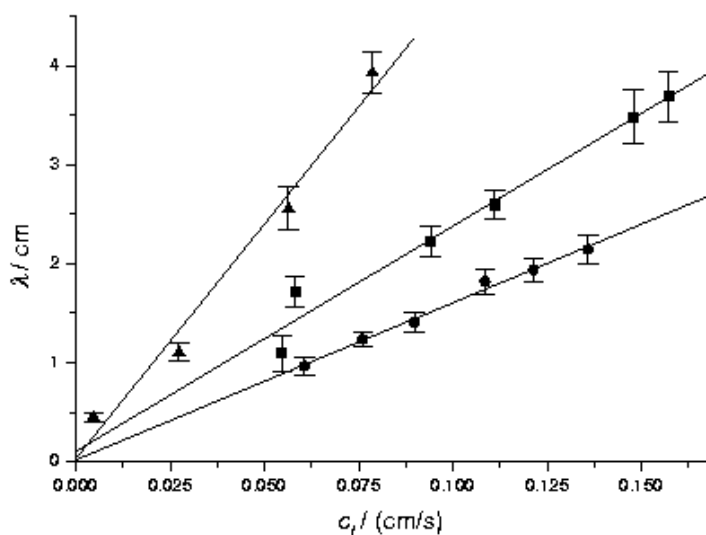
A hullám terjedési sebessége ( $c_w$ ) és a közeg áramlási sebessége ( $c_f$ ) között a 4.4.2. ábrának megfelelő lineáris összefüggést találtunk. Ez az ábrázolás abban különbözik a Rovinsky és munkatársai által közölt ábrától, hogy a nyomásfüggés helyett a jobban reprodukálható áramlási sebesség függést mutatja. Azt tapasztaltuk, hogy a hullám terjedési sebességét csak igen csekély mértékben befolyásolja a bromátion-koncentráció változtatása. Az illesztéssel meghatározott egyenesek meredeksége  $\approx 0,8$ – $1$  közötti értékek adódott mindhárom esetben. A tengelymetszet bromátion-koncentráció függésével kapcsolatban (a nagy kísérleti hiba miatt) nem tudtunk számszerűsíthető összefüggést meghatározni. Általánosan azonban annyit meg lehetett állapítani, hogy adott áramlási sebességnél nagyobb bromátion-koncentráció esetén kicsit kisebb a hullám terjedési sebessége. Az ún. *reakció-diffúzió* körülmények között (oldatokban, gélekben és membránokon) végzett korábbi kísérletek egyértelműen igazolták, hogy a BZ-közegben képződő frontok (hullámok, spirálok) sebessége a bromátion-koncentráció négyzetgyökével arányos. Az, hogy DIFICI-körülmények között a hullámok terjedési sebessége csaknem független a bromátion-koncentrációtól, arra utal, hogy ebben a *reakció-konvekció* rendszerben a hullámok teljesen más mechanizmus szerint képződnek.

A hullámhossz ( $\lambda$ ) áramlási sebességtől ( $c_f$ ) való függését a 4.4.3. ábra mutatja. A hullámhossz centiméteres nagyságrendű. Az ábrázolt értékek átlagok, ugyanis az állandó áramlási sebesség ellenére sem állandósult az oxidációs frontok közötti távolság, hanem bizonyos tartományon belül változott. Ezért az egy hullámsorozatban megfigyelhető hullámhosszak átlagát vettük. Az ábrán jól látható, hogy a hullámhossz az áramlási sebességgel növekszik, a bromátion koncentrációjának növekedésével pedig csökken. A három adatsor log-log ábrázolásából megállapítható, hogy a  $\lambda$  vs.  $c_f$  görbék meredeksége ( $m$ ) a következő arányosság szerint változik a bromátion-koncentrációval:  $m \sim [\text{BrO}_3^-]^{-2,4(\pm 0,1)}$ . A tengelymetszet közel zéró volt mindhárom esetben.



4.4.2. ábra

A DIFICI-hullámok sebessége az áramlási sebesség függvényében különböző bromátion-koncentrációknál:  $[\text{BrO}_3^-] = 0,6$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,8$  ( $\blacksquare$ ),  $0,95$  ( $\bullet$ )  $\text{mol dm}^{-3}$



4.4.3. ábra

A DIFICI-hullámok hullámhossza az áramlási sebesség függvényében a 4.4.2. ábránál megadott bromátion-koncentrációknál.

#### 4.5. A modell

Modellszámításainkhoz a BZ-rendszer Oregonátor-modelljéből levezetett kétváltozós differenciálegyenlet-rendszert kibővítettük a  $\text{HBrO}_2$  diffúzióját és áramlását figyelembe vevő tagokkal. Feltételeztük továbbá, hogy  $M_{\text{ox}}$ , mivel rögzítettük a gyantán, mozdulatlan. Az így módosított egyenletekből a következő dimenziómentes differenciálegyenlet-rendszert vezettük le:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial u}{\partial x} + u(1-u) - \frac{fw(u-q)}{(u+q)} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = u - w \quad (4.15)$$

amelyben  $x$  és  $t$  a dimenziómentes hely és idő ( $0 < x < \infty$ ,  $t > 0$ ),  $u$  és  $w$  pedig az  $\text{HBrO}_2$  ( $X$ ) és  $M_{\text{ox}}$  ( $Z$ ) dimenziómentes koncentrációja:

$$u = \frac{2k_4 X}{k_5 A}, \quad w = \frac{k_c k_4 B Z}{(k_5 A)^2}.$$

ahol  $A$  a bromátion és  $B$  a malonsav állandónak feltételezett koncentrációja. A (4.14) egyenletben szereplő  $f$  az ún. sztöchiometriai faktor, míg

$$\varepsilon = \frac{k_c B}{k_5 A} \quad \text{és} \quad q = \frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5}$$

az Oregonátor-modell már ismert paraméterei. (A fenti kifejezésekben szereplő sebességi együtthatókkal kapcsolatban fontos megjegyezni, hogy indexelésük eltér a Bevezetés 1.2.3. fejezetében alkalmazottól, mert itt és az 5. fejezetben is a leedsi iskola által bevezetett jelölésrendszert használjuk. A sebességi együtthatók és az Oregonátor-modell egyes reakciólépései közötti megfeleltetés a következő:  $k_c - \text{O5}$ ,  $k_2 - \text{O2}$ ,  $k_3 - \text{O1}$ ,  $k_4 - \text{O4}$ ,  $k_5 - \text{O3}$ ).

A (4.14) egyenletben szereplő dimenziómentes áramlási sebesség ( $\phi$ ) és a fizikai valóságban mérhető áramlási sebesség ( $c_f$ ) közötti kapcsolat a következő:

$$c_f = (Dk_5 A)^{1/2} \phi \quad (4.16)$$

ahol  $D$  a  $\text{HBrO}_2$  diffúziós együtthatója. A hely- és időkoordináták dimenziómentesítése a  $(D/k_5 A)^{1/2}$  hosszúság- és  $(k_c B)^{-1}$  időskála alkalmazásával történt.

Kezdetben a rendszer stabilis, homogén egyensúlyi állapotban van. A (4.14) és (4.15) egyenletek alapján az egyensúlyi koncentrációk értéke a következőképpen adható meg:

$$u = w = u_s = \frac{1}{2}(1 - (f+q) + \sqrt{(1-f-q)^2 + 4q(1+f)}) \quad (4.17)$$

Ez az összefüggés minden  $x$  értéknél érvényes. A numerikus szimulációnál fluxusmentes peremfeltételt alkalmazunk a bemenetnél ( $x = 0$ ), valamint nagy távolságban a reaktor végén (formálisan,  $x \rightarrow \infty$ ).

Feltételezzük, hogy a rendszer áramlás és diffúzió hiányában stabilis egyensúlyi állapotban van. Célunk, hogy meghatározzuk azokat a körülményeket, amelyek között a rendszer elveszti stabilitását, azaz kis külső perturbációk hatása nem megszűnik, hanem felerősödik, s ez mintázatképződéshez vezet. Ehhez a lineáris stabilitásvizsgálat nyújt megfelelő eszközt számunkra.

#### 4.5.1. Lineáris stabilitásvizsgálat

Alkalmazzunk kis perturbációkat ( $U, W$ ) a (4.17) egyenlettel megadott egyensúlyi állapot ( $u_s, w_s$ ) körül:

$$u = u_s + U, \quad w = w_s + W.$$

Az így definiált  $u$  és  $w$  függvények (4.14) és (4.15) egyenletekbe történő behelyettesítésével megkapjuk az egyensúlyi pontok stabilitásának vizsgálatára alkalmas ún. linearizált egyenleteket:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial U}{\partial x} + \alpha U - \beta W \\ \frac{\partial W}{\partial t} &= U - W \end{aligned} \quad (4.18)$$

ahol

$$\alpha = 1 - 2u_s - \frac{2qfu_s}{(u_s + q)^2}, \quad \beta = \frac{f(u_s - q)}{(u_s + q)} \quad (4.19)$$

Megjegyezzük, hogy a paraméterek minden reálisan elfogadható értékénél  $\beta > 0$ . Az egyszerűség kedvéért vizsgálatainkat kiterjesztjük a teljes térre ( $-\infty < x < \infty$ ), és feltételezzük, hogy  $t = 0$  időpillanatban egyetlen gerjesztés történik az  $x = 0$  helyen.

Áramlás és diffúzió hiányában a stabilitás feltételeit a következő összefüggésekkel adhatjuk meg:

$$T_r = \alpha - \varepsilon < 0, \quad \Delta = \beta - \alpha > 0 \quad (4.20)$$

A (4.18) linearizált egyenletek megoldásait Fourier-sorozatok alkalmazásával keressük:

$$(U, W) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{U}_0(k), \bar{W}_0(k)) \exp(\omega(k)t + ikx) dk \quad (4.21)$$

s így  $\omega$ -ra a következő diszperziós összefüggés adódik:

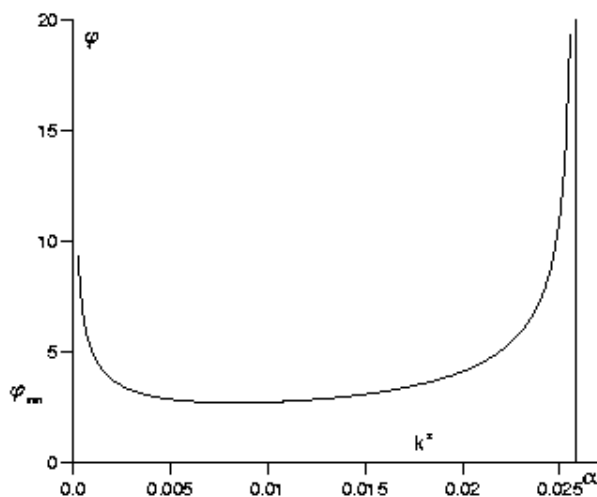
$$\varepsilon \omega^2 + (k^2 + i\phi k - T_r)\omega + \Delta + (k^2 + i\phi k) = 0. \quad (4.22)$$

A (4.21) egyenletben  $\bar{U}_0(k)$  és  $\bar{W}_0(k)$  a kezdeti kis perturbáció Fourier-transzformáltjai és függvényei a  $k$  hullámszámnak.

A (4.22) egyenlet megmutatja, hogy egyedül a diffúzió nem képes destabilizálni a rendszert, mert  $\phi = 0$ , és a (4.20) egyenletekkel megszabott feltételek érvényessége esetén minden  $k$  hullámszám mellett  $\omega$  valós része negatív ( $Re(\omega) < 0$ ), azaz a rendszer a perturbációkkal szemben stabilis marad. Áramlás esetén,  $\phi > 0$ , azonban más a helyzet, és a rendszer elvesztheti stabilitását. A  $\phi-k^2$  paramétersíkban ábrázolható egy görbe, az ún. neutrális görbe, amelyre az igaz, hogy a görbéhez tartozó pontokban  $Re(\omega) = 0$ . A (4.22) diszperziós összefüggésből a neutrális görbe a következő képlettel definiálható:

$$\phi^2 = \frac{(\Delta + k^2)(k^2 - T_r)^2}{k^2(\alpha - k^2)} \quad (4.23)$$

Az egyenlet érvényességéhez ki kell kötni, hogy  $\alpha > 0$ . Ebből az adódik, hogy a neutrális görbe csak a  $0 < k^2 < \alpha$  tartományban értelmezhető, és aszimptotikusan tart a függőleges tengelyhez  $k^2 = 0$  és  $k^2 = \alpha$  értékeknél (4.5.1.1. ábra). A görbének van egy helyi minimuma is, melyet az ábrán  $\phi_{\min}$  jelöl. Ha az áramlási sebesség nagyobb ennél a határértéknél, akkor a  $k$  hullámszám azon tartományában, amely a neutrális görbe két felszálló ága közé esik  $Re(\omega) > 0$ , s a rendszer instabilis lesz a kis perturbációkkal szemben.



4.5.1.1. ábra

A (4.23) egyenlettel definiált neutrális görbe ( $Re(\omega) = 0$ ) a  $\phi-k^2$  paramétersíkban.

A paraméterek értékei:  $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,05$ ,  $f = 2,35$  és  $\phi_{\min} = 2,6670$ .

Ahhoz, hogy meg tudjunk valamit az instabilitás természetéről, meg kell vizsgálnunk a Fourier-integrálok (4.21) aszimptotikus viselkedését nagy  $t$  és rögzített  $x$  értékeknél. Ehhez a legmeredekebb esés módszerét [Jeffreys, H.] használva azt tapasztaltuk, hogy a domináns hozzájárulás a  $k$  komplex sík  $(\omega_s, k_s)$  nyeregponyjából származik (ahol  $(d\omega/dk) = 0$ ). A (4.22) egyenlet szerint a domináns taghoz rendelhető hullámszám értéke  $k_s = -(i\phi/2)$ , és ezt visszahelyettesítve a diszperziós összefüggésbe a következő egyenletet kapjuk:

$$\varepsilon\omega_s^2 + \left(\frac{\phi^2}{4} - T_r\right)\omega_s + \left(\Delta + \frac{\phi^2}{4}\right) = 0, \quad (4.24)$$

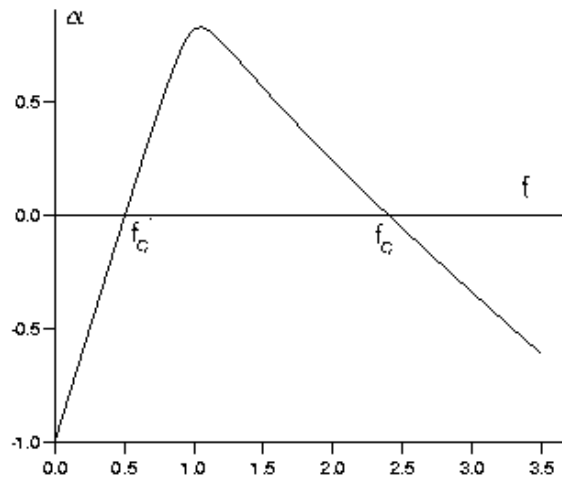
melyből az következik, hogy a (4.20) egyenletekkel megszabott stabilitási feltételek érvényessége esetén minden  $\phi$  értékre  $Re(\omega_s) < 0$ , azaz minden gerjesztés elhal nagy  $t$  és rögzített  $x$  értékeknél. Mivel  $\phi > \phi_{\min}$  áramlási sebességnél létezik egy olyan hullámszám tartomány, ahol  $Re(\omega) > 0$ , a rendszer konvektív instabilis. Ez azt jelenti, hogy létezik egy mozgó koordinátarendszer, amelyben bármely (kis) perturbáció növekedni fog, és véges „gerjesztéssé” fejlődik. Ez aztán végighalad a rendszeren, amely végül visszatér az eredeti, mintázatlan nélküli egyensúlyi állapotba.

A konvektív instabilitás feltételét tehát a (4.19) és (4.20) egyenletek felhasználásával a következőképpen adhatjuk meg:

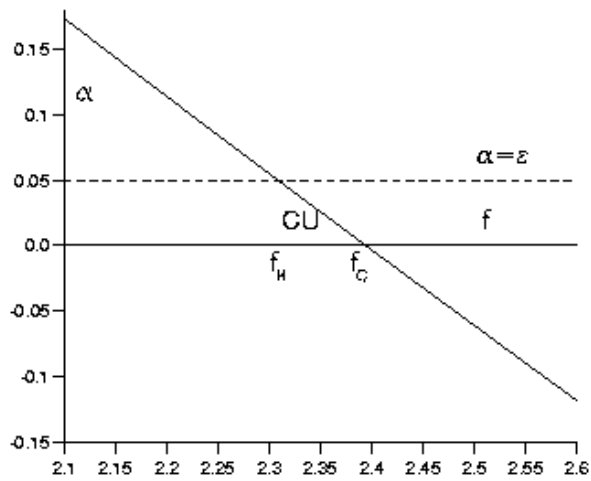
$$0 < \alpha < \varepsilon, \quad \phi > \phi_{\min}. \quad (4.25)$$

A (4.19) egyenlet szerint  $\alpha$  csak  $q$  és  $f$  értékétől függ (de független  $\varepsilon$  értékétől). A 4.5.1.2(a) ábrán  $\alpha$  értékének változása látható  $f$  függvényében ( $q = 0,002$ ). A görbe két helyen metszi a vízszintes tengelyt. Az elsőnél,  $f_{C1} = 0,5061$ , a rendszer oxidált, a másodiknál,  $f_{C2} = 2,3943$ , pedig redukált állapotban van. Az  $\alpha = \varepsilon$  esetben a homogén rendszerben Hopf-bifurkáció következik be. A Hopf-vonal párhuzamos a vízszintes tengellyel, és két pontban metszi az  $\alpha - f$  görbét: az  $f_{H1}$  és  $f_{H2}$  értékeknél ( $\varepsilon = 0,05$  esetén  $f_{H1} = 0,5317$  és  $f_{H2} = 2,3087$ ). Az  $f_{H1}$  és  $f_{C1}$  ( $i = 1, 2$ ) értékek közötti tartományokban a rendszer konvektív instabilis, ha  $\phi > \phi_{\min}$ . A 4.5.1.2 (b) ábrán a rendszer redukált állapotban van. A konvektív instabilitás tartományát CU-val jelöltük.

A 4.5.1.2.(a) ábra alapján két fontos észrevételt tehetünk. Az első az, hogy valószínűleg mind az oxidált (kis  $f$  és nagy  $u_s$  értékeknél), mind a redukált állapotban (nagy  $f$  és kis  $u_s$  értékeknél) létezik konvektív instabilis tartomány. Talán ennél is fontosabb, hogy ezek az igen keskeny tartományok közel vannak ahhoz a tartományhoz, amelyben a jólkevert, zárt rendszer oszcillál. A konvektív instabilitás tartománya csökken, ahogy  $\varepsilon$  értéke csökken, vagyis a rendszer gerjeszthetőbbé válik.



(a)

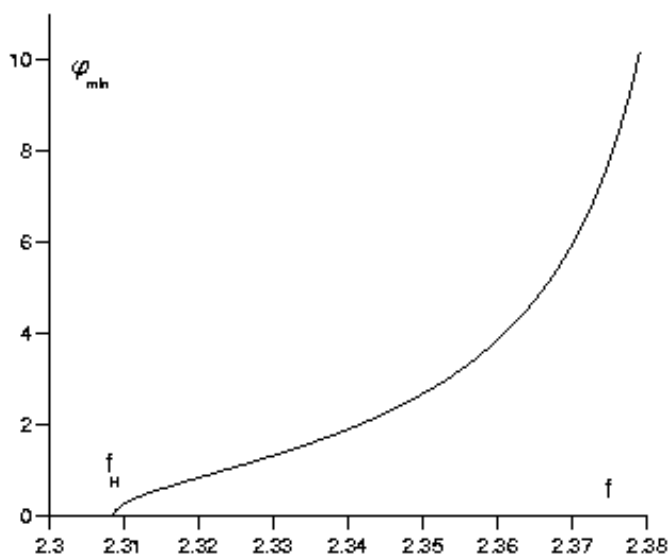


(b)

4.5.1.2. ábra

$\alpha$  értékének változása  $f$  függvényében ( $q = 0,002$ ). Az  $f_c$ -vel jelölt pontok, ahol az  $\alpha - f$  görbe metszi a vízszintes tengelyt, kijelölik a konvektív instabilitás tartomány alsó és felső határait. (b) Konvektív instabilitás azonban csak az  $f_H$  és  $f_c$  pontok közötti tartományban lehetséges. Az  $f_H$ -val jelölt pont az  $\alpha = \varepsilon$  egyenes és az  $\alpha - f$  görbe metszéspontja.

Ha a többi paraméter értéke állandó, akkor a redukált állapotban (4.5.1.2.(b) ábra) az  $f$  értékének az  $f_H$  Hopf-bifurkációs pontból az  $f_C$  ( $\alpha = 0$ ) értékig történő növelésekor a rendszer a konvektív instabilis állapotban marad, ha az áramlási sebesség nagyobb a kritikus  $\phi_{\min}$  értéknél. Megjegyezzük, hogy  $\phi_{\min}$  értéke függ az összes kinetikai paramétertől. Ha  $f > f_C$  teljesül, a rendszer stabilis minden  $\phi$  értéknél. A 4.5.1.3. ábrán  $\phi_{\min}$  látható  $f$  függvényében ( $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,05$ ). Megfigyelhető, hogy  $f \rightarrow f_H$  esetén  $\phi_{\min} \rightarrow 0$ , illetve  $f \rightarrow f_C$  esetén  $\phi_{\min} \rightarrow \infty$ , amint az a (4.23) egyenlet alapján várható.



**4.5.1.3. ábra**

$\phi_{\min}$  értékének változása  $f$  függvényében a redukált állapotú rendszerben  
( $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,05$ ).

#### 4.5.2. Modellszámítás

A (4.14)–(4.15) egyenletek megoldásához a Crank–Nicolson–módszeren alapuló standard implicit algoritmust alkalmaztuk. Az időlépésenként adódó nemlineáris véges differenciaegyenletek megoldásához Newton–Raphson iterációt használtunk. A vizsgált térbeli tartomány 12000 gridpontból állt, és  $\Delta x = 0,1$  lépéshosszakat alkalmaztunk. Az időskálán változtatható lépéshosszt használtunk, a megfelelő pontosságú számolás érdekében a tipikus érték  $\Delta t = 0,016$  volt.

Az integrálást a rendszer homogén egyensúlyi állapotából indítottuk, kismértékben megnövelve  $u$  értékét az első 10 gridpontban. Az integrálás ideje alatt nem alkalmaztunk további perturbációt, és a tartomány mindkét végén fluxusmentes peremfeltételt szabtuk meg.

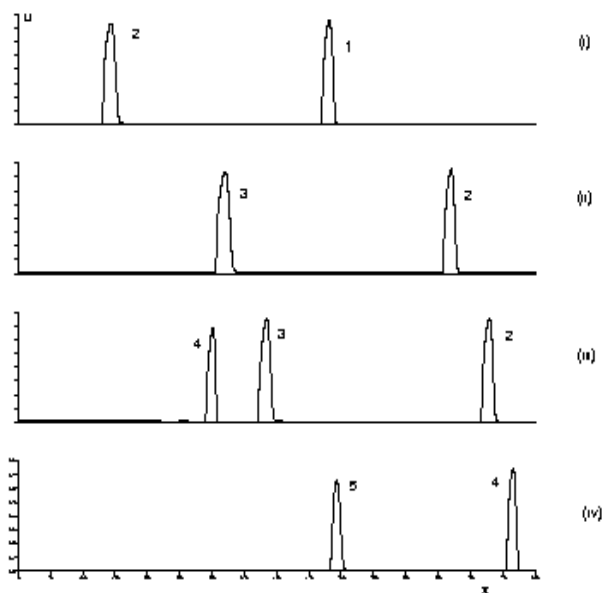
A konvektív instabilitás kifejlődésének vizsgálatára végzett számításokor a következő értékeket használtuk:  $\varepsilon = 0,05$ ,  $q = 0,002$ ,  $f = 2.32$ . Ezen paraméterek alkalmazásával  $\phi_{\min} = 0,822$  kritikus áramlási sebességet kaptunk. A 4.5.2.1. ábrákon a  $\phi = 1,5$  áramlási sebességgel számított eredmények láthatók. A 4.5.2.1(a) és (b) ábrákon az  $u$  és  $w$  dimenziómentes koncentrácioprofilját láthatjuk különböző időpontokban, (i) – (iv) görbék. Az 4.5.2.1(c) ábrán az  $u$  koncentrácioprofiljában egymás után megjelenő hullámcsúcsok vándorlása figyelhető meg a cső mentén.

A perturbációt  $t = 0$  időpontban alkalmaztuk, ami iniciálta az első hullámot. Ennek sebessége ( $c = 60,8$ ) jóval nagyobb, mint az áramlás nélküli reakció-diffúzió rendszerben számítható hullám sebessége ( $c = 29,9$ ). Ez az első hullám végighalad a rendszeren, majd a kellőképpen regenerálódott közegben egy második hullám keletkezik. A második hullám a haladás irányában távolabb alakul ki, mint ahol a kezdeti perturbációt alkalmaztuk (lásd 4.5.2.1(c) ábra).

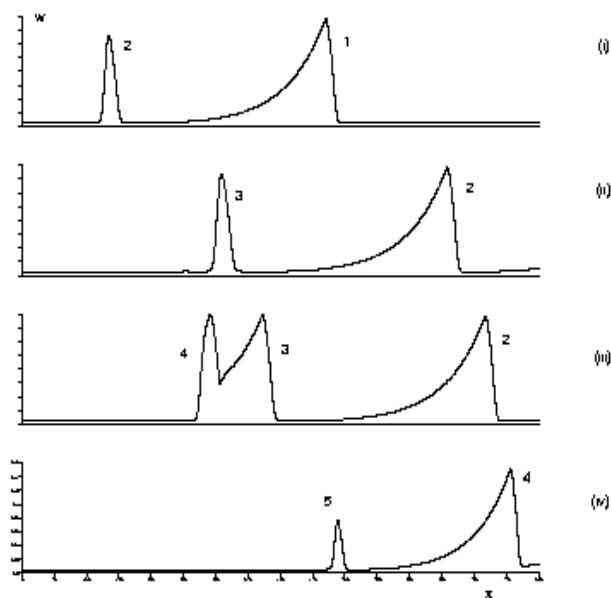
A 4.5.2.1(a)(i) és (b)(i) ábrák akkor készültek ( $t = 7,98$ ), amikor a második hullám éppen kialakult. Ahogy ez második hullám előrehalad, megjelenik egy újabb kis hullámcsúcs is, de ez a második hullám regenerálódó végébe ütközve elhal. A 4.5.2.1(b)(i) ábrán látható  $w$  profil pulzus jellegű. A hullámok hátsó része lemarad és csak az eleje halad előre. Kezdetben a második hullám sebessége egy kicsit nagyobb, mint az elsőé.

A 4.5.2.1(a)(ii) és (b)(ii) ábrákon az látható, hogy  $t = 16,39$  időpontban a második hullám már majdnem kijut a számolási tartományból, s időközben megjelent a harmadik hullám is, a haladás irányában távolabb, mint ahol a második keletkezett. A harmadik hullám egy kissé nagyobb sebességgel terjed, mint az első kettő.

A negyedik hullám nemsokkal a harmadik után és hozzá nagyon közel képződik, (4.5.2.1(a)(iii) és (b)(iii) ábrák,  $t = 17,35$ ), és kezdetben nagyon kicsi a sebessége. Mivel a harmadik hullám relaxálódó részében alakul ki, a nagyobb inhibitor-koncentráció hatására amplitúdója először csökken, majd ahogy a két hullám szétválk, az amplitúdó növekedésével ebből is egy teljes hullám alakul ki. Ahogy egyre jobban elválk a harmadik hullámtól, úgy nő a sebessége.



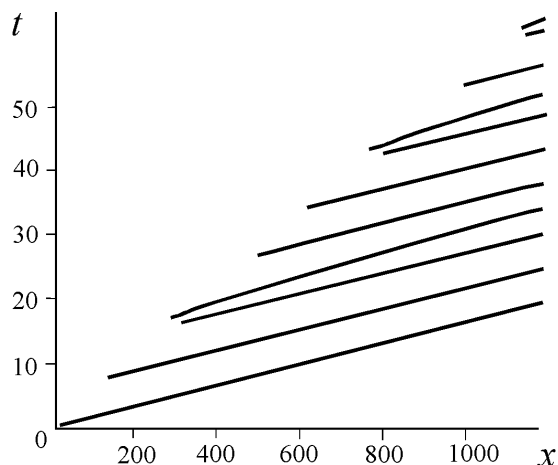
a)



b)

**4.5.2.1(a, b) ábra**

Az  $u$  (a) illetve  $w$  (b) dimenziómentes koncentrációprofilja  
 $t = 7,98; 16,39; 17,35$  és  $26,81$  időpontokban ( $\varepsilon = 0,05, q = 0,002, f = 2,32 \phi = 1,5$ ).



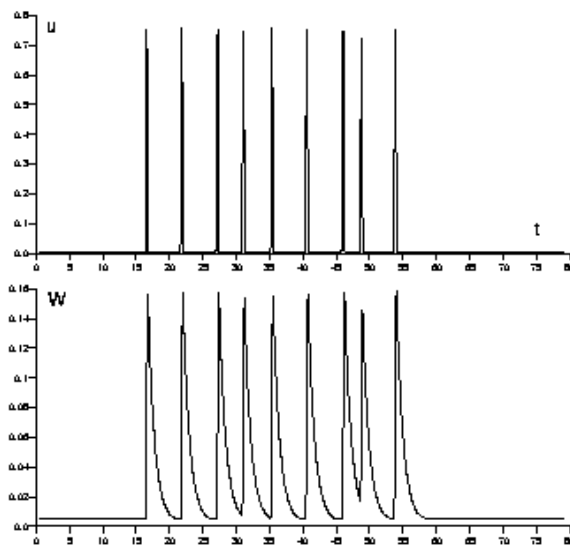
4.5.2.1(c) ábra

Az  $u$  koncentrácioprofiljában egymás után megjelenő hullámcsúcsok vándorlása.

A következő esemény az ötödik hullám megjelenése ( $t = 26,81$ ), amely akkor következik be, amikor a negyedik hullám már majdnem kijutott a számolási tartományból (4.5.2.1(a)(iv) és (b)(iv) ábrák). Ahogy az ötödik hullám előre halad, közvetlenül mögötte megjelenik egy kis hullámcsúcs, de ebből nem fejlődik ki újabb hullám. Az ötödik hullám sebessége összemérhető a második és harmadik hulláméval. Miután az ötödik hullám megtesz egy bizonyos távolságot, és mögötte a rendszer kellőképpen regenerálódik, egy újabb, hatodik hullám jelenik meg, hasonló módon, mint ahogy a második alakult ki (lásd 4.5.2.1(c) ábra). Ez megint a haladás irányában távolabb képződik, mint ahol az ötödik képződött. Ahogy a hatodik hullám előrehalad, mögötte egy újabb hullámpár képződik (a hetedik és nyolcadik hullám) ahhoz hasonló módon, ahogy a harmadik és negyedik hullám alakult ki (4.5.2.1(c) ábra). Ezek is távolabb jelennek meg, mint az előzőek. Az idő előrehaladásával újabb és újabb hullámok jelennek meg, ennél a számolásnál mindösszesen 11, bár az utolsó kettő már csak a számolási tartomány határán alakult ki. Habár a vizsgált esetben több hullám képződését nem tapasztaltuk, úgy gondoljuk, hogy a számolási tartomány növelésével a fent leírt módon további hullámok képződését tapasztalnánk. Fontos megfigyelés, hogy majdnem mindegyik hullám a terjedési irányban egy kicsit távolabb jelenik meg, mint az öt megelőző (4.5.2.1(c) ábra).

Azt követően, hogy a hullámsorozat végighalad a rendszeren, visszaáll az eredeti, egyensúlyi állapot ( $u = w = u_s$ ). Ezt illusztráljuk a 4.5.2.2. ábrán, amelyen az  $u$  és  $w$  értékének időbeli változása látható a cső egy belső pontjában ( $x = 1000$ ).

Jól megfigyelhető, hogy jelentős idő telik el, mire a kezdeti perturbáció hatása megjelenik ebben a pontban. Ahogy a hullámsorozat áthalad a vizsgált ponton, a pulzusszerű kilengés még többször megismétlődik, de végül a rendszer visszatér eredeti, egyensúlyi állapotába (és ott is marad). Még egy fontos megfigyelés volt az, hogy ha áramlás nélkül, vagy a kritikus értéknél kisebb áramlási sebességnél vizsgáltuk a rendszert, akkor mindig csak egy hullám alakult ki.



4.5.2.2. ábra

Az  $u$  és  $w$  időbeli változása az  $x = 1000$  pontban a hullámsorozat elhaladása közben.

#### 4.6. A modellszámítás és a kísérletek eredményeinek összehasonlítása

Megpróbáltunk kapcsolatot keresni a modellszámítások és a kísérletek eredményei között. A dimenziómentes adatok valódi fizikai mennyiségekre történő átváltásához szükségünk volt  $k_5$ ,  $D$  és a  $H^+$  koncentrációjának értékére (lásd pl. (4.16) egyenletet). A kísérletekben  $[H^+] \cong 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$  volt,  $k_5 = 42 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Scott, 1991], és a  $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  értékeket pedig az irodalomból választottuk. Ez utóbbi azonos  $\text{HBrO}_2$  oldatfázisbeli diffúziós együtthatóval, bár realisabb lenne ha egy „effektív,” diffúziós együtthatót alkalmazánk, figyelembe véve, hogy a reaktor töltete porózus anyag. Az  $A$ -ra vonatkozó középértékkel ( $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ ) számolva a következő skálázási faktorokat kaptuk:

$$\left( \frac{D}{k_5 A [\text{H}^+]} \right)^{1/2} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}, \quad (4.27)$$

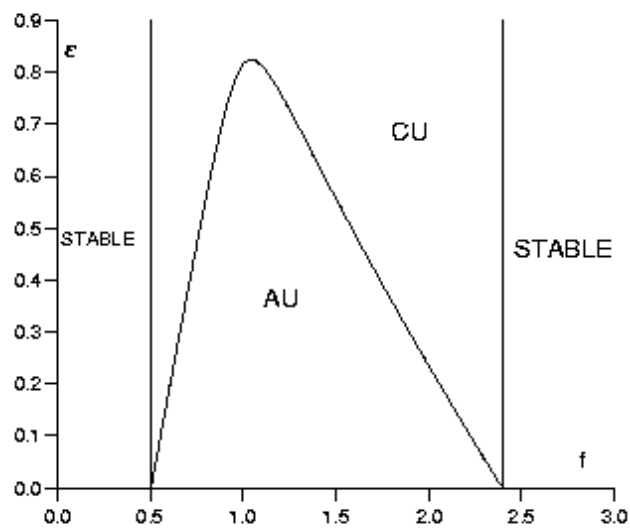
$$(Dk_5 A [\text{H}^+])^{1/2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$$

A 4.5.2.1. és 4.5.2.2. ábráknál megadott paraméterekkel számított minimális áramlási sebesség  $\phi_{\min} = 0,822$ , ami  $c_{f,\text{crit}} \cong 1,3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  értéknek felel meg. (Ez megegyezik a Rovinsky és Menzinger által megjósolt értékkel [Rovinsky, 1993]). Ha ezt szeretnénk a kísérletben megfigyelni, akkor valószínűleg nem tudnánk megkülönböztetni attól az állapottól, amikor nem áramlik a BZ-elegy. Ahogy azt korábban leírtuk, ilyen kis áramlási sebességet nem is tudtunk a kísérleti berendezésünkkel előállítani.

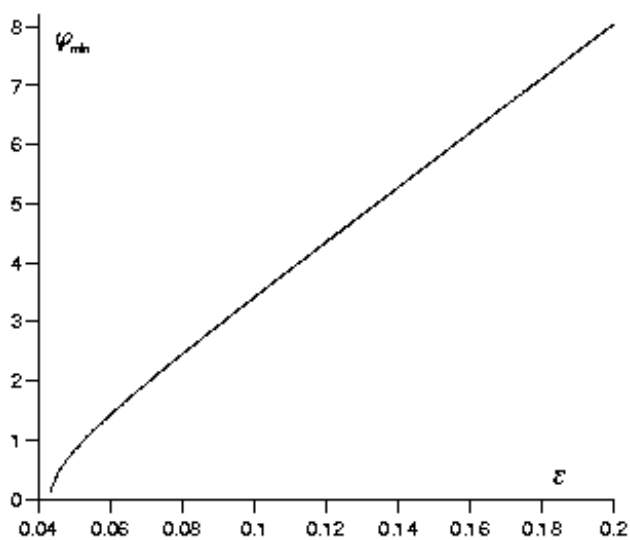
A 4.5.2.1. és 4.5.2.2. ábrákon bemutatott eredmények számításakor használt  $\phi = 1,5$  érték  $c_f \cong 0,024 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebességnek felel meg. A számítás során a tipikus hullámhossz 350 dimenziómentes egység volt, amiből  $\lambda = 0,42 \text{ cm}$ . Ez jól egyezik a  $0,024 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebességhez tartozó becsült hullámhosszértékkel (4.4.3. ábra, középső görbe). A hullám terjedési sebességének összehasonlításához az elméletből vett  $\varepsilon c = 0,05 \times 60,8 \cong 3,0$  értéket használva  $c_w \cong 0,05 \text{ cm s}^{-1}$  sebességet számoltunk, ami elfogadható egyezést mutat a 4.4.2. ábrán látható kísérleti hullámsebesség értékkel.

A lineáris stabilitásvizsgálat azt mutatta, hogy konvektív instabilitás csak a paraméterter egy keskeny tartományában lehetséges. Ezért a kísérletek során nagy gondot kell fordítani a paraméterek értékének beállítására. Számításaink szerint a tartomány szélessége számottevően növelhető  $\varepsilon$  értékének növelésével, azaz a savasság csökkentésével. Ezt illusztrálja a 4.6(a) ábra. Az ábrán a konvektív instabilitás tartománya (CU) mellett az ún. abszolút instabilitás (AU) tartományt is feltüntettük. Ebben a tartományban zárt rendszerben oszcilláció, áramló rendszerben pedig mozgó hullámsorozatok folytonos megjelenése várható. Ezen a két tartományon kívül a rendszer minden más áramlási sebességnél stabilis (STABLE).

Adott  $f$  és  $q$  értékeknél  $\varepsilon$  növelésével nő a kritikus áramlási sebesség (4.6(b) ábra). Eltekintve a kis  $\varepsilon$  értékeknél megfigyelhető elhajlástól,  $\phi_{\min}$  lineárisan növekszik  $\varepsilon$  növelésével. Általánosságban tehát megállapítható, hogy  $\phi_{\min}$  értéke növekszik, ha  $f$  és  $\varepsilon$  értékét növeljük a konvektív instabilitás tartományán belül. Az Oregonator-modell szerint a rendszer akkor gerjeszthető, ha  $\varepsilon$  értéke kicsi. Ez arra utal, hogy ha kevésbé gerjeszthető elegyet használunk, akkor a DIFICI-hullámok megjelenéséhez tartozó kritikus áramlási sebesség elegendően nagy lesz ahhoz, hogy kísérletileg is könnyebben meghatározható legyen.



(a)



(b)

#### 4.6. ábra

(a) A konvektív instabilitás (CU) és az abszolút instabilitás (AU) tartományai az  $\varepsilon$ - $f$  paramétersíkon ( $q = 0,002$ ). (b)  $\phi_{\min}$  kritikus áramlási sebesség  $\varepsilon$  függvényében ( $f = 2,32$  és  $q = 0,002$ ).

#### 4.7. Összefoglalás

A BZ-rendszerrel végzett kísérletekkel igazoltuk, hogy olyan áramló kémiai rendszerben, amelyben különböző a reaktánsok áramlási sebessége, az áramlás hiányában egyensúlyban lévő rendszer az áramlás hatására elveszítheti a kis perturbációkkal szembeni stabilitását, s így mozgó hullámok képződhetnek. Az irodalomban korábban közölt megfigyeléseket azzal egészítettük ki, hogy pontos mérésekkel meghatároztuk a DIFICI-hullámok terjedési sebességének és hullámhosszának a bromation-koncentrációtól valamint az áramlási sebességtől való függését. Ennek során eljárást dolgoztunk ki az aktuális áramlási sebesség kísérleti meghatározására is.

A BZ-reakció kétváltozós reakció-diffúzió-konvekció modelljének (amely figyelembe veszi a  $\text{HBrO}_2$  diffúzióját és áramlását, míg a katalizátor rögzített) lineáris stabilitás vizsgálata, valamint a numerikus integrálások eredményei egyértelműen igazolták a DIFICI-instabilitás konvektív jellegét: a kezdeti perturbáció hatására egy hullámsorozat alakul ki, amely az áramlás irányában végigterjed a reaktoron, végül a rendszer visszatér eredeti egyensúlyi állapotába.

Általánosságban megállapíthatjuk, hogy a modell megfelelő egyezést mutat a kísérletekkel, s így fontos szerepe lehet a további kísérletek tervezésében. A modellszámítás során azonban tapasztaltunk egy olyan új jelenséget, amely különbözik a kísérletekben megfigyeltektől. A modellszámítás során a hullámok egymás után és (egy-egy kivételtől eltekintve) az áramlás irányában mindig kissé távolabb jelentek meg, mint a megelőző hullámok. Ezzel szemben a kísérletekben azt tapasztaltuk, hogy egy adott áramlási sebességnél az összes hullám a cső teljes hosszában egyszerre alakul ki. Ennek az eltérésnek számos oka lehet. Az egyik lehet például az, hogy a modellszámítás során a reaktor hossza közelítőleg 14 cm volt, míg a kísérletekhez 30 cm hosszú csövet használtunk, tehát csak a cső első felét modelleztük. A másik, talán fontosabb ok az lehet, hogy a számításokban csak egyetlen perturbációt alkalmaztunk a csőreaktor elején, míg a kísérletek során a cső teljes hosszában elképzelhető kis perturbációk (például az áramlási sebesség kicsiny változásának hatására). A konvektív instabilitást mutató kémiai rendszerekre vonatkozó legújabb elméleti vizsgálatok eredményei azt jelzik, hogy áramlás hatására jelentős mértékben felerősödhetnek az időfüggő kis perturbációk is, és ez folyamatos hullámképződést idézhet elő [Satnoianu, 1999, 2000]. Ezek a hullámok az egész reaktor mentén egyszerre vagy közel egyidőben jelenhetnek meg.

## 5. Az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO)

### 5.1. Bevezetés

Az FDO (flow distributed oscillation) típusú mintázatképződés lehetőségét elsőként Andrésen és munkatársai vetették fel [Andrésen]. Elméleti megfontolások alapján megjósolták, hogy stacionárius mintázatok képződhetnek olyan reaktív, áramló rendszerben is, amelyben az aktivátor és inhibitor diffúziós együtthatói azonosak, és mindkét részecske azonos sebességgel áramlik. Egy ilyen rendszer az ún. reakció-diffúzió-konvekció egyenletekkel írható le:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= f(X, Y) + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} - v \frac{\partial X}{\partial r} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= g(X, Y) + D \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} - v \frac{\partial Y}{\partial r}\end{aligned}\quad (5.1)$$

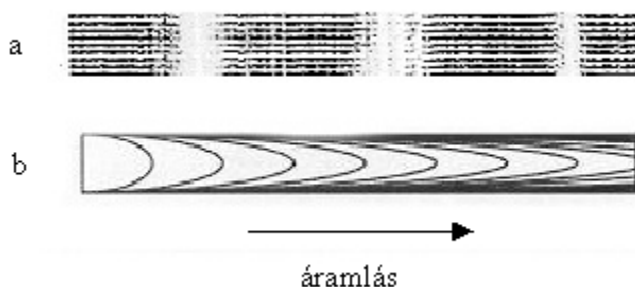
ahol  $D$  a diffúziós együttható,  $v$  a lineáris áramlási sebesség,  $f(X, Y)$  és  $g(X, Y)$  függvények pedig az  $X$  és  $Y$  részecskék kinetikáját jellemzik. Az azonos diffúziós együttható és áramlási sebesség kizárja a Turing- és a DIFICI-típusú instabilitást. A kémiai mintázatok FDO-körülmények közötti képződésének feltétele, hogy jól kevert zárt rendszerben a reakció oszcilláljon. Tétélezzük fel, hogy egy oszcillációs ciklus kezdetét éles színváltozás jelzi, s ennek periódusidejét jelöljük  $T$ -vel. A mintázat képződését az áramló rendszerben a következőképpen magyarázhatjuk. Vegyünk egy térfogatelemet, amely a  $t = 0$  időpontban az  $r = 0$  helyen van. Dugószerű áramlás esetén ez a térfogatelem  $t$  idő elteltével az  $r = vt$  helyen lesz. Ha a diffúzió hatását elhanyagoljuk, akkor színváltozás abban a térfogatelemben következik be, amelyik a periódusidő elteltével pontosan  $r = vT$  távolságot (vagy ennek egészszámú többszörösét) tett meg. Az így képződő, térben periodikus mintázat hullámhossza tehát lineárisan függ az áramlási sebességtől:

$$\lambda = vT \quad (5.2)$$

Ha az áramlási feltételek nem változnak meg, akkor az így létrehozott mintázatok időben állandóak, stacionáriusak.

FDO-típusú mintázatképződést elsőként Kaern és Menzinger figyelt meg a BZ-rendszerrel végzett kísérleteikben [Kaern, 1999]. Azt tapasztalták, hogy az áramlási sebesség megváltoztatása után egy új hullámhossz-érték stabilizálódott, melynek nagysága lineárisan függ az áramlási sebességtől. Igazolták azt is, hogy stacionárius FDO-mintázat csak egy kritikus értéknél nagyobb áramlási sebesség alkalmazásakor képződik. Ennél kisebb áramlási sebesség esetén pedig mozgó hullámok megjelenését tapasztalták.

Kísérleteikben egy 10 mm belső átmérőjű, üvegyöngyökkel ( $\varnothing$ : 3 mm) megtöltött üvegcsövet használtak. A cső bemeneti nyílását egy CSTR kivezető nyílásával kötötték össze, s így a csövet a CSTR-ből állandó térfogati sebességgel kiáramló oldattal táplálták. Az üvegyöngyökre azért van szükség, mert hatásukra a csőben ún. „dugószerű” áramlás alakul ki (5.1.1(a) ábra). Összehasonlításként üvegyöngyök alkalmazása nélkül is elvégezték a kísérletet, s ekkor az 5.1.1(b) ábrán látható elnyúlt profilú mintázat alakult ki, amelyet a lamináris, Poiseuille-áramlás okozott.



**5.1.1. ábra**

- (a) A BZ-közegben keletkező hullámprofilok üvegyöngyök alkalmazásakor,  
 (b) A Poiseuille-áramlás hatása a hullámprofilra [Kaern, 1999].

Megvizsgálták azt is, hogy milyen hatása van annak, ha megváltozik a BZ-rendszer CSTR-beli „stacionárius” állapota. A kísérlet kezdetekor a CSTR-ben a BZ-rendszer a piros színű (redukált) állapotban volt, a csőben pedig kék színű sávokból álló mintázat alakult ki. Az alkalmazott kísérleti körülmények között ez a CSTR-beli állapot azonban metastabilis, és 24 perccel a kísérlet megkezdése után a rendszer hirtelen átváltott a kék (oxidált) állapotba. Ezután a kék színű sávok nagy része eltűnt a csőben, a megmaradt hullámok pedig az áramlás irányába haladtak. Bizonyos idő elteltével új sávok is megjelentek, s a csőbeli mintázat stabilizálódott. Megmérve az új mintázat hullámhosszát azt tapasztalták, hogy a kezdeti feltételek megváltozása nem befolyásolta jelentősen a hullámhossz értékét.

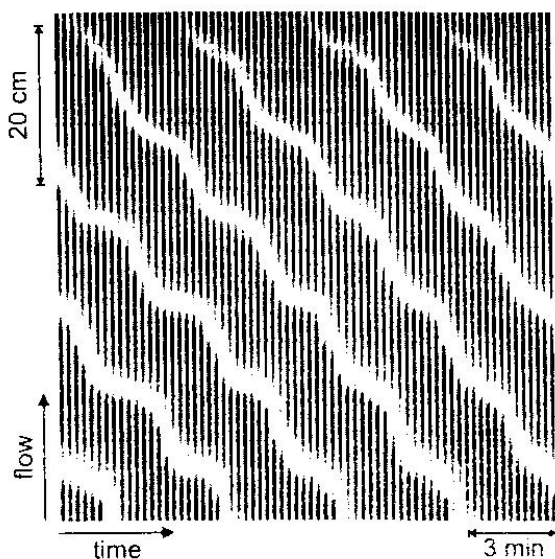
Az (5.2.) egyenlet alapján a hullámhossz vs. áramlási sebesség adatokból elvileg könnyen kiszámolható a zárt rendszerbeli oszcilláció periódusideje. Kaern és Menzinger az így kapott értéket azonban 40 %-kal kisebbnek találta, mint a zárt rendszerben mért periódusidő. A különbséget okozó tényezők közül kizárható a  $\text{CO}_2$  képződés, az  $\text{O}_2$  zavaró hatása és a tökéletlen keveredés a CSTR-ben. Arra következtettek, hogy a periódusidő csökkenését az üvegyöngyök között kialakuló turbulens diffúzió okozhatja. A turbulens hidrodinamikának köszönhetően ugyanis

az üvegyöngyökkel töltött csőben az effektív áramlási sebesség jóval nagyobb lehet, mint az egyszerű molekuladiffúzióból származó anyagtranszport sebessége.

A csőben megjelenő sávok (hullámok) határvonalai kissé elmosódtak, nehezen meghatározhatók, annak ellenére, hogy a zárt rendszerbeli oszcillációt éles színváltás kíséri. Ez a diffúzió hatására vezethető vissza. Ugyanis, amikor az aktivátor az előző hullám által „hátrahagyott”, inhibitorban gazdag oldatrészbe diffundál, az aktivátorkoncentráció növekedése felgyorsítja az inhibitor fogyasztását. Így ebben az áramló oldatrészletben a színváltozás kicsit hamarabb következik be, mint akkor, ha az áramlás ideális, „diffúziómentes” körülmények között történne.

A szerzők modellszámításokat is végeztek (az ún. Zhabotinsky-Rovinsky modell alkalmazásával), s eredményeik jó egyezést mutattak a kísérletekkel.

Kaern és Menzinger egy későbbi cikkben [Kaern, 2000(a)] pulzáló, mozgó hullámok megfigyeléséről számolt be, amelyeket kevéssel a kritikus érték alatti áramlási sebesség alkalmazásával kaptak. A kísérleti eredményeket bemutató 5.1.2. ábrán a hullámok lefelé terjednek.

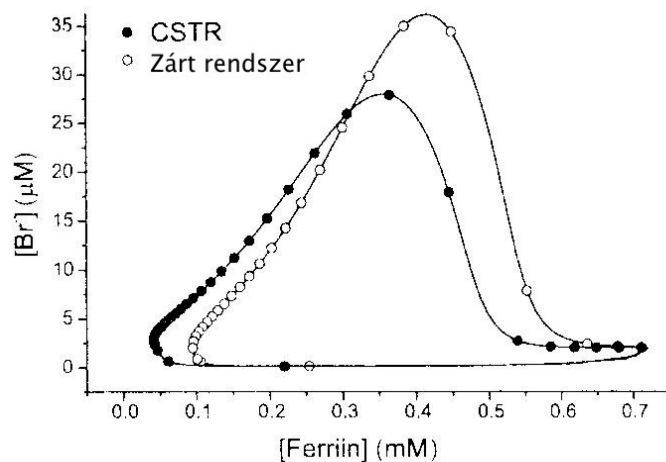


**5.1.2. ábra**

Pulzáló FDO-hullámok az áramló BZ-rendszerben [Kaern, 2000(a)].

Jól látható, hogy minden hullám két szakaszból tevődik össze: egy lassabban és egy gyorsabban haladóbból, amelyek váltakozva, lépcső alakú görbét eredményeznek a hely-idő grafikonon. A lassú és a gyors szakaszok minden hullámnál ugyanabban a fázisban jelennek meg. Így kettős periodicitás alakul ki: az egyik vízszintesen (az időskála mentén), a másik pedig függőlegesen (az

áramlás irányában). A jelenség értelmezésére egy kinematikus leírást ajánlottak, amely azon alapszik, hogy a csőben áramló oldatrészletben illetve a CSTR-ben lejátszódó oszcillációhoz különböző határciklusok rendelkeznek. Az 5.1.3. ábrán látható határciklusokat úgy kapták, hogy egy-egy oszcillációs ciklusban azonos, rövid időközönként meghatározták a bromidion és a ferriin koncentrációját.



**5.1.3. ábra**

A csőben áramló oldatrészletben illetve a CSTR-beli rendszerben lejátszódó oszcillációhoz rendelhető határciklusok [Kaern, 2000(a)].

A jelek sűrűsödéséből jól látható, hogy kis bromidion- és ferriin-koncentrációnál mindkét rendszerben lelassulnak a folyamatok, bár ez a hatás a CSTR-beli oszcillációnál erőteljesebb. Amikor a CSTR-beli rendszer a határciklus lassú szakaszában van, a kilépő folyadék részlet oszcillációja majdnem ugyanabban a fázisában van, mint a csőben lévő „szomszédos” oldatrészleté. Ezzel szemben, amikor a CSTR-beli rendszer a határciklus gyorsabb szakaszában van, a két oldatrészlet oszcillációja között jelentős a fáziskülönbség. Az így kialakuló periodikus és „szegmentált” fázisgradiens az oka annak, hogy a hullámok oszcilláló sebességgel terjednek a csőben, s így lassabban ill. gyorsabban mozgó szakaszok váltakoznak egymással.

Azonos [Merkin] és különböző [Satnoianu, 2000] diffúziós együtthatójú ionos részecskéket feltételezve modellszámításokkal vizsgálták a külső elektromos mező alkalmazásakor kialakuló, eltérő sebességű ionáram hatását a mintázat-képződésre. Mivel a képződött mintázatok az FDO- és a Turing-struktúrák keverékének tekinthetők, ezért „áramlás indukálta struktúráknak” nevezték el.

Bamforth és munkatársai [Bamforth] modellszámítások alapján megjósolták, hogy reális kísérleti körülmények között FDO–mintázatok képződhetnek a klórdioxid-jód-malonsav (CDIMA) rendszerben, és általánosan alkalmazható formulákat adtak meg a mintázatképződés kritikus feltételeire. Az Oregonátor-modell alkalmazásával hasonló levezetést végeztem a BZ–rendszerre.

## 5.2. FDO-jelenségek a BZ–rendszerben: modell és stabilitásvizsgálat

Az Oregonátor-modellből levezetett kétváltozós differenciálegyenlet-rendszert kibővítettük a  $\text{HBrO}_2$  és az  $M_{\text{ox}}$  diffúzióját és áramlását figyelembe vevő tagokkal. Az egyszerűség kedvéért azonos diffúziós együtthatót és áramlási sebességet tételezünk fel mindkét részecskére. Az így módosított egyenletekből a következő dimenziómentes differenciálegyenlet-rendszert vezettük le:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \phi_p \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \left\{ u(1-u) - f \frac{v(u-q)}{u+q} \right\} \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \phi_p \frac{\partial v}{\partial x} + u - v \end{aligned} \quad (5.3(a,b))$$

Vegyük észre, hogy ez tulajdonképpen csak annyiban más, mint a DIFICI–jelenséget leíró (4.14)–(4.15) egyenletek, hogy most mindkét egyenlet tartalmazza a diffúziót és áramlást kifejező tagokat! Egy másik, látszólag jelentős különbség, hogy az  $\varepsilon$  paraméter most az első egyenlet jobb oldalán szerepel. Ez azonban csak abból származik, hogy az idő- és a helykoordinátákat most másképp, a következő skálázás szerint dimenziómentesítettük:  $t_{\text{ref}} = (k_c B)^{-1}$  és  $x_{\text{ref}} = (D/k_c B)^{1/2}$ , ahol  $D$  a  $\text{HBrO}_2$  diffúziós együtthatója. Ezért a dimenziómentes áramlási sebesség ( $\phi_p$ ) és a kísérletekben mérhető áramlási sebesség ( $f_p$ ) közötti kapcsolat most a következő:  $f_p = (D k_c B)^{1/2} \phi_p$ .

A dimenziómentes  $u$  és  $v$  koncentrációk, valamint az  $\varepsilon$ ,  $f$  és  $q$  paraméterek értékének kiszámítására vonatkozó összefüggések ugyanazok, mint az 59. oldalon közöltek ( $v \equiv w$ ). Az FDO–mintázatokra vonatkozó számításainkban a sebességi állandók értékei a következők voltak:  $k_c = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 1,28 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_5 = 8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , ha  $[\text{H}^+] = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Az egyenletes térbeli eloszlású egyensúlyi állapot az (5.3(a,b)) egyenletek alapján a következő összefüggésekkel jellemezhető:

$$u_{ss} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - f - q + \left[ (1 - f - q)^2 + 4q(1 + f) \right]^{1/2} \right\} \quad (5.4)$$

$$v_{ss} = u_{ss}$$

A CSTR-beli steady-state állapot pedig az alábbi egyenletekkel írható le:

$$\frac{du_s}{dt} = u_s + u_s^2 + \frac{fv_s(q + u_s)}{q + u_s} - \phi_c u_s = 0 \quad (5.5(a,b))$$

$$\frac{dv_s}{dt} = u_s - v_s - \phi_c v_s = 0$$

$$u_s = \frac{\left[ -1 + f + \phi_c^2 + q(1 + \phi_c) \right] + \left[ (1 - f - \phi_c^2 - q(1 + \phi_c))^2 + 4(1 + \phi_c)(1 + f - \phi_c^2) \right]^{1/2}}{-2(1 + \phi_c)}$$

$$v_s = \frac{u_s}{1 + \phi_c} \quad (5.6(a,b))$$

ahol  $\phi_c$  a a CSTR-re jellemző tartózkodási idő reciproka.

Alkalmazzunk kis perturbációkat ( $U, V$ ) az (5.4) egyenletekkel megadott egyensúlyi állapot ( $u_{ss}, v_{ss}$ ) körül:

$$u = u_{ss} + U, \quad v = v_{ss} + V$$

Az így definiált  $u$  és  $v$  függvényeket behelyettesítve az (5.3(a,b)) egyenletekbe, megkapjuk az egyensúlyi pont stabilitásának vizsgálatára alkalmas ún. linearizált egyenleteket:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \phi_p \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \{ \alpha U - \beta V \} \\ \frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \phi_p \frac{\partial V}{\partial x} + U - V \end{aligned} \quad (5.7(a,b))$$

ahol az  $\alpha$  és  $\beta$  együtthatók a következő egyenletekkel adhatók meg:

$$\alpha = 1 - 2u_{ss} - \frac{2fu_{ss}q}{(u_{ss} + q)^2}, \quad \beta = f \frac{(u_{ss} - q)}{(u_{ss} + q)} \quad (5.8)$$

Vegyük észre, hogy  $\alpha$  és  $\beta$  értéke csak  $f$  és  $q$  értékétől függ.

Jól kevert zárt rendszerben az ( $u_{ss}, v_{ss}$ ) egyensúlyi állapot akkor stabilis, ha teljesülnek a  $\text{Tr}\mathbf{J} < 0$  és  $\text{Det}\mathbf{J} > 0$  feltételek, ahol a

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \alpha / \varepsilon & -\beta / \varepsilon \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Jacobi-mátrixhoz rendelhető trace és determináns a következő:

$$\text{Tr} = \text{Tr} \mathbf{J} = (\alpha / \varepsilon) - 1, \quad \Delta = \text{Det} \mathbf{J} = (\beta - \alpha) / \varepsilon \quad (5.10)$$

A linearizált (5.7(a,b)) egyenletek megoldásait az alábbi függvények segítségével keressük:

$$U = A e^{i(\kappa x - \omega t)}, \quad V = B e^{i(\kappa x - \omega t)} \quad (5.11)$$

ahol  $A$  és  $B$  konstansok. Az (5.7(a,b)) egyenletekbe való behelyettesítés után a következő egyenleteket kapjuk:

$$\begin{aligned} A(\alpha / \varepsilon + i\omega - \kappa^2 - i\phi\kappa) - \beta B / \varepsilon &= 0 \\ A + B(i\omega - \kappa^2 - i\phi\kappa - 1) &= 0 \end{aligned} \quad (5.12(a,b))$$

amelynek akkor lesz az  $A$ -ra és  $B$ -re nemtriviális megoldása, ha  $\omega$ -ra érvényes a következő diszperziós egyenlet:

$$\omega^2 + \omega(i(2\kappa^2 - \text{Tr}) - 2\kappa\phi) + i(\phi\kappa\text{Tr} - 2\kappa^3\phi) - \kappa^4 + \kappa^2(\text{Tr} + \phi^2) + \Delta = 0 \quad (5.13)$$

### 5.2.1. Abszolút és konvektív instabilitás

A *konvektív instabilitás* azt jelenti, hogy az egyenletes térbeli eloszlású, áramló rendszert kis perturbációval kibillentjük az egyensúlyi állapotból, s ennek hatására kialakul egy éles fronttal és 'háttal' rendelkező hullámsáv, amely azután végighalad az egész rendszeren. Így a rendszer minden egyes részlete legalább egyszer elveszti stabilitását, amikor a hullámsáv odaér, de annak elhaladása után ismét az eredeti, egyensúlyi állapot stabilizálódik.

Ennek ellentéte az *abszolút instabilitás*, amikor a hullámsávnak formálisan csak frontja van, így annak elhaladása után a rendszer egyetlen részletében sem tér vissza az egyenletes eloszlású egyensúlyi állapotba.

Az abszolút és konvektív instabilitás közötti átmenet feltételeit a rendszer aszimptotikus viselkedésének vizsgálatával határozhatjuk meg (nagy  $t$  és rögzített  $x$  értéknél). A domináns taghoz rendelhető  $\kappa_0$  és  $\omega(\kappa_0)$  értékek kiszámításához az (5.13) diszperziós egyenletből először kifejezzük  $\omega$ -t:

$$\omega(\kappa) = \frac{1}{2} \left( 2\kappa\phi_p - i(2\kappa^2 - \text{Tr}) \pm \sqrt{4\Delta - \text{Tr}^2} \right) \quad (5.14)$$

majd előállítjuk az  $\omega(\kappa)$  függvény  $\kappa$  szerinti első deriváltját. A  $\kappa = \kappa_0$  értékét keresve a következőt kapjuk:

$$\left. \frac{\partial \omega(\kappa)}{\partial \kappa} \right|_{\kappa=\kappa_0} = \frac{1}{2} (2\phi - 4\kappa_0 i) = 0 \Rightarrow \kappa_0 = -\frac{1}{2} i\phi \quad (5.15)$$

Ezt visszahelyettesítve az (5.14) egyenletbe,  $\omega(\kappa_0)$  a következőképp számítható:

$$\omega(\kappa_0) = \frac{1}{2} \left( i \left( \text{Tr} - \frac{1}{2} \phi^2 \right) + \sqrt{4\Delta - \text{Tr}^2} \right) \quad (5.16)$$

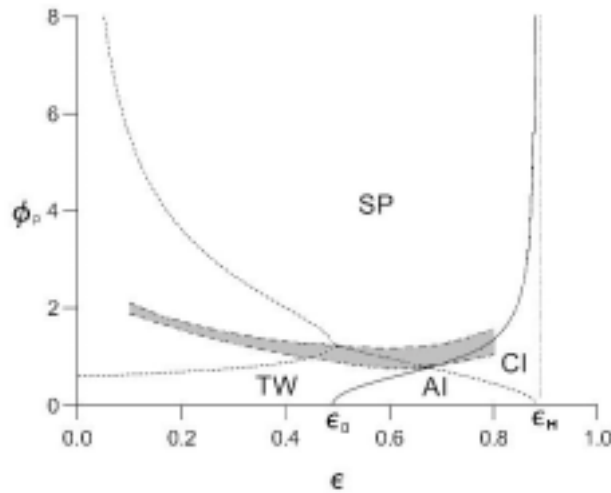
Az abszolút és konvektív instabilitások közötti átmenet feltétele:  $\text{Im}(\omega(\kappa_0)) = 0$  (ami azt eredményezi, hogy az (5.11) függvények kitevőjében az időfüggést leíró tag tisztán képzetes lesz!). Feltételezve, hogy az (5.16) egyenlet diszkriminánsa (a négyzetgyök alatti kifejezés) pozitív, az  $\omega(\kappa_0)$  képzetes része akkor nulla, ha:

$$\phi_p = \phi_{AC} = \sqrt{2\text{Tr}} \quad (5.17)$$

s így az (5.10) szerint az abszolút–konvektív instabilitás átmenethez tartozó kritikus áramlási sebesség a következőképpen adható meg:

$$\phi_{AC} = \sqrt{2(\alpha - \varepsilon)/\varepsilon} \quad (5.18)$$

Az (5.18) egyenlet alapján számítható bifurkációs görbe (pontosított vonal) a  $\phi_p - \varepsilon$  paramétersíkon a 5.2.1. ábrán látható.



**5.2.1. ábra**

Bifurkációs diagram a  $\phi_p - \varepsilon$  paramétersíkon. AI az abszolút instabilitás, CI a konvektív instabilitás, SP az állóhullámok, TW a mozgó hullámok tartományát jelöli. A szürkével jelölt tartományban komplex viselkedés alakul ki ( $f=1$  és  $q=8 \times 10^{-4}$ ).

### 5.2.2. Stacionárius mintázatok (állóhullámok)

A stacionárius mintázatok kialakulásának feltételei a következők:  $\omega = 0$  és  $\text{Im}(\kappa) = 0$ , ami azt jelenti, hogy az (5.11) exponenciális függvények kitevőjében megmaradó  $i\kappa$  tisztán képzetes lesz. Az  $\omega = 0$  feltételt alkalmazva az (5.13) diszperziós összefüggésben a következő egyenletet kapjuk:

$$\kappa^4 + 2i\phi_p \kappa^3 - (\text{Tr} + \phi_p^2)\kappa^2 - i\text{Tr}\phi_p \kappa + \Delta = 0 \quad (5.19)$$

melyből az következik, hogy az  $\text{Im}(\kappa) = 0$  feltétel akkor teljesül, ha:

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}\text{Tr}}. \quad (5.20)$$

Ezt visszahelyettesítve az (5.19) egyenletbe, egyszerű átrendezés után megkapjuk a stacionárius mintázatok kialakulásához tartozó kritikus áramlási sebességet:

$$\phi_p = \phi_{p,\text{cr}} = \sqrt{\frac{4\Delta - \text{Tr}^2}{2\text{Tr}}} \quad (5.21)$$

amely az (5.10) egyenletek alapján:

$$\phi_{p,\text{cr}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon\beta - (\alpha + \varepsilon)^2}{2(\alpha - \varepsilon)\varepsilon}} \quad (5.22)$$

Az (5.22) egyenlet szerint számítható bifurkációs görbét folytonos vonallal jelöltük az 5.2.1. ábrán. A görbe fölötti paramétertartományban állandósult mintázatok (SP) képződése figyelhető meg a rendszerben. A görbe csak az  $\varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_H$  tartományban értelmezhető. A Hopf–bifurkációhoz tartozó  $\varepsilon_H$  értékét a  $\text{Tr} = 0$ ,  $\varepsilon_0$  értékét pedig a  $4\Delta - \text{Tr}^2 = 0$  egyenletből számíthatjuk ( $f = 1$  és  $q = 0,0008$  esetén, lásd 5.2.1. ábra,  $\varepsilon_0 = 0,490$  és  $\varepsilon_H = 0,888$ ).

Ebbe a tartományba belenyúlik az (5.18) egyenlet alapján számítható, az abszolút (AI) és konvektív instabilitás (CI) közötti átmenethez tartozó bifurkációs görbe (pontozott vonal). A  $\phi_{p,\text{cr}}$  görbe a  $\phi_{AC}$  görbe fölött helyezkedik el abban az esetben, ha  $\varepsilon > \sim 0,676$ . Ennél kisebb  $\varepsilon$  értékeknél viszont a  $\phi_{AC}$  határgörbe (pontozott vonal) képezi a stacionárius mintázatok (állóhullámok) kialakulásának alsó határát. E görbe alatti tartományban mozgó hullámok (TW) képződnek. Ebben az esetben a csőben periodikusan képződik egy gerjesztési centrum ('pacemaker'), amelyből két, ellentétes irányba terjedő hullám indul el.

Az  $\varepsilon < \varepsilon_0$  tartományban aprólékosabb analízis szükséges. Ugyanis, a  $\phi_{AC}$  görbéhez rendelhető bifurkáció során a rendszer időbeli viselkedését megszabó  $\omega$  sajátértéke előjelet vált. Ha  $\varepsilon > \varepsilon_0$ , akkor  $\omega$  olyan komplex szám, amelynek van valós része, így a bifurkáció feltétele az (5.17) egyenlettel adható meg. Ezzel szemben  $\varepsilon < \varepsilon_0$  esetén  $\omega$  tisztán képzetes szám (s így felírható  $\omega = i\omega_1$  és  $\omega = i\omega_2$  formában), és az alábbi összefüggéssel számítható:

$$\omega = \frac{1}{2} \left\{ i(\text{Tr} - \frac{1}{2}\phi_p^2) \pm \sqrt{4\Delta - \text{Tr}^2} \right\} \quad (5.23)$$

Mivel  $\varepsilon < \varepsilon_0$  esetén  $4\Delta - \text{Tr}^2$  negatív, ezért az egész jobb oldal tisztán képzetes. Ebben az esetben a  $\phi_{AC}$  bifurkációs görbe kettéválk (5.2.1. ábra), és alsó ága adja azt a  $\phi_p$  áramlási sebességet, amelynél  $\omega_1 = 0$ , felső ága pedig azt, amelynél  $\omega_2 = 0$ .

Az alsó ág alatti területen  $\omega_1$  és  $\omega_2$  is pozitív, s a rendszer instabilis, mert a perturbáció hatását leíró exponenciális függvényekben az időfüggést leíró tagok növekednek. A két ág közötti áramlási sebesség értékeknél  $\omega_1 < 0$  és  $\omega_2 > 0$ . A rendszer még mindig instabilis, mert a pozitív sajátértékhez tartozó tag időben növekszik, azonban az egyensúlyi pontnak most nyeregpont jellege van. A felső ág feletti áramlási sebességeknél  $\omega_1$  és  $\omega_2$  is negatív, s így az itt kialakuló mintázatok valóban stabilisak.

### 5.3. Modellszámítás

#### 5.3.1. Határfeltételek

Egy  $L$  hosszúságú csőreaktorban lejátszódó események modellezésekor meg kell adnunk a határfeltételeket. Különösen fontos a bemeneti feltétel  $x = 0$ -nál, amit a CSTR-ben lévő köztitermékek koncentrációja szab meg. A CSTR-ben a rendszer steady-state állapotban van, így  $du_s/dt = dv_s/dt = 0$  (lásd (5.5) egyenletek). Tehát  $x = 0$ -nál  $u = u_s$  és  $v = v_s$ , s a paraméterek értékeit olyannak választjuk, hogy ez az állapot stabilis legyen. Az összes számolásnál  $\phi_c = 1,0$  dimenziómentes tartózkodási időt választottuk, ami biztosítja ezt a feltételt, valamint a folyamatos perturbációt a csőreaktor bemeneti nyílásánál.

Az  $x = L$  helyen fluxusmentes peremfeltételt szabunk meg:

$$\partial u / \partial x = \partial v / \partial x = 0, \quad \text{ha } x = L \quad (5.24)$$

tehát nincs visszafolyás a csőbe. Feltételezzük, hogy a reaktor dimenziómentes  $L$  hossza nagy, és a fenti feltétel teljesül, ahogy  $x \rightarrow \infty$ . A reaktor hossza tipikusan  $L = 200$  volt, kezdeti feltételként pedig az (5.4) egyenlettel megadott egyensúlyi állapotot ( $u_{ss}, v_{ss}$ ) választottuk.

#### 5.3.2. Numerikus módszer

Az (5.3(a,b)) egyenletek numerikus integrálására, a fenti határfeltételek mellett, a Crank–Nicolson–módszeren alapuló standard algoritmust használtunk Newton–Raphson iterációs eljárást alkalmazva a nemlineáris véges differencia-egyenletek megoldására [J. Bamforth]. A kapott adatok feldolgozásához és ábrázolásához a Unimap programot használtuk.

## 5.4. A modellszámítás eredményei

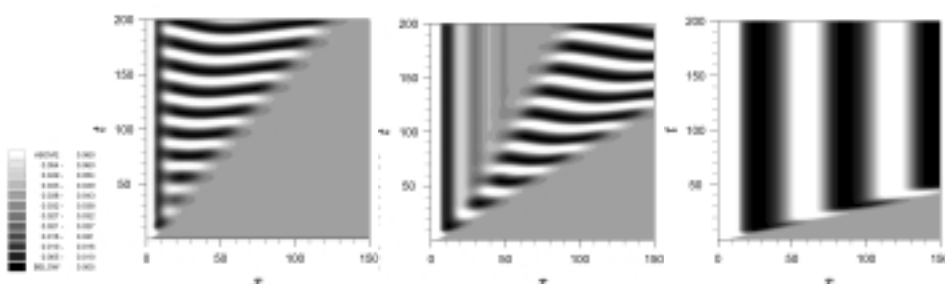
### 5.4.1. Az FDO–mintázatok

Az 5.2.1. ábrán látható különböző tartományokban készített, hely–idő függést bemutató 5.4.1.1(a,b,c) ábrák segítségével szemléltetem az eltérő dinamikai jelenségeket  $f = 1$  és  $q = 8 \times 10^{-4}$  paraméterértékeknél. Az ábrákon a fehér a katalizátor oxidált formájának (kék színű a kísérletben), a fekete pedig a redukált formájának (piros színű a kísérletben) nagy koncentrációját jelöli.  $\varepsilon = 0,8$  esetén a  $\phi_p$  áramlási sebesség változtatásával abszolút és konvektív instabilitás, valamint állandósult mintázat (állóhullámok) kialakulása figyelhető meg.

$\phi_p = 0,2$  értéknél (5.4.1.1(a) ábra) a rendszer abszolút instabilis, és a csőreaktor kezdetén alkalmazott perturbáció hatása végigterjed a csövön, míg végül az egész rendszer oszcillál.

$\phi_p = 0,8$  értéknél (5.4.1.1(b) ábra) a rendszer konvektív instabilitást mutat. A perturbáció a rendszert kibillentí az egyensúlyi állapotból, de végül minden egyes pontja visszatér oda. Ez a visszatérés nem teljesen egyértelmű az ábrán, mert a  $0 < x < 50$  tartományban egy állandósult mintázat alakult ki, valószínűleg a bemenetnél alkalmazott steady-state feltételek miatt. Hosszú idő elteltével az „vízszintes” fehér és fekete csíkok elhagyják a rendszert, és az  $x > 50$  tartományban visszaáll az eredeti egyensúlyi állapot.

$\phi_p = 3,0$  esetén az áramlási sebesség meghaladja az (5.22) egyenlettel megadott kritikus értéket, és stacionárius hullámok képződnek (5.4.1.1(c) ábra).



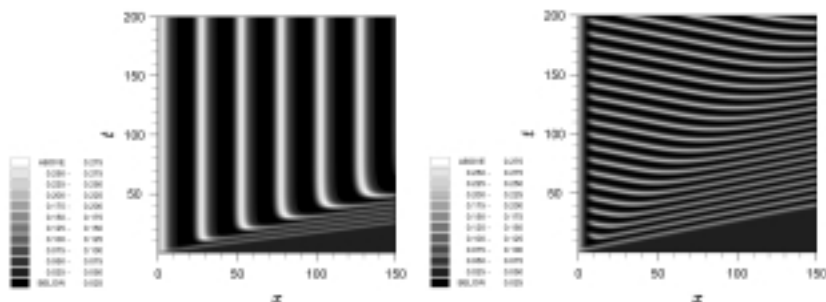
5.4.1.1(a,b,c) ábra

$\varepsilon = 0,8$  (a) Abszolút instabilitás: a gerjesztés hatása időben exponenciálisan növekszik, a gerjesztés után a rendszer nem tér vissza a homogén egyensúlyi állapotba ( $\phi_p = 0,2$ ).

(b) Konvektív instabilitás: a gerjesztés hatása egy sávban terjed tovább a cső mentén, s miután a sáv elhaladt, a rendszer visszatér az eredeti egyensúlyi állapotba ( $\phi_p = 0,8$ ).

(c) Állandósult mintázat ( $\phi_p = 3,0$ ).

Az állandósult mintázat hullámhossza ( $\lambda = 57,6$ ) megadható az áramlási sebesség ( $\phi_p = 3,0$ ) és a zárt rendszerbeli oszcilláció periódusidejének ( $t_p = 19,2$ ) szorzataként, ahogyan korábbi vizsgálatok [Kaern, 1999; Bamforth] eredményei alapján az várható volt. Az 5.4.1.1(c) ábrát összehasonlítva az 5.4.1.2(a) ábrával jól megfigyelhető, hogy miként változik a hullámhossz, ha megváltozik a rendszer összetétele, s így a zárt rendszerbeli oszcilláció periódusideje is. Az 5.4.1.2(a) ábra  $\varepsilon = 0,25$  értéknél (amely megegyezik a Kaern és Menzinger kísérleteiben használt koncentrációk alapján számolható értékkel [Kaern, 1999]) készült. Ebben az esetben a zárt rendszerbeli oszcilláció periódusideje  $t_p = 9,0$ , s így – az elmélettel összhangban – a  $\phi_p = 3,0$  áramlási sebességgel kapott állandósult mintázat hullámhossza  $\lambda = 27,0$ .

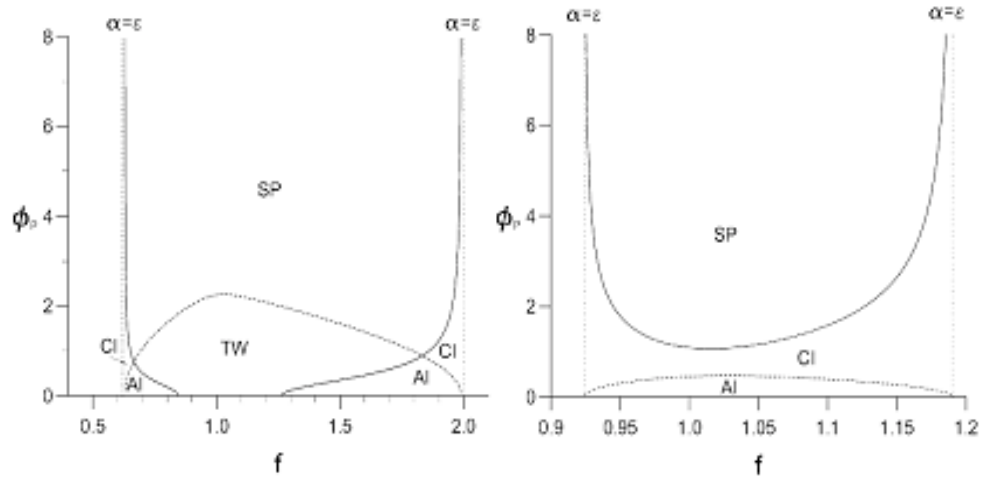


**5.4.1.2(a,b) ábra**

$\varepsilon = 0,25$  (a) Stacionárius mintázat ( $\phi_p = 3,0$ ). (b) Mozgó hullámok: a periodikusan képződő gerjesztési centrumokból két hullám indul el ellentétes irányba, majd elhagyják a rendszert ( $\phi_p = 0,8$ ).

Ha ugyanennél az  $\varepsilon$  értéknél csökkentjük az áramlási sebességet,  $\phi_p = 0,8 < \phi_{AC}$ , akkor mozgó hullámokat kapunk (5.4.1.2(b) ábra), amelyek az áramlással megegyező, valamint azzal ellentétes irányba is terjedhetnek. A CDIMA–modellel végzett számításokban [J.R. Bamforth] nem tapasztaltak az áramlással szemben haladó hullámokat, tehát ez egy új jelenség, amely csak a BZ–közegre jellemző. A mozgó hullámok hullámhossza sokkal nagyobb, mint ami az áramlási sebesség és az oszcilláció periódusideje alapján megjósolható lenne.

Az  $\varepsilon$  értéke a kísérletekben is variálható a szerves komponensek valamint a bromát- és hidrogénion kezdeti koncentrációja közötti arány változtatásával. Az  $f$  sztöchiometriai faktor értéke – amely azt adja meg, hogy két oxidált katalizátor részecske redukációjakor átlagosan hány bromidion képződik – szintén változtatható a kísérletekben a kezdeti brómmalonsav-koncentráció módosításával. A 5.3.1.3(a,b) ábrákon az (5.18) és (5.22) egyenleteknek megfelelő bifurkációs görbék láthatók a  $\phi_p$ – $f$  paramétersíkban  $\varepsilon = 0,25$  és  $\varepsilon = 0,8$  esetén.



5.4.1.3(a,b) ábra

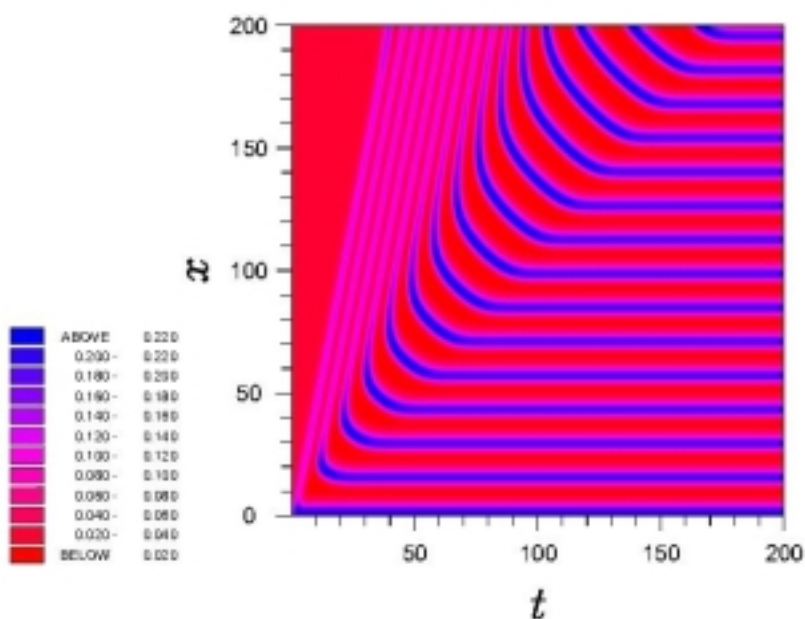
Az (5.18) és (5.22) egyenlet alapján számolt bifurkációs görbék a  $\phi_p$ - $f$  paramétersíkban. (a)  $\varepsilon = 0,25$  és (b)  $\varepsilon = 0,8$ .

Ha  $\varepsilon = 0,25$ , akkor a megfelelő zárt rendszerben a Hopf-bifurkáció ( $\alpha = \varepsilon$ ) az  $f = 0,630$  és  $f = 1,990$  értékeknél következik be. FDO-mintázatok tehát csak e két érték által határolt tartományban jöhetnek létre. Az (5.22) egyenlet pozitív  $\phi_{p,cr}$  kritikus áramlási sebességet jósol a  $0,630 < f < 0,844$  és az  $1,262 < f < 1,990$  tartományokban. Az így kapott két görbét (folytonos vonal) metszi az (5.18) egyenlettel megadható  $\phi_{AC}$  bifurkációs görbe (pontosított vonal). A paramétersíkot a három görbe hat részre osztja: a stacionárius mintázatok (SP), a két-két konvektív (CI) és abszolút instabilitás (AI) és a mozgó hullámok (TW) tartományára.

Ha  $\varepsilon = 0,8$ , a zárt rendszerbeli Hopf-bifurkáció az  $f = 0,924$  és  $f = 1,190$  értékeknél következik be, tehát FDO-mintázatok most csak e két érték közötti tartományban jöhetnek létre. Az (5.18) és (5.22) egyenletek által megadott bifurkációs görbék nem metszik egymást, és minden  $f$  értéknél  $\phi_{p,cr} > \phi_{AC}$ . Így a paramétersík csak három részre oszlik. Ha  $\phi_p < \phi_{AC}$ , a rendszer abszolút instabilis, ha  $\phi_{AC} < \phi_p < \phi_{p,cr}$ , a rendszer konvektív instabilis, és ha  $\phi_p > \phi_{p,cr}$ , akkor állandósult mintázat jön létre.

### 5.4.2. Az FDO–mintázatok kialakulásának dinamikája

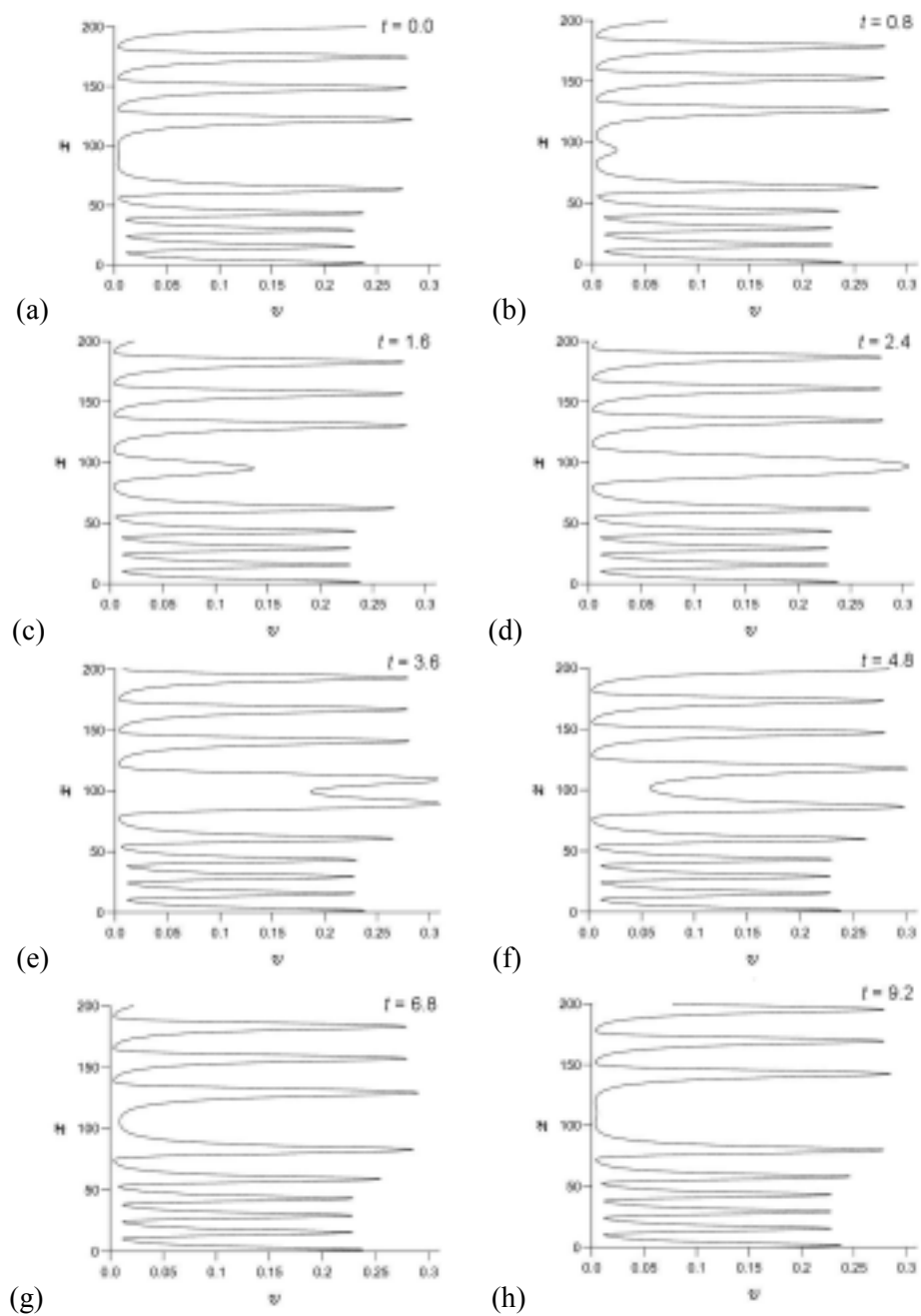
Megvizsgáltuk, hogyan alakul ki az állandósult mintázat  $\phi_p = 2,0$  áramlási sebességnél, valamint  $f = 1$ ,  $\varepsilon = 0,25$ , és  $q = 8 \times 10^{-4}$  paraméterértékek esetén. Az eredmény a ferriinkoncentráció hely–idő függését szemléltető 5.4.2.1. ábrán látható.



**5.4.2.1. ábra**

Állandósult mintázat kialakulása  $\phi_p = 2,0$  áramlási sebességnél,  
 $f = 1$ ,  $\varepsilon = 0,25$ , és  $q = 8 \times 10^{-4}$ .

Ahogy az időtengelyen növekvő irányban haladunk, a „csőreaktor” mentén periodikusan megjelennek az ún. gerjesztési centrumok (pacemaker), amelyekből először egy oxidációs sáv fejlődik ki, s ez végül két hullámra hasad. Az egyik hullám az áramlással egyirányban fölfelé, a másik pedig azzal ellentétes irányban lefelé terjed, majd megáll, létrehozva az FDO–mintázat egy új sávját. Ebben az esetben összesen 14 állóhullám alakult ki, de csak az első 11 gerjesztési centrum jelenik meg az ábrázolt tartományban.

**5.3.2.2(a-h) ábra**

A hullámfelhasadás részletes bemutatása egymást követő időpontokban készített  $v$  koncentrációprofilok segítségével.

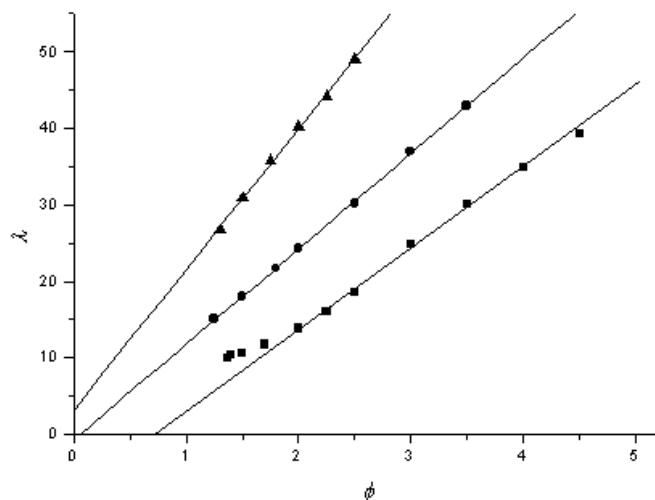
A modellszámítás eredményei azt mutatják, hogy a gerjesztési centrumok megjelenése között eltelt idő megegyezik az ugyanilyen  $\varepsilon$  és  $f$  értékekkel jellemzett zárt rendszer  $\tau_p$  oszcillációs periódusával. Ezért az egymást követő gerjesztési centrumok közötti távolság a legtöbb esetben megadható a  $\phi_p \tau_p$  összefüggéssel. Ugyanakkor, számolásaink szerint a legfelső hullám és az azt követő gerjesztési centrum közötti távolság enyhén növekszik, ahogyan a hullámok száma szaporodik a mintázatban.

A hullámfelhasadás mechanizmusa részletesebben bemutatható az egymást követő időpontokban készített koncentrációprofilok segítségével (5.4.2.2(a-h) ábrák). Az (a) ábrán egy tetszőlegesen kiválasztott nulla időpontban (amely egyébként az 5.4.2.1. ábrán a  $t = 45$  időpillanattal azonos) számított koncentrációprofil látható, amely a ferriin dimenziómentes koncentrációját ( $\nu$ ) mutatja a cső mentén,  $x = 0$ -tól 200-ig. Az ábrán  $x = 0$ -nál egy határreteg, majd három közel azonos amplitúdójú állóhullám látható.  $x = 60$ -nál egy nagyobb amplitúdójú hullám következik, amely még lefelé terjed.  $x = 95$ -nél éppen elkezdődik egy oxidációs folyamat. Fölötte még három felfelé terjedő hullám látható, és még egy, amelyik éppen elhagyja a reaktorcsövet. A (b)–(d) ábrákon megfigyelhető, ahogy az  $x = 95$ -nél megjelent oxidációs sáv teljes hullámmá fejlődik. Az (e)–(f) ábrákon látható, hogy ez a hullám felhasad, és két ellentétes irányba terjedő hullám alakul ki belőle. A felső az áramlással megegyező irányba terjed, az alsó pedig a cső alján elhelyezkedő állóhullámok felé halad ((g) ábra), majd megáll, s ebből alakul ki az új, ötödik állóhullám. A (h) ábrán az látható, hogy  $t = 9,2$  időegységénél, pontosan a zárt rendszerbeli oszcilláló periódusidejének megfelelő idő elteltével,  $x \approx 110$ -nél egy újabb gerjesztési centrum jelenik meg és az egész folyamat kezdődik elölről.

#### 5.4.3. A hullámhossz függése az áramlási sebességtől

Az 5.4.3.1. ábrán azt mutatom be, hogy miként függ a  $\lambda$  hullámhossz a  $\phi_p$  áramlási sebességtől. Három különböző  $\varepsilon$  értéknél (0,25; 0,5; 0,8) a függés közel lineáris (mindhárom esetben  $f = 1$  és  $q = 8 \times 10^{-4}$ ). Az  $\varepsilon = 0,8$  és 0,5 értékek esetén az illesztett egyenesek meredeksége 18,4 ( $\pm 0,4$ ) és 12,5 ( $\pm 0,1$ ), a megfelelő zárt rendszerbeli oszcillációk  $\tau_p$  periódusideje pedig 18,8 és 12,8. A  $\lambda = \tau_p \phi_p$  összefüggés szerint a meredekségnek és oszcillációs periódusnak egyenlőnek kellene lennie. Az egyezés elfogadható. Fontos megjegyezni, hogy a tengelymetszet mind a számításokban, mind a kísérletekben nullától eltérő.  $\varepsilon = 0,25$  esetén a lineáris függés csak nagy  $\phi_p$  áramlási sebességeknél érvényes (meredekség: 10,5  $\pm$  0,2), míg kis értékeknél, a minimális áramlási sebességhez ( $\phi_{\min} = 1,7$ ) közelítve, a

pontok eltérnek az egyenestől. Andrésen és munkatársai a Rovinsky-Zhabotinsky modellel végzett korábbi számításaik során kis áramlási sebességeknél hasonló eltérést tapasztaltak [Andrésen].



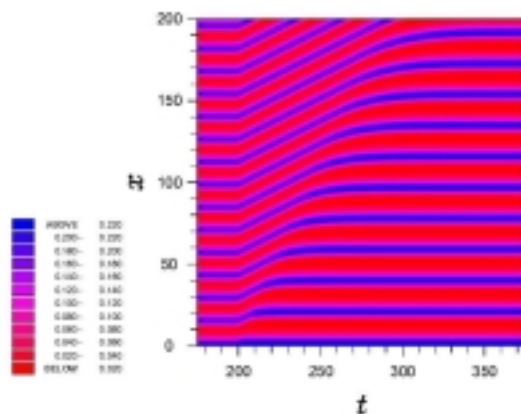
**5.4.3.1. ábra**

A  $\lambda$  hullámhossz függése a  $\phi_p$  áramlási sebességtől,  
 $\varepsilon = 0,25$  (■);  $0,5$  (●) és  $0,8$  (▲),  $f = 1$ , és  $q = 8 \times 10^{-4}$ .

#### 5.4.4. Új mintázat kialakulása az áramlási sebesség változtatása után

Az 5.4.4.1. ábrán megfigyelhető, hogyan változik meg egy stabilizálódott mintázat hullámhossza az áramlási sebesség megváltoztatása után. Ez az ábra úgy készült, hogy az 5.4.2.1. ábrát eredményező számolást folytatva  $t = 200$  időpontban  $\phi_p$  értékét kétszeresére növeltük. Kezdetben az összes hullám – megtartva az eredeti hullámhosszt és amplitúdót – elmozdul felfelé, az áramlás irányába. Ez az elmozdulás azonban azt eredményezi, hogy megnövekszik a távolság az első hullám és a bemenetnél változatlanul megmaradó határreteg között. Ahogy ez a távolság növekszik, úgy nő az első hullám amplitúdója is. Bizonyos idő elteltével az első hullám megáll, és stabilizálódik ezen az új helyen. Ezután növekedni kezd a távolság az új stacionárius, és az azt követő mozgóhullám között is. A második hullám amplitúdója is megnő, s amikor eléri a megfelelő távolságot az elsőhöz képest, ez a hullám is stabilizálódik. Ez az amplitúdó- és hullámhossz-növekedés zajlik le az összes hullám esetében, míg végül kialakul az új stacionárius mintázat a csőreaktor teljes hosszában. Hasonló módon, az áramlási sebesség csökkentésére a hullámhossz csökkenésével válaszol a rendszer. Tehát, ha egy hullámfelhasadással

kialakult állandósult mintázatot megzavarunk az áramlási sebesség változtatásával, a rendszer hullámfelhasadás nélkül alkalmazkodik az új körülményhez.



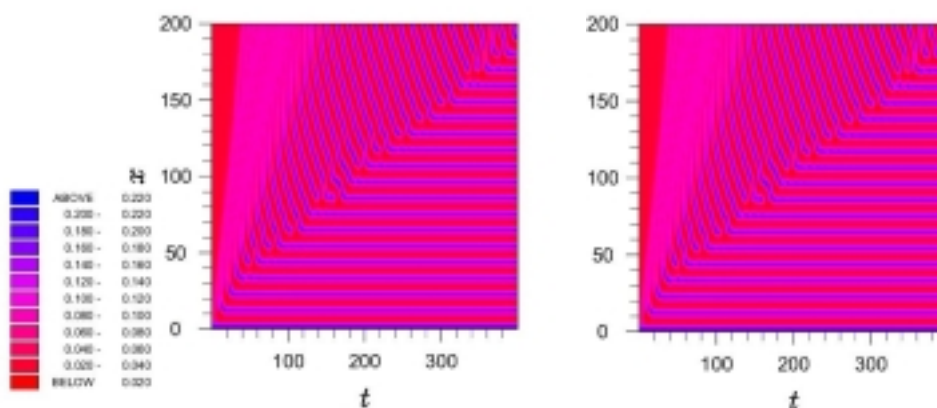
**5.4.4.1. ábra**

Az áramlási sebesség növelésének hatása a hullámhosszra. Az 5.4.2.1. ábrán bemutatott számolást folytatva  $t = 200$  időpontban  $\phi_p$  értékét kétszeresére növeltük.

#### 5.4.5. Komplex viselkedés

Megvizsgáltuk, hogyan alakulnak ki az FDO–mintázatok a bifurkációs görbékhez közeli  $\varepsilon$  és  $\phi_p$  értékeknél, vagyis a mozgó hullámokból (TW) stacionárius mintázatba (SP), illetve a konvektív instabilitásból (CI) stacionárius mintázatba történő átmenetnél. Meglepő, komplex viselkedést tapasztaltunk. Erre vonatkozó példák láthatók az 5.4.5.1(a,b) ábrákon  $\phi_p = 1,5$  és  $1,4$  áramlási sebességeknél ( $\varepsilon = 0,25, f = 1$ , és  $q = 8 \times 10^{-4}$ ). Az (a) ábrán az első három hullám az ismert hullámfelhasadási mechanizmussal alakul ki: a gerjesztési centrumból kifejlődő oxidációs sáv kettéválik, a felső hullám az áramlással terjedve elhagyja a reaktort, míg az alsó hullám az áramlással szemben halad, majd stabilizálódik. A negyedik centrumból keletkező hullámok viselkedése eltér az eddigiektől. Az alsó hullám nem stabilizálódik, hanem elhal ( $x \approx 40, t \approx 50$ ). Mielőtt ez bekövetkezik, a harmadik hullámon megjelenik egy kitüremkedés, ahogy a negyedik centrumból érkező hullám közelít hozzá. Az ötödik centrum hozza létre a mintázat negyedik sávját ( $x \approx 42, t \approx 60$ ). A hatodik centrumból induló hullám elhal ( $x \approx 51, t \approx 78$ ), a hetedik centrumból keletkező pedig megint stabilizálódik ( $x \approx 54, t \approx 90$ ). Ez még egyszer megismétlődik. Hasonlóan alternáló események figyelhetők meg az ábra középső részén, a  $90 < x < 150$  tartományban. Az ezt megelőző illetve követő tartományokban még bonyolultabb a viselkedés, például, két egymást követő hullám is elhal, vagy mindkettő stabilizálódik.

A jelenség még bonyolultabbá válik (5.4.5.1(b) ábra), ha még közelebb kerülünk a bifurkációs görbéhez ( $\phi_p = 1,4$ ). Bár a folyamat szabályos, stacionárius mintázatot eredményez, ennek kialakulása közben azonban számos hullám elhal. Ebben az esetben is megfigyelhető, hogy egy hullám megsemmisülése előtt az egygel korábban képződött hullámon megjelenik egy kitüremkedés. A megfelelő koncentrációprofilokat tanulmányozva azt tapasztaltuk, hogy a végül megmaradó, stabilis hullámok amplitudója csillapodó oszcillációval éri el végső értékét.



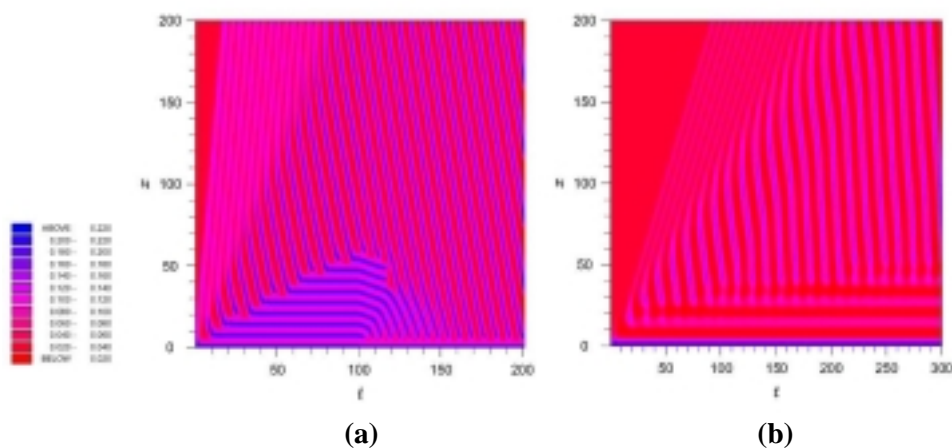
**5.4.5.1(a,b) ábra**

Stacionárius mintázat kialakulása a bifurkációs görbéhez közeli paraméterértékeknél,  
 $\varepsilon = 0,25, f = 1, q = 8 \times 10^{-4}, \phi_p = 1,5$  (a) és  $1,4$  (b).

Úgy tűnik, hogy amikor egy hullám olyan, korábban képződött hullámhoz közeledik, amelyben nagyobb az oxidáció foka (és ennek következtében jelentős az inhibitortermelés sebessége), akkor nagy valószínűséggel a közeledő hullám elhal, s így nem tud létrehozni egy új sávot a mintázatban. Eközben a már meglévő hullám enyhén kiszélesedik (amplitúdója pedig még jobban túlnő az egyensúlyi értéken). Így, a távolság közte és a közeledő hullám között kisebb lesz, mint a stacionárius mintázat hullámhossza. Mivel a stabilizálódó hullám amplitudója csillapodó oszcillációval éri végső értékét, előbb-utóbb már csak olyan kis mértékű lesz az eltérés az egyensúlyi értéktől, hogy egy közeledő új hullám is képes lesz stabilizálódni.

Az 5.2.1. ábrán szürkével jelöltük a komplex viselkedés paramétertartományát. Ezen belül nem csak az áramlási sebesség változtatásával kaphatunk különböző mértékben bonyolult viselkedést (ahogy azt az előző két ábra mutatta), hanem  $\varepsilon$  értékének változtatásával is. Az 5.4.5.1(a,b) ábrák számításához választott  $\varepsilon = 0,25$  érték a kísérleti körülményeknek felelt meg. Ennél sokkal kisebb értéknél ( $\varepsilon = 0,05$ ) az 5.4.5.2(a) ábrán látható érdekes viselkedés tapasztalható ( $\phi_p = 2,4$ ).

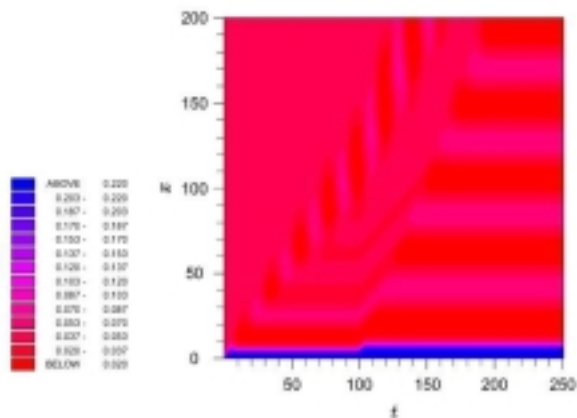
Kezdetben nyolc stabilis hullám képződik a már ismert mechanizmussal (alternáló hullámképződés és hullámkioltás). A  $t \approx 100$  körüli időpontban azonban ezek a látszólag stabilis hullámok elindulnak lefelé (az áramlással szemben), és az első hat elhagyja a csövet. A következő kettő jóval lassabban terjed, és a felülről érkező gyorsabb hullámok hatására elhalnak mielőtt elérnék a reaktor alsó végét. Ezután már csak lefelé terjedő hullámok képződnek. Az  $\varepsilon_0 = 0,49$  és  $\phi_p = 0,95$  értékeknél vizsgálva a rendszer viselkedését az 5.4.5.2(b) ábrán látható jelenséget tapasztaljuk: igen sok hullám semmisül meg, mielőtt végül egy stabilizálódik.



5.4.5.2. ábra

Komplex viselkedés a bifurkációs görbékhez közeli paraméterértékeknél.

$f = 1, q = 8 \times 10^{-4}$ , (a)  $\varepsilon = 0,05, \phi_p = 2,4$ ; (b)  $\varepsilon = 0,49, \phi_p = 0,95$ .



5.4.5.3. ábra

A konvektív instabilitás és a stacionárius mintázat közötti átmenet,

$\varepsilon = 0,83, \phi_p = 1,1, f = 1$ , és  $q = 8 \times 10^{-4}$ .

Az eddigiekben azt vizsgáltuk, hogyan alakul ki a mozgó hullámokból stacionárius mintázat. Igen különös viselkedés tapasztalható azonban a konvektív instabilitás és a stacionárius mintázat közötti átmenetnél is. Ennek egyik jellemző példája látható az 5.4.5.3. ábrán. Megfigyelhető, hogy a rendszer kezdetben konvektív instabilis, és a cső egy szakaszában oszcilláció alakul ki. Ez az oszcilláló szakasz az áramlás irányába terjed, és mögötte a rendszer visszatér az egyensúlyi állapotba. Ezeknél a paramétereknél azonban csak kis ideig marad a rendszer ebben az állapotban, s végül stacionárius mintázat jön létre.

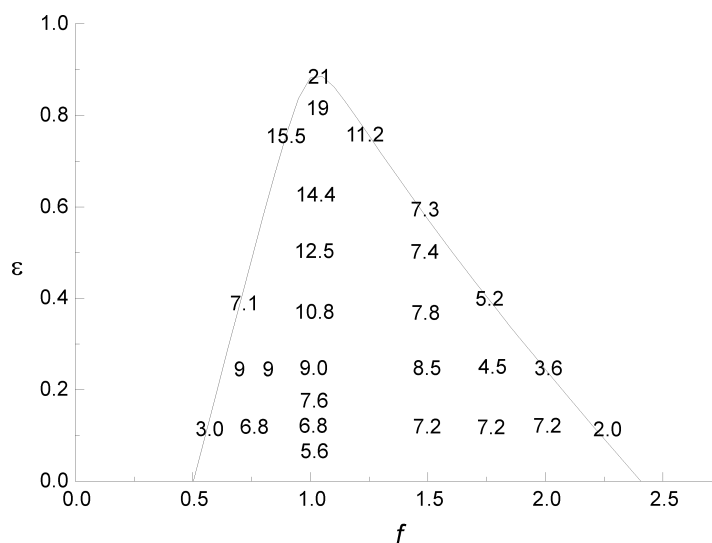
#### 5.4.6. Az oszcilláció periódusideje és az FDO–hullámhossz

Kiemelt figyelmet fordítottunk az áramlási sebesség, a hullámhossz és a zárt rendszerbeli oszcilláció periódusideje közötti kapcsolat vizsgálatára. Az Oregonátor-modell egyszerűsége lehetővé teszi, hogy megjósoljuk, miként változhat a hullámhossz a reaktánsok koncentrációjának függvényében, abból kiindulva, hogy hogyan függ az oszcilláció periódusideje az  $\varepsilon$  és  $f$  paraméterek értékétől. Ez az analitikus vizsgálat a Hopf–bifurkációhoz ( $\alpha = \varepsilon$ ) közeli rendszereknél végezhető el, amelyek periódusideje a  $2\pi/\Delta^{1/2}$  összefüggéssel adható meg, ahol  $\Delta = (\beta - \varepsilon)/\varepsilon$  (lásd. (5.10) egyenlet). Követve a Leach és munkatársai által kifejlesztett analízist [Leach], olyan rendszereknél, ahol  $f < 1$ ,  $u_s \gg q$  és a Hopf–pontnál  $\beta \sim f = (1 + \varepsilon)/2$ , a periódusidőre a következő összefüggést kapjuk:  $t_p \sim 2\pi\sqrt{\varepsilon/(1-\varepsilon)}$ . Ez jó becslést ad (5%-on belül) a periódusidőre minden olyan rendszerben, amelyben  $q \ll 1$ , ha  $f < 1$  és  $\varepsilon < 0,85$ . A kísérleti  $\bar{t}_p$  oszcillációs periódust a  $[k_c B(k_5 A - k_c B)^{-1/2}]$ , egy adott  $f_p$  áramlási sebességnél kialakuló mintázat hullámhosszát pedig az  $f_p [k_c B(k_5 A - k_c B)^{-1/2}]$  összefüggés szerint skálázzuk, ahol  $A = [\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$  és  $B = [\text{Org}]$  a szerves komponensek (MA+BrMA) teljes koncentrációja.

A kísérleteket azonban általában a redukált egyensúlyi állapothoz közeli tartományban végezzük, ahol  $f > 1$ . Ilyen körülmények között, ismét Leach analízisének megfelelően,  $\beta \sim 1$ , és az oszcilláció periódusa  $t_p \sim 2\pi\sqrt{\varepsilon/(1-\varepsilon)}$ . Ez szintén jó közelítést ad a periódusidőre minden olyan esetben, amikor  $q \ll 1$ ,  $f > 1$ , és  $\varepsilon < 0,85$ . A dimenziómentes periódus és a hullámhossz pedig a következőképpen skálázható:  $[k_c B(k_5 A - k_c B)^{-1/2}]$ , illetve  $f_p [k_c B(k_5 A - k_c B)^{-1/2}]$ .

Leegyszerűsítve azt mondhatjuk, hogy ha  $k_5 A \gg k_c B$  (ami nem mindig teljesül Kaern és Menzinger kísérleteiben), akkor a periódus és a hullámhossz is közelítőleg az  $1/([\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{Org}])^{1/2}$  összefüggéssel skálázható. Ez az összefüggés

csak a Hopf–bifurkációhoz közeli tartományban használható, tehát a kísérletekben ennek megfelelően kell megválasztani  $\varepsilon$  és  $f$  értékét. Ahhoz, hogy megtudjuk, hogyan függ az oszcillációs periódus  $\varepsilon$  és  $f$  értékétől a zárt rendszerű oszcillációs tartományon belül, numerikusan integrálni kell az Oregonátor-modell megfelelő egyenleteit. Az 5.4.6. ábrán látható Hopf–görbe kijelöli a zárt rendszerbeli spontán oszcilláló és az FDO–mintázatok tartományát az  $f$ – $\varepsilon$  paramétersíkban.



**5.4.6. ábra**

A Hopf–bifurkációs görbe ( $q = 8 \times 10^{-4}$ ) az  $f$ – $\varepsilon$  paramétersíkban.

Az ábrán szereplő számok a  $t_p$  dimenziómentes periódusidő értékét adják meg.

Megfigyelhető, hogy adott  $f$  értéknél  $\varepsilon$  növelésével a periódusidő monoton növekszik. Kísérletileg ez a hatás a  $[H^+]$  vagy  $[BrO_3^-]$  koncentráció csökkentésével érhető el. Ha log–log skálán ábrázoljuk az 5.4.6. ábra egy adott tartományából kiválasztott adatokat, akkor azt tapasztaljuk, hogy a  $t_p$  dimenziómentes periódusidő  $\varepsilon^{1/2}$  értékkel arányos. Ez tehát azt jelenti, hogy a kísérleti rendszerben a periódusidő és a hullámhossz a  $([BrO_3^-][H^+])^{-1/2}$  mennyiséggel arányos, de független az  $[Org]$  értékétől, azaz a szerves komponensek teljes koncentrációjától.

Ha állandó  $\varepsilon$  mellett változtatjuk  $f$  értékét, az a kísérletekben megegyezik azzal, hogy változtatjuk a malonsav/ brómmalonsav arányt, de eközben állandó értéken tartjuk a  $[H^+]$ , a  $[BrO_3^-]$  és  $[Org]$  értékét. Ebben az esetben a dimenziómentes  $t_p$  periódusidő közel állandó csaknem a teljes tartományban, kivéve a Hopf–bifurkációs pontokhoz közel eső részben.

## 5.5. Kísérleti körülmények

### 5.5.1. Bevezetés

A kísérletek egyik célja a kritikus áramlási sebesség meghatározása volt, amely azonban olyan kis értéknek bizonyult, hogy az alkalmazott berendezéssel nem volt meghatározható. A másik cél az előző fejezetben levezetett összefüggés érvényességének ellenőrzése volt, vagyis annak igazolása, hogy a stabilizálódott mintázatok hullámhossza egyenesen arányos az áramlási sebességgel, és fordítottan arányos a bromát- és hidrogénion koncentrációk négyzetgyökével:

$$\lambda \propto \frac{\phi}{[\text{BrO}_3^-]^{1/2} [\text{H}^+]^{1/2}}$$

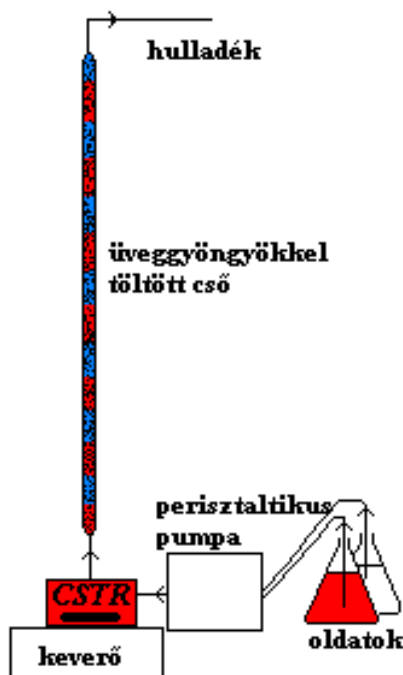
Ezen kívül megvizsgáltuk az FDO–mintázatok kialakulásának dinamikáját, különös figyelmet fordítva a modellszámításban talált hullámfelhasadás és komplex viselkedés létezésének bizonyítására.

### 5.5.2. Vegyszerek

Malonsavat (Fisher, 99%), kálium-bromátot (Fisher, 99%) és kénsavat (Fisher, 98%) használtunk további tisztítás nélkül. A ferroin előállítása standard eljárás szerint történt [Schilt]. Minden törzsoldatot frissen készítettünk kétszer desztillált vizet használva.

### 5.5.3. Kísérleti berendezés

Az 5.5.3. ábrának megfelelő kísérleti berendezést használtunk. Ennek egyik fő része egy 6,5 ml térfogatú CSTR, melynek tartalmát mágneses keverővel kevertük. A reaktort két törzsoldattal tápláltuk: az egyik malonsavat és bromátot, a másik kénsavat és ferroint tartalmazott. A reagensek reaktorbeli koncentrációi a következők voltak, ill. a következő tartományokba estek:  $[\text{MA}]_0 = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,075 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{ferroin}]_0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , és  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,10 - 0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ .



5.5.3. ábra

Kísérleti berendezés az FDO-mintázatok tanulmányozásához.

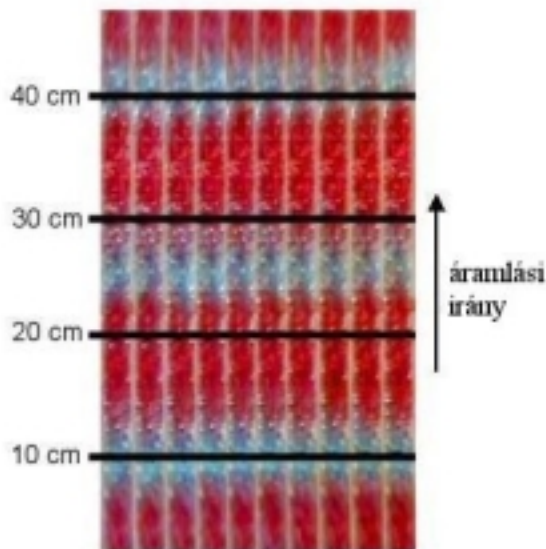
A CSTR tartózkodási idejét mindig úgy állítottuk be, hogy a rendszer stabilis egyensúlyi állapotban legyen. A CSTR kimeneti nyílása egy 3 mm átmérőjű üveggyöngyökkel töltött, függőlegesen elhelyezett csőhöz kapcsolódott. A cső hossza 1,5 m, belső átmérője pedig 16 mm volt. A cső szabad térfogatát a DIFICI-kísérleteknél leírtak szerint megbecsülve, kb. 33 %-nak tekintettük. A mintázatok kialakulását CCD kamerával követtük, és a felvételeket videomagnóval rögzítettük. A képeket az Optimas nevű programcsomag segítségével digitalizáltuk és értékeltük ki.

## 5.6. Kísérleti eredmények

### 5.6.1. A hullámhossz függése az áramlási sebességtől és a koncentrációktól

Az 5.6.1.1. ábrán az  $f_p = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebességnél stabilizálódott mintázatról készített képet mutatom be. A kezdeti koncentrációk a következők voltak:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $[\text{ferroin}]_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . A képen tíz darab, kétpercenként készített felvételt

helyeztünk egymás mellé. Jól megfigyelhető, hogy a kék színű sávok (oxidált állapot) periodikusan váltakoznak a piros színű, redukált állapotú részekkel, és a sávok helyzete időben állandó. A mintázat  $\lambda$  hullámhossza 15 cm.



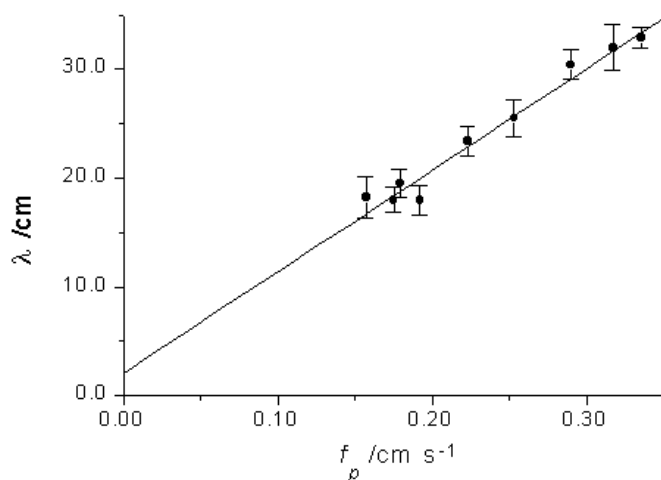
#### 5.6.1.1. ábra

A képen  $f_p = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebességnél stabilizálódott mintázatról kétpercenként készített tíz darab felvételt helyeztünk egymás mellé. A hullámhossz  $\lambda = 15 \text{ cm}$ .

Megvizsgáltuk, hogy egy adott összetételű elegyet használva hogyan függ a mintázat hullámhossza az áramlási sebességtől. Az összetétel megegyezett a Kaern és Menzinger által használt elegy összetételével:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  [Kaern, 1999]. Az 5.6.1.2(a) ábrán látható adatok alapján megerősíthetjük Kaern és Menzinger azon állítását, hogy a hullámhossz lineárisan függ az áramlási sebességtől. Az általunk vizsgált  $0,16 - 0,34 \text{ cm s}^{-1}$  áramlási sebesség tartományban a hullámhossz  $18 - 33 \text{ cm}$  között változott. Az illetett egyenes meredeksége  $93,2 (\pm 5,4) \text{ s}$ , a tengelymetszet pedig  $2,1 (\pm 1,4) \text{ cm}$ . A meredekség hasonló érték, mint ugyanezen BZ–elegynek zárt rendszerben mért oszcillációs periódusideje:  $t_p = 130 \text{ s}$ .

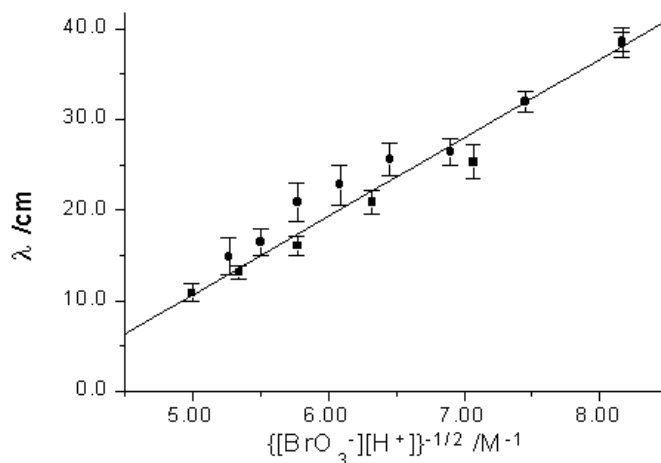
Azt is tanulmányoztuk, hogy miként függ a hullámhossz a bromácion- és a hidrogénion-koncentrációtól. Az áramlási sebesség minden esetben  $f_p = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$  volt. Az elegyek összetételei a következők voltak a bromácion-koncentráció függés vizsgálatakor:  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,10 - 0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ , valamint a hidrogénion-koncentráció függés tanulmányozásakor:  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$

és  $[H^+]_0 = 0,075 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ . Mindkét kísérletsorozat eredményét az 5.6.1.2(b) ábrán mutatom be. Az ábra alapján megállapítható, hogy a hullámhossz lineárisan függ mindkét részecske koncentrációjának négyzetgyökétől.



**5.6.1.2(a) ábra**

A hullámhossz áramlási sebesség függése.  
 $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ .



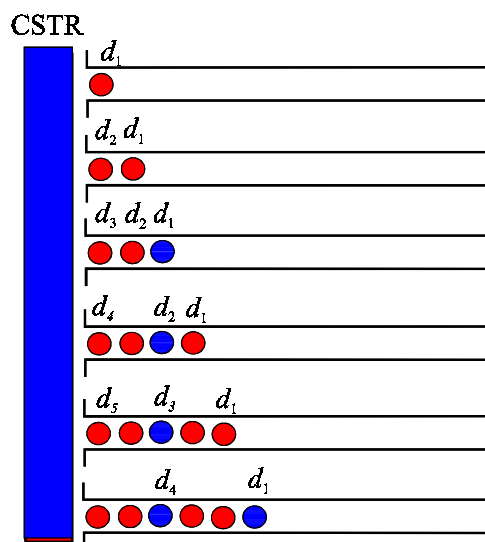
**5.6.1.2(b) ábra**

A hullámhossz bromátion-koncentráció függése (■):  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,10 - 0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ ; hidrogénion-koncentrációfüggés (●):  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  és  $[\text{H}^+]_0 = 0,075 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ . Mindkét esetben  $f_p = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$ .

A hullámhosszat úgy határoztuk meg, hogy egy adott áramlási sebességnél átlagoltuk a csőreaktorban 15 perc alatt megjelenő összes (általában öt) hullámsáv közötti távolságot. Néhány esetben megismételtük a kísérletet ugyanannál az áramlási sebességnél. Az ábrán megadott hibahatárok az így meghatározott szórást jelzik. Az egyenesillesztéssel kapott meredekség  $8,7 (\pm 0,4) \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}$ , a tengelymetszet pedig  $-32,8 (\pm 2,2) \text{ cm}$ . Ezek a kísérletek bizonyítják az előző fejezetben – az Oregonátor-modell alapján – levezetett összefüggés érvényességét.

### 5.6.2. Az FDO–mintázatok kialakulásának dinamikája

Különös érdeklődéssel figyeltük, hogyan alakul ki a mintázat a kísérlet kezdetekor, mialatt a reagenseket bevezetjük az üres csőbe. Ugyanis, korábbi elméleti megfontolások alapján [Andrésen] azt várnánk, hogy – azzal párhuzamosan, ahogy az eleggyel lassan feltöltjük a reaktort – a kék színű sávok először a cső alsó részében, majd sorra egymás fölött jelennek meg. Ezt azzal magyarázták, hogy minden folyadékrészlet ugyanabban a kezdeti fázisban van, amikor kilép a steady-state állapotban tartott CSTR-ből, és az oszcillációs ciklus minden esetben ugyanannyi idő ( $T$  periódusidő) elteltével következik be, a csőnek ugyanazon részeiben (5.6.2.1. ábra). A hullámhosszat pedig az áramlási sebesség és a periódusidő határozza meg az ismert összefüggés szerint.

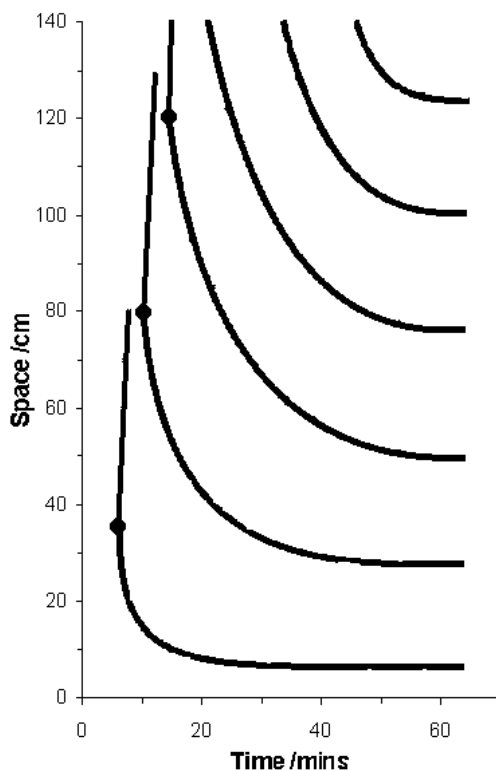


5.6.2.1. ábra

Az FDO–mintázat kialakulásának folyamata a korábbi elméleti megfontolások alapján.

Modellszámításaink – ezzel a képpel szemben – hullámfelhasadással járó mechanizmust jósoltak (lásd 5.4.2. fejezet).

A kísérleti adatokat tartalmazó, hely-idő függést bemutató 5.6.2.2. ábra az első hat stacionárius hullám kialakulásának folyamatát szemlélteti. A kísérletet  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációk, és  $f_p = 0,25 \text{ cm s}^{-1}$  állandó áramlási sebesség alkalmazásával végeztük. A kísérlet kezdetekor a cső fokozatosan megtelik a piros színű, redukált állapotú oldattal, majd  $t = 6,25$  perc elteltével megjelenik egy gerjesztési centrum (körrel jelölt rész az ábrán) 35 cm-re a cső aljától. (A cső teljes hossza 94 cm, tehát a gerjesztési centrum kb. a cső hosszának 40 %-ánál jelent meg.) Ez a gerjesztési centrum a modellszámításnál már megismert módon egy oxidációs sávot eredményez, amely mindkét irányban növekszik, majd kettéhasad.



**5.6.2.2. ábra**

A stacionárius mintázat hullámfelhasadással történő kialakulásának kísérleti bizonyítéka,  
 $f_p = 0,25 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ .

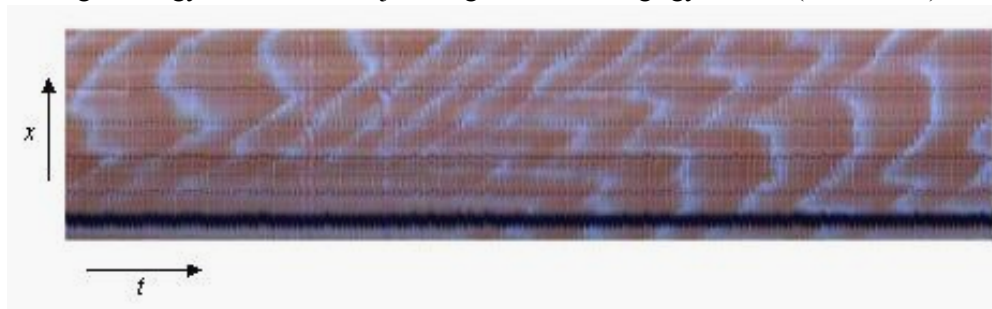
A gerjesztési centrumokat teli körrel jelöltük.

Az egyik hullám felfelé halad a csőben az áramlás irányával megegyező irányban, majd elhagyja a reaktort. A másik hullám az áramlás irányával szemben, lefelé terjed, majd 6 cm távolságra a cső aljától megáll, és egy 3 cm széles kék sávként stabilizálódik  $t = 20$  perckor. Eközben  $t = 10,5$  perckor  $x = 80$  cm magasságban megjelenik a második gerjesztési centrum, amely ismét két hullámot eredményez. Közülük a felső szintén elhagyja a reaktort, az alsó pedig ismét lefelé halad, majd  $t \sim 40$  perckor elfoglalja végső pozícióját  $x = 28$  cm magasságban.

Az ábrán a harmadik gerjesztési centrum megjelenése is látható  $x = 120$  cm magasságban  $t = 14,5$  percnél. A felfelé terjedő hullám gyorsan elhagyja a reaktort, a lefelé terjedőből pedig a harmadik stacionárius hullám lesz  $x = 50$  cm magasságban  $t \sim 48$  perc elteltével. A többi gerjesztési centrum már a látómezőn kívülre esik, de az ábrán még megfigyelhetünk három lefelé terjedő hullámot, amelyek mindegyike egy-egy állóhullámmá alakul  $x = 76, 100$  és  $124$  cm magasságban. Mindegyik FDO-hullám  $4 (\pm 1)$  cm széles. A gerjesztési centrumok kb. 240 másodpercenként, közelítőleg 40 cm távolságra jelennek meg egymástól.

### 5.6.3. Komplex viselkedés

Kísérleteink alapján megállapíthatjuk, hogy az FDO-mintázat kialakulása a BZ-közegben hullámfelhasadással történik, ahogy azt a modellszámítással megjósoltuk. Tehát a jelenség sokkal összetettebb, mint ahogy azt a korábbi, egyszerűbb elmélet alapján feltételezték. A modellszámítás bonyolult, komplex viselkedést jósol a bifurkációs görbékhez közeli tartományokban, különösen a mozgó hullámok tartományából az állóhullámokéba történő átmenetkor. Ebben a témában jelenleg is folynak kísérletek. A keresett komplex viselkedés helyett ezidáig csak egy másik érdekes jelenséget sikerült megfigyelnünk, (5.6.3. ábra).



**5.6.3. ábra**

A komplex viselkedés kísérleti vizsgálata ( $f_p = 0,035$  cm/s). A gerjeszthetőség csökkentése céljából  $5 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> bromidiont adtunk a BZ-elegyhez. Az ábrán az egymást követő több száz képet 5 másodpercenként készítettük a cső középső 60 cm-es szakaszaról.

A kísérleti BZ–elegy összetételét a gerjeszthetőség csökkentése céljából megváltoztattuk, kis koncentrációban ( $5 \times 10^{-3}$  M) bromidiont adtunk az elegyhez. A reaktorcső hossza 1,5 m, belső átmérője 2,4 cm, az üvegyöngyök 1 mm átmérőjűek, az oldat áramlási sebessége pedig  $0,035 \text{ cm s}^{-1}$  volt. Ha az egész csőhosszról készített felvételt elemeznénk, a cső alsó szakaszában stacionárius mintázat lenne látható, a felső szakaszban pedig felfelé haladó hullámok, amelyek végül elhagyják a reaktort. A szokatlan viselkedés a cső közepén figyelhető meg. Az ábrán a cső középső 60 cm-es szakaszáról 5 másodpercenként készített képeket helyeztük egymás mellé. A gerjesztési centrumok kettesével jelennek meg, és az eddigi trendtől eltérően a később megjelenő centrum a korábban megjelenő alatt helyezkedik el. Így a felső centrumból lefelé haladó hullám – ahelyett, hogy stabilizálna – összeütközik az alsó centrumból felfelé terjedő hullámmal, és így a hullámok kioltják egymást. Ennek köszönhető a cikk-cakk forma, amelyhez hasonlóan korábban Kaern és Menzinger is megfigyelt [Kaern, 2000 (a)].

## 5.7. Összefoglalás

Az elvégzett kísérletek és modellszámítások eredményei megerősítették az FDO–mintázatok keletkezésének egyszerű magyarázatát, ugyanakkor teljesen új és szokatlan tulajdonságokra is fény derítették. Az FDO (flow distributed oscillation) elnevezés arra az egyszerű magyarázatra utal, hogy a jelenség tulajdonképpen az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására. Jól egybevághat ezzel a magyarázattal az, hogy a hullámhossz megbecsülhető a periódusidő és az áramlási sebesség értéke alapján. Az 5.4.3.1. és 5.6.1.2(a,b) ábrákon a stabilizálódott mintázatok hullámhosszáról beszélünk, azonban ennek az állapotnak az eléréséig akár egészen bonyolult dinamikát is tapasztalhatunk. Az egyszerű elmélet, amely szerint a távolság a csőreaktor mentén mintegy „leképezi” a reakcióidőt, nem mindig helytálló. Ugyanis, a csőben hullámfelhasadással keletkeznek olyan hullámok is, amelyek „az időben visszafelé”, azaz az áramlással szemben terjednek. A hullámfelhasadás leginkább kis áramlási sebességeknél fordul elő, amikor a gerjesztési centrumból mindkét irányba történő diffúzió könnyen felveheti a versenyt az egyirányú folyadékáramlással.

A mozgó hullámokból stabilis mintázatba történő átmenethez tartozó kritikus áramlási sebesség értékekhez közeli áramlási sebességek alkalmazásakor komplex dinamikát tapasztaltunk. Ennek jellegzetességei nagyban hasonlítanak a Tóth és munkatársai [Tóth] által vizsgált „kémiai jelátadás” során tapasztalható rezonanciajelenséghez. Kísérleteinkben a gerjeszthető BZ–elegyeket a kémiai hullámok számára átjárhatatlan vékony fallal választottak el, amelybe egy kapillárist helyeztek. Azt tapasztalták, hogy a gerjesztés frekvenciájától függően

mindegyik vagy csak minden  $n$ -edik ( $n = 2, 3, 4, 5$ ) hullám „jut át” a kapillárison a fal másik oldalán lévő BZ–elegybe. Ezt a jelenséget az FDO–hullámok komplex viselkedésének azon esetével hasonlíthatjuk össze, amikor csak minden második lefelé haladó hullámból keletkezik egy állóhullám (5.4.5.1(a) ábra). Tóth és munkatársai modellszámításokat is végeztek, amelyek eredményei arra utalnak, hogy a jelátadás nem csak az  $1/n$ , hanem az  $(n - 1)/n$  ( $n \geq 3$ ) típusú rezonanciák formájában is megvalósulhat. Az FDO–hullámok képződésének dinamikája is egyre bonyolultabbá válik, ahogy közeledünk a mozgó hullámok és a stacionárius mintázatok tartományát elválasztó bifurkációs görbéhez.

A kísérletekben talált komplex viselkedés (5.6.3. ábra) eltér attól, amit a modellszámítás alapján vártunk. Ennek feltételezhető oka a zaj elkerülhetetlen jelenléte a kísérleti rendszerben. FDO–hullámok, a bevezetőben említettek szerint, csak olyan reakciórendszerben képződhetnek, amelyek jól kevert tankreaktorban oszcillálnak, és mint ilyenek viszonylag érzéketlenek a zajra. A fluktuáció (pl. az áramlási sebesség kis ingadozása miatt) azonban elkerülhetetlenül jelen van a kísérleti rendszerben, ami megakadályozhatja, illetve megzavarhatja az FDO–hullámok kialakulását, különösen kis áramlási sebességeknél.

Kaern és Menzinger vizsgálta az FDO–hullámok biológiai vonatkozásait is [Kaern, 2000(b)]. Megmutatták, hogy számos élőlény – beleértve néhány gerincest is, például a csirke és az egér – embrionális állapotbeli axiális növekedése leírható a sejteknek a sejtburjánzási zónától való szabad áramlásaként. Bizonyított, hogy az egér- és csirkeembrió osztódása (szomatogenézis) során a gének kifejlődése mozgó hullámként terjed [Yiang]. Ezeknek (bizonyos kísérleti körülmények között) hasonló tulajdonságai vannak, mint az FDO–hullámoknak, például, a rendszer belső oszcillációs periódusa növekszik, miközben áramlik. Számos gerinces szomatogenézise tulajdonképpen egy olyan axiálisan növekvő rendszernek tekinthető, amely a növekedési zónánál szinkronizált, oszcilláló sejtek populációját tartalmazza. Ez teljesen ekvivalens egy olyan áramoltatott oszcilláló rendszerrel, amelyet a bemeneti nyílásnál periodikusan perturbálnak. Megállapították, hogy az embriófejlődés dinamikája azonos az FDO–hullámokra jellemző dinamikával, s a megfigyelt génterjedési hullámok FDO–mechanizmus szerint keletkeznek. Ezen kívül, a fázisdinamika alapján megjósolt hullámhossz tökéletes összhangban volt a csirkeembrió növekedése során megfigyelt hullámhosszal.

A BZ–reakcióval, mint igen egyszerű „tesztrendszerrel” végzett FDO–kísérletek eredményei nagyban hozzájárulhatnak olyan általános összefüggések és törvényszerűségek felismeréséhez, amelyek a bonyolultabb biológiai rendszerek jelenségeinek megértésében is jelentősek lehetnek.

## 6. Összefoglalás

PhD munkám során a mintázatképződés törvényszerűségeit vizsgáltam reakció-diffúzió és áramló kémiai rendszerekben. Minden kísérletet a Belousov–Zhabotinsky (BZ)–rendszerrel végeztem. A modellszámításokhoz a BZ–reakció Oregonátor-modelljét használtam, amelyet a kísérletek sajátosságainak megfelelően kiegészítettem a domináns részecskék diffúzióját és áramlását leíró tagokkal.

### Mintázatképződés reakció-diffúzió rendszerekben

#### *Univerzális diszperziós törvény*

Az a korábbi tapasztalat [Flesselles, 1998], hogy a spirális BZ–hullámok dinamikája egy dimenziómentes, univerzális egyenlettel írható le, azt sugallta, hogy az összefüggés érvényes lehet a körhullámokra is. Ezt a feltevésünket igazoltam ferroin- ill. batoferroin-katalizálta BZ–rendszerben, oldatfázisban ill. poliszulfon-membrán felületén terjedő körhullámok kísérleti vizsgálatával és modellezésével. A Barkley–modellel végzett szimulációk eredményei részben igazolták a törvény levezetésekor alkalmazott egyszerűsítő feltételezések érvényességét, az adatok aprólékosabb elemzése azonban szükségessé tette az elmélet bővítését. Megmutattam, hogy a BZ–hullámokra univerzálisan érvényes törvény az ún. általánosított diszperziós törvényből levezethető határtörvény.

Három különböző hőmérsékleten végzett kísérletsorozatban vizsgáltam a körkörös BZ–hullámok diszperziós dinamikájának hőmérsékletfüggését. Az eredmények azt mutatják, hogy bár az egyedi sebesség vs. periódusidő görbék „érzékenyek” a hőmérsékletváltozásra, a dimenziómentes univerzális diszperziós törvény a vizsgált hőmérséklettartományban érvényes marad.

A salétromsavba merített acéldróton végigfutó korróziós hullámokra és a csirkeretinában terjedő nyomáshullámokra vonatkozó irodalmi diszperziós adatok elemzésével azt tapasztaltam, hogy az egyszerű diszperziós összefüggés ezekre a gerjeszthető rendszerekre is érvényes, s ez a határtörvény univerzalitását jelzi.

#### *Kémiai hullámok előállításának új módszere*

Kimutattam, hogy a He–Ne vörös lézerrel történő megvilágítás hatására körhullám vagy kétcentrumú spirális hullám képződik a batoferroin-katalizálta BZ–rendszerben. A membrán felületén lejátszódó fotokémia folyamattal bővített Oregonátor-modell elemzésével megállapítottam, hogy a katalizátor fotokémiai redukciója, valamint a bromidion (inhibitor) mennyiségének egyidejű csökkenése miatt lokálisan megnő a rendszer gerjeszthetősége, s így a megvilágított terület egy új hullám forrásaként (pacemaker) szolgálhat.

## Mintázatképződés áramló kémiai rendszerekben

### *Eltérő áramlási indukálta kémiai instabilitás (DIFICI)*

Mozgó hullámok megjelenése várható olyan – homogén körülmények között gerjeszthető – áramló kémiai rendszerben, amelyben nem mindegyik reaktáns áramlik. Elsőként Rovinsky és Menzinger [Rovinsky, 1993] állított elő DIFICI–hullámokat a BZ–rendszerben. Egy üvegsövet megtöltöttek ferriint tartalmazó kationcserélő gyantával, és nitrogén túlnyomás alkalmazásával ezen keresztül áramoltatták át a BZ–rendszer többi komponensét tartalmazó oldatot. Kísérleteiket sikerrel reprodukáltam. Annak érdekében, hogy a modellszámítások eredményeivel jobban összehasonlítható kísérleti adatokat kapjak, kidolgoztam az áramlási sebesség pontos mérésének módszerét. Kísérleteimben azt tapasztaltam, hogy a DIFICI–hullámok sebessége és hullámhossza lineárisan nő a közeg áramlási sebességének növelésével. A hullámhossz csökken, a terjedési sebesség azonban alig változik a bromátion-koncentráció növelésével.

A  $\text{HBrO}_2$  áramlását és diffúzióját is figyelembe vevő, bővített Oregonátor-modell alapján végzett lineáris stabilitásvizsgálat eredményei azt jelzik, hogy a mozgó hullámok képződése az eltérő áramlás indukálta ún. konvektív instabilitásra vezethető vissza. A hullámhossz és sebesség koncentrációfüggésére vonatkozó modellszámítások eredményei jó kvalitatív egyezést mutatnak a kísérletekkel.

### *Oscilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO)*

Mozgó hullámok és stacionárius mintázatok képződését figyeltem meg az áramló BZ–rendszerrel végzett kísérleteimben. A ferriin és  $\text{HBrO}_2$  áramlását és diffúzióját leíró, bővített Oregonátor-modell vizsgálatával megjósoltam, hogy az állandósult mintázat hullámhossza egyenesen arányos az áramlási sebességgel, és fordítottan arányos a bromátion- és a hidrogénion-koncentráció négyzetgyökével. A kísérletek igazolták a megjósolt összefüggéseket.

Kísérletekben és számításokban a következő FDO–jelenségeket figyeltem meg: mozgó hullámok, stacionárius mintázatok, konvektív és abszolút instabilitás. A modellszámítások arra utaltak, hogy az FDO–hullámok a BZ–közegben a korábbi, egyszerű elmélet alapján várttól eltérő módon, ún. hullámfelhasadással képződnek, amit kísérletileg is igazoltam. A mozgó hullámokból stacionárius mintázatba történő átmenethez tartozó kritikus értékhez közeli áramlási sebesség alkalmazásakor egy különös jelenséget tapasztaltam a modellszámításokban: az áramlással ellentétes irányba haladó hullámok vagy stabilizálódnak vagy – egy korábban képződött hullámmal ütközve – elhalnak. A bifurkációs vonalakhoz nagyon közeli paraméterértékeknél még ennél is bonyolultabb, komplex dinamikát figyeltem meg mind a számításokban, mind a kísérletekben.

## 7. Summary

*Rita Tóth*

### **Pattern formation in reaction-diffusion and reaction-diffusion-convection systems**

#### **Introduction**

Chemical systems that support some form of feedback (*e.g.*, autocatalysis, inhibition, chain branching, *etc.*) provide many examples of nonlinear phenomena such as oscillations, chaos, and chemical waves or patterns. The major activity of research is directed toward an understanding of the complex responses of well-stirred closed or open systems and the dynamics of pattern formation in thin unstirred layers of reacting mixtures. The meaning of the word “wave” in chemistry is much different from that in physics, where wave is usually the rhythmic alternations of some disturbance. A typical example is the waves in the surface of water, when a state of motion travels without the corresponding movement of the particles. On the contrary, in the formation of waves (patterns) in unstirred chemical systems the transport of reacting species – by either *diffusion* or *convection* (quite often by their combination as well) – plays a key role.

In this dissertation, I report on the results of experiments and calculations on pattern formation in both *reaction-diffusion* and *reaction-diffusion-convection* systems, with the Belousov–Zhabotinsky (BZ) reacting mixture serving as the model chemical system.

#### **Pattern formation in reaction-diffusion systems**

*Universal dispersion relation* [5]

Previous analysis of experimental data (velocity *vs.* period) for rotating spiral waves in excitable BZ media [Flesselles, 1998] suggested that all published dispersion data could be rescaled onto a universal curve defined by the following dimensionless equation:

$$m = \frac{M(x)}{M(1)} = \frac{x \tanh^2(x)}{\tanh^2(1)}, \quad (1)$$

where  $M(x) = c(T)^2 T / D$ ,  $c(T)$  is the wave velocity at rotation period  $T$ ,  $D$  is the characteristic diffusion coefficient of the BZ media,  $x = T/T_s$  is the normalised period, and  $T_s$  is the selected spiral period for a given medium.

We proposed that the same dispersion relation should be valid for series of circular waves (target patterns) as well. For this case, however,  $T$  is defined as the period of external perturbations applied in the center of excitation.

Based on experiments in an open membrane reactor and in thin layer of BZ mixtures with different concentrations of bromate ion and sulfuric acid, I have found that, indeed, all dispersion data for circular waves can also be rescaled onto the universal curve defined by equation (1).<sup>1</sup>

In a series of experiments at three different temperature values (20, 25 and 30 °C), I studied the effect of temperature on the dynamics of circular BZ waves. Although, the dispersion data (velocity vs. period) have been found to be sensitive to temperature<sup>2</sup>, the universal dispersion relation seems to be valid for the whole temperature range studied.<sup>3</sup>

Numerical simulations with a general model for excitable media (Barkley model), however, resulted in dispersion data that did not always fit to the universal curve defined by equation (1). It indicated that the simplifications applied by Flesselles et al. are not always valid. Thus, the following generalised dispersion relation has been derived [Flesselles J.-M., manuscript]:

$$m = \frac{M(x)}{M(1)} = x \frac{\tanh^2(1) \{1 - [1 - 4\gamma \tanh^2 x]^{1/2}\}^2}{\tanh^2 x \{1 - [1 - 4\gamma \tanh^2(1)]^{1/2}\}^2}, \quad (2)$$

where  $\gamma$  is a fitting parameter. Its value has been found to change from system to system as the parameters in the Barkley model were varied, which then resulted in a series of dispersion curves.<sup>4</sup> We have proved that when  $\gamma \rightarrow 0$ , the generalised dispersion relation (2) reduces to the simple relation (1).

Analysis of dispersion data for corrosion waves on an iron wire immersed in nitric acid [Nassar, Vallfels] and for spreading depression waves in chicken retina [Brand] showed that the dimensionless dispersion relation (1) can be applied to different type of excitable media as well.<sup>5</sup>

---

<sup>1</sup> See Fig. 2.5.1.2. on page 27 and Fig. 2.5.2.2 on page 28: Scaled dispersion data for circular waves in an open membrane reactor and in thin layer of BZ solutions, respectively.

<sup>2</sup> See Fig 2.5.3.1. on page 29: Experimental dispersion data for circular waves in thin layer of BZ solutions at three different temperature values (20, 25 and 30 °C).

<sup>3</sup> See Fig 2.5.3.2. on page 30: Scaled dispersion data for circular waves in thin layer of BZ solutions at three different temperature values (20, 25 and 30 °C).

<sup>4</sup> See Fig 2.6.2.3. on page 35: Series of curves calculated by equation (2) at different values of  $\gamma$  given in the figure. Symbols indicate dispersion data calculated at different parameter values in the Barkley model.

<sup>5</sup> See Fig. 2.7.1. on page 36 and Fig. 2.7.2. on page 37: Scaled experimental dispersion data for corrosion waves and for spreading depression waves, respectively.

*A new method for initiation of chemical waves [1]*

I have found that depending on the experimental conditions circular and counter-rotating spiral waves can be initiated in the bathoferroin-catalysed BZ reaction by using a He-Ne laser (20 mW,  $\lambda = 632.8$  nm).

On membranes loaded with small amount of bathoferroin, circular waves are formed due to illumination.<sup>6</sup> Note of the region of enhanced reduction (red) in perturbed region after illumination turned off. Circular waves can be also observed when the illumination is applied to a small region far behind an oxidation front.<sup>7</sup> However, when the illumination is applied much closer to the front, a pair of counter-rotating spirals develops.<sup>8</sup> On membranes loaded with much larger amount of bathoferroin, no excitation center could be generated even by illumination far away from the front. Illumination close enough to the front resulted in a pair of counter-rotating spirals in this case as well.<sup>9</sup>

We proposed the extension of the Oregonator model for the BZ reaction with a light-sensitive step removing the oxidised form of the catalyst ( $M_{\text{ox}}$ ) with no corresponding production of bromide ion (an inhibitor species):



The resulting dimensionless equations for  $\text{HBrO}_2$  ( $x$ ) and  $M_{\text{ox}}$  ( $z$ ) concentrations can be written as follows:

---

<sup>6</sup> See Fig. 3.3.1.1. on page 40: membrane with low loading: (a) before perturbation showing reduced steady state; (b) illumination by laser for 5 s; (c) at  $t = 6$  s after illumination turned off, enhanced reduction in perturbed region of area *ca.*  $0.8 \text{ mm}^2$ ; (d) onset of oxidation in perturbed region (blue) at  $t = 16$  s; (e)  $t = 26$  s and (f)  $t = 40$  s, growth of a circular wave.

<sup>7</sup> See Fig. 3.3.1.2. on page 41: (a) an oxidation wave is propagating from right to left across the field of view; (b) illumination by laser for 5 s; (c) at  $t = 6$  s after illumination turned off, showing region of enhanced reduction (red) in wave tail; (d)  $t = 18$  s, onset of oxidation in perturbed region; (e)  $t = 32$  s, growth of initiated wave.

<sup>8</sup> See Fig. 3.3.1.3. on page 41: (a) immediately after illumination turned off, showing region of enhanced reduction (red) in wave tail; (b)  $t = 10$  s, onset of oxidation in perturbed region; (c)  $t = 14$  s, development of initiated wave, showing asymmetric evolution, with failure of propagation in the direction following original wave, leading to development of spiral wave pair; (d)  $t = 62$  s, sustained wave initiation from spiral pair.

<sup>9</sup> See Fig. 3.3.2.1. on page 43: higher loaded membrane: (a) spontaneous wave propagating from top of image; (b) illumination by laser for 3 s; (c) at  $t = 6$  s after illumination turned off, showing region of enhanced reduction (red) in wave tail; (d)  $t = 16$  s, onset of oxidation in perturbed region; (e)  $t = 46$  s, development of initiated wave, showing asymmetric evolution, with failure of propagation in the direction following original wave, leading to development of spiral wave pair; (f)  $t = 190$  s, sustained wave initiation from spiral pair.

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{dx}{dt} &= x(1-x) - fz \frac{(x-q)}{(x+q)}, \\ \frac{dz}{dt} &= x - (1 + \kappa(\phi))z,\end{aligned}\tag{4}$$

where the various symbols correspond to the Tyson-Fife scaling for this model. The parameter  $\kappa$  – the dimensionless rate coefficient for step (3) – depends on the light intensity  $\phi$ . A phase portrait analysis of the modified model showed that illumination may greatly affect the excitation threshold,<sup>10</sup> therefore, the illuminated region (after the illumination is turned off) can ‘act’ as an excitation center for a new BZ wave.

### Pattern formation in reaction-diffusion-convection systems

#### *Differential flow induced chemical instability (DIFICI)* [2]

Experiments were run in a tubular reactor<sup>11</sup> similar to that developed by Rovinsky and Menzinger [Rovinsky, 1993]. The basic idea behind this reactor is that the reacting species of the BZ system flow through it at different rates. This is achieved by immobilising the catalyst ferroin on cation-exchange beads. The flow rate is controlled by an applied pressure difference. The differential transport of species may then induce instabilities in the basic state leading to the formation of wave packets propagating in the direction of the flow.

In the absence of flow, the beads in the tube are red (reduced state) without pattern formation indicating that the effect of gravity is negligible. When excess pressure is applied, pale blue (oxidation) waves appear and propagate down the tube.<sup>12</sup> We were unable to determine any ‘critical’ flow velocity experimentally as patterns were observed even for the lowest non-zero flow (approx. 0.03 cm s<sup>-1</sup>) attainable.

---

<sup>10</sup>See Fig. 3.4.1 on page 44: Schematic representation of light intensity on the nullclines in the  $z - x$  phase plane for the modified Oregonator model: increasing the light intensity shifts the  $z$ -nullcline to lower values in the phase plane.

<sup>11</sup>See Fig. 4.3.1 on page 53: Schematic representation of the experimental apparatus. The internal diameter and length of the tube are 5.0 mm and 29 cm, respectively. GF is a G3 glass frit, S is a stopcock, P indicates the imposed pressure of nitrogen used to drive the fluid flow. A standard gas regulator controls this pressure.

<sup>12</sup>See Fig. 4.4.1 on page 56: Experimental images of DIFICI waves at  $c_f = 0.138$  cm s<sup>-1</sup>. Successive images, taken at 2.8 s intervals, are shown from left to right for a 7.7 cm section of the tube. Blue oxidation waves are seen propagating downward through this section with a velocity  $c_w = 0.167$  cm s<sup>-1</sup> and with a mean wavelength of 2.1 cm.

In experiments with BZ media of three different concentrations of bromate ion, the moving waves have been studied at different flow velocities ( $c_f$ ). Variation of the experimentally observed wave velocity ( $c_w$ ) is shown in Fig. 4.4.2.<sup>13</sup> This diagram is distinguished from that in previous work [Rovinsky, 1993] as the wave velocity is plotted against the actual flow velocity rather than as a function of the driving pressure. The response is linear, with the gradient of the fitted straight lines varying most weakly with the concentration of bromate ion.

The variation of wavelength ( $\lambda$ ) with the actual flow velocity for different bromate concentrations is shown in Fig. 4.4.3.<sup>14</sup> Again, a reasonable linear relationship is observed. The gradient increases as the bromate ion concentration decreases, and a log-log plot for the three data sets suggests that it is proportional to  $[\text{BrO}_3^-]_0^{-2.4(\pm 0.1)}$ .

The analysis and numerical simulations were based on the Oregonator model augmented to include diffusion and convective terms representing, respectively, the diffusion and flow of  $\text{HBrO}_2$  ( $u$ ), while  $M_{\text{ox}}$  ( $v$ ) is assumed to be immobile:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial u}{\partial x} + u(1-u) - \frac{fw(u-q)}{(u+q)}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = u - w. \quad (5)$$

Analysis of the model indicated that the mechanism for pattern formation is through a convective instability. The stability conditions for a spatially uniform steady state are  $T_r < 0$  and  $\Delta > 0$ , with  $T_r$  and  $\Delta$  being, respectively, the trace and determinant of the linear equation (4.18) that governs the evolution of small perturbations around this steady state. We looked for solutions of the linearised equation in terms of Fourier transforms, namely

$$(U, W) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{U}_0(k), \bar{W}_0(k)) \exp(\omega(k)t + ikx) dk. \quad (6)$$

where  $\omega$  satisfies the following dispersion relation:

$$\varepsilon \omega^2 + (k^2 + i\phi k - T_r)\omega + \Delta + (k^2 + i\phi k) = 0. \quad (7)$$

Equation (7) shows that diffusion alone cannot destabilise the system, for, with  $\phi = 0$  (no flow) and stability conditions satisfied, the real part of  $\omega$  is negative for all wave numbers  $k$ . This may not be the case when  $\phi > 0$ , and to investigate

---

<sup>13</sup>See Fig. 4.4.2 on page 58: Velocity of the DIFICI waves  $c_w$  plotted against flow velocity  $c_f$ ;  $[\text{BrO}_3^-] = 0.6$  ( $\blacktriangle$ ),  $0.8$  ( $\blacksquare$ ),  $0.95$  ( $\bullet$ ) mol dm<sup>-3</sup>.

<sup>14</sup>See Fig. 4.4.3 on page 58: Wavelength  $\lambda$  plotted against the flow velocity  $c_f$ . Concentrations of  $[\text{BrO}_3^-]$  are as in Fig. 4.4.2.

this possibility we searched for the neutral curve<sup>15</sup> in the  $\phi - k^2$  parameter plane on which  $\text{Re}(\omega) = 0$ . It is defined by the following equation:

$$\phi^2 = \frac{(\Delta + k^2)(k^2 - T_r)^2}{k^2(\alpha - k^2)}. \quad (8)$$

The main point to note is that there is a minimum value  $\phi_{\min} > 0$  such that, when  $\phi > \phi_{\min}$ , there is a range of wave numbers  $k$  over which the real part of  $\omega$  is positive. Hence the system is *convectively unstable*. This means that there is a moving reference frame in which any (small) perturbation will grow (equilibration at finite amplitude through nonlinear effects may be expected). Thus we expect that any small perturbation will grow to produce a finite disturbance to the system. This will propagate through the system, which will then return to its original, spatially uniform steady state.

Fig. 4.6a<sup>16</sup> shows the region of convective instability (CU) in the  $\varepsilon - f$  parameter plane. The figure also shows the region where the system is *absolutely unstable* (AU). This corresponds to oscillatory responses in the batch system and gives a continuous propagating wave train in the present model. Outside these regions the system is stable for all flow rates.

The parameter values used in the numerical simulations (Fig. 4.5.2.1) give  $\phi_{\min} = 0.822$  which corresponds to  $c_{f,\min} \approx 1.3 \times 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ . If we take this as typical for the critical flow velocity, then it would be virtually impossible to distinguish between these velocities and no flow. This provides an explanation as to why no onset effect was seen in the experiments. The value of  $\phi$  used for the figures gives a velocity of  $c_f \approx 0.024 \text{ cm s}^{-1}$ . The waves seen in the numerical simulation have a typical wavelength of 350 dimensionless units, corresponding to  $\lambda \approx 0.42 \text{ cm}$ , which is consistent with this value of  $c_f$  in Fig. 4.4.3. To compare wave speeds we need to take the value  $\varepsilon c \approx 3.0$  from theory, giving  $c_w \approx 0.05 \text{ cm s}^{-1}$ , which is in reasonable agreement with the results shown in Fig. 4.4.2.

#### *Flow distributed oscillations (FDO) [3,4]*

Pattern formation through “flow-distributed oscillations” was first proposed by Andréßen *et al.* [Andréßen]. FDO patterns arise for a chemical system – capable of oscillatory behaviour in a batch reactor – when the reactants are fed first into a continuously-fed well-stirred reactor (CSTR) and from there into a plug-

---

<sup>15</sup>See Fig. 4.5.1.1 on page 61: A typical neutral curve (8) in the  $\phi - k^2$  parameter plane at parameter values  $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,05$ , and  $f = 2,35$  giving  $\phi_{\min} = 2,6670$ .

<sup>16</sup>See Fig. 4.6(a) on page 70: A plot in the  $\varepsilon - f$  parameter plane showing the region of convective instability (CU) and absolute instability (AU).

flow or packed-bed reactor in which the fluid flows with no longitudinal mixing. The CSTR is operated under steady-state conditions so that all fluid volume elements entering the plug-flow reactor have the same initial phase.<sup>17</sup>

Formation of FDO patterns has been demonstrated both experimentally and numerically in recent years [Kaern, 1999; Bamforth, 2000, 2001]. In our experiments, we first confirmed the formation of such patterns in the ferroin-catalysed BZ reaction, then – for the main focus of research – we addressed the question of the transient dynamics leading to a time-independent pattern from a spatially uniform initial state. This point has been also investigated numerically using the Oregonator model augmented to include diffusion and convective terms representing, respectively, the diffusion and flow of both  $\text{HBrO}_2$  and  $M_{\text{ox}}$  (see equations 5.3.(a,b) on page 76.)

The main results of the linear stability analysis were the identification of the critical conditions for the existence of different FDO phenomena such as stationary patterns (SP), transient waves (TW), absolute instability (AI), and convective instability (CI), and, hence, the prediction of the corresponding regions of the experimental parameter domain.<sup>18</sup>

Based on numerical simulations we predicted that the wavelength of fully-developed stationary patterns scales linearly with the flow rate  $\phi$  and as the inverse square root of the bromate and hydrogen ion concentrations:

$$\lambda \sim \frac{\phi}{[\text{BrO}_3^-]^{1/2} [\text{H}^+]^{1/2}},$$

that has been verified in the experiments.<sup>19</sup>

For the simple relationship  $\lambda = \tau_p \times \phi_p$ , the experimentally determined slope and the observed oscillatory period in batch,  $\tau_p$ , would match. The critical flow velocity was predicted to correspond to very low flow rates. This provides an explanation as to why no critical flow rate was found in the experiments.

---

<sup>17</sup>See Fig. 5.5.3. on page 95: Schematic representation of the experimental apparatus. The vertically-mounted cylindrical glass tube (length 1.5 m and inner diameter 16 mm) is packed with spherical glass beads of diameter 3 mm.

<sup>18</sup>See Fig. 5.2.1. on page 79: The bifurcation loci in the  $\phi_p - \varepsilon$  parameter plane, and Fig. 5.4.1.3.(a, b) on page 84: The bifurcation loci in the  $\phi_p - f$  parameter plane: (a)  $\varepsilon = 0.25$ , (b)  $\varepsilon = 0.8$ . For all figures  $q = 8 \times 10^{-4}$ .

<sup>19</sup>See Fig. 5.6.1.2 on page 97: (a) Experimental dependence of the FDO pattern wavelength on the flow velocity for a system with  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$ , and (b) experimental dependence of the FDO pattern wavelength on the inflow concentrations of  $\text{BrO}_3^-$  and  $\text{H}^+$  plotted as  $\{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]\}^{-1/2}$ .

In numerical simulations, we have found that the evolution of stationary FDO patterns occurs through a *wave-splitting* mechanism.<sup>20</sup> At some distance along the tube, a point source of excitation appears that grows to a blue band both in the direction of the flow and against it. The band then splits, with the “upper” part travelling with the flow and the “lower” part moving against it. The upper wave is carried by the flow and leaves the reactor at the outflow, whereas the lower wave continues to move towards the reactor inlet, eventually settling to create one band of the stationary pattern. There is no wave-splitting during the “adjustment” process from one established pattern to the next when the flow rate is changed. In this case, there is a relatively simple transition to the new wavelength. The wave-splitting phenomenon has been successfully reproduced in the experiments.<sup>21</sup>

These results prove that the simple interpretation of distance along the reactor being representative of a reaction time cannot be maintained when considering the wave-splitting that leads to pulses propagating against the flow, *i.e.* “backwards in time”. Such a feature may occur at low flow velocities where the diffusional spreading from the pacemaker in both directions can compete with the unidirectional convective flow. However, such is the amplification of diffusion by the nonlinear chemistry of this excitable system that the wave-splitting mechanism continues to operate even at relatively high flow rates.

In numerical simulations, we have also found that not only the stationary patterns but also transient waves develop through a wave-splitting scenario.<sup>22</sup> In addition, for flow velocities marginally in excess of the absolute-to-convective instability, unusual complex dynamics were observed.<sup>23</sup> In this case, some of the subsequent lower waves collapse failing to establish a new band of the stationary pattern. This feature appears to have some similarity to the “resonance patterns” of signal transmission between excitable BZ media [Tóth].

---

<sup>20</sup>See Fig. 5.4.2.1 on page 85: Space-time plot showing development of FDO patterns for a system with  $\varepsilon = 0.25$ ,  $f = 1$ , and  $\phi_p = 2.0$ . The colour scale indicates the dimensionless concentration of the oxidised form of the catalyst  $v$ , with blue indicating regions of high oxidation.

<sup>21</sup>See Fig. 5.6.2.2 on page 99: Experimental evolution of FDO patterns ( $f_p = 0.25 \text{ cm s}^{-1}$ ) showing the pacemaker sites at  $[\text{BrO}_3^-]_o = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  and  $[\text{H}^+]_o = 0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ .

<sup>22</sup>See Fig. 5.4.1.2(b) on page 83: Space-time plots for a system with  $f = 1$  and  $\varepsilon = 0.25$ ,  $\phi_p = 0.8$ , corresponding to region of transient waves.

<sup>23</sup>See Fig. 5.4.5.1(a, b) on page 90: Space-time plots for a system with  $f = 1$  and  $\varepsilon = 0.25$ ,  $\phi_p = 1.5$  (a) and 1.4 (b) corresponding to region of complex behaviour close to the bifurcation curve.

**8. Irodalomjegyzék**

- Aliev, R. R.: *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3999.
- Amemiya, T.; Kádár, S.; Kettunen, P.; Showalter, K.: *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3244.
- Andrésen, P.; Bachen, M.; Moseklide, E.; Dewl, G.; Borckmans, P.: *Phys. Rev. E*, 1999, **60**, 297.
- Balzani, V.; Carrassiti, V.: *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London, 1970, p. 165.
- Bamforth, J. R.; Kalliadasis, S.; Merkin, J. H.; Scott, S. K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 4013.
- Baxendale, J. H.; Bridge, N. K.: *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 783.
- Beck, M. T.; Váradi, Z.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 1971, **77**, 167.
- Beck, M. T.; Váradi, Z.: *Nature Phys. Sci.* 1972, **235**, 15.
- Belmonte, A.; Flesselles, J.-M.: *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1174.
- Belmonte, A.; Flesselles, J.-M.: *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1174.
- Belmonte, A.; Ouyang, Q.; Flesselles, J.-M.: *J. Physique II*, 1997, **7**, 1425.
- Brand, S.; Dahlem, M. A.; Fernandes de Lima, V. M.; Müller, S. C.; Hanke, W.: *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 1997, **7**, 1359.
- Bray, W. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1262.
- Busse, H.; Hess, B.: *Nature*, 1973, **244**, 203.
- Bodet, J. M.; Ross, J.: *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4418.
- Castets, V.; Dulos, E.; Boissonade, J.; De Kepper, P.: *Phys. Rev. Lett.* 1990, **64**, 2953.
- Chandraskhar, S.: *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Dover Publishing, New York, 1961.
- Dajka, J.; Károly, T.; Nagy, P. I.; Gáspár, V.; Noszticzius, Z.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2897.
- Davidov, V. A.; Zykov, V. S.; Mikhailov, S.: *Sov. Phys. Usp.*, 1991, **34**, 665.
- Demas, J. N.; Diemente, D.: *J. Chem. Educ.*, 1973, **50**, 357.
- Epstein, I. R.; Kustin, K.; De Kepper, P.; Orbán, M.: *Sci. Am.*, 1983, **248**, 112.
- Field, R. J.; Kőrös, E.; Noyes, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8649.
- Field, R. J.; Noyes, R. M.: *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1877 (a)
- Field, R. J.; Noyes, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2001 (b)

- Fisher, R.: *Ann. Eugenics* 1937, **7**, 355.
- Flesselles, J.-M.; Belmonte, A.; Gáspár, V.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94**, 851.
- Flesselles, J.-M.; Belmonte, A.; Gáspár, V.: kézirat
- Fortune, W. B.; Mellon, M. G.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 60.
- Gáspár, V.; Bazsa, G.; Beck, M. T.: *Z. phys. Chemie, Leipzig*, 1983, **264**, 43.
- Gáspár, V.; Maselko, J.; Showalter, K.: *Chaos*, 1991, **1**, 435.
- Gáspár, V.; Bazsa, G.; Beck, M.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1983, **264**, 43.
- Gierer, A.; Meinhardt, H.: *Kybernetik* 1972, **12**, 30.
- Gómez-Gesteira, M.; Fernández-García, G.; Munuzuri, A. P.; Pérez-Munuzuri, V.; Krinsky, V. I.; Starmer, C. F.; Pérez-Villar, V.: *Physica D*, 1994, **76**, 359.
- Hanazaki, I.: *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5652.
- Harvez, A. E.; Manning, D. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **47**, 4744.
- Hegedűs, L.; Försterling, H.-D.; Kókai, E.; Pelle, K.; Taba, G.; Wittmann, M.; Noszticzius, Z.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 4023.
- Horváth, D.; Petrov, V.; Scott, S. K.; Showalter, K.: *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 6332.
- Jeffreys, H.; Jeffreys, B. S.: *Methods of Mathematical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1962.
- Jinguji, M.; Ishihara, M.; Nakazawa, T.: *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1226.
- Kádár, S.; Amemiya, T.; Showalter, K.: *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 8200.
- Kaern, M.; Menzinger, M.: *Phys. Rev. E*, 1999, **60**, 3471.
- Kaern, M.; Menzinger, M.: *Phys. Rev. E*, 2000 (a), **61**, 3334.
- Kaern, M.; Menzinger, M.; Hunding, A.: *Biophys. Chem.*, 2000 (b), **87**, 121.
- Kaplar, R.; Showalter, K.: *Chemical Waves and Patterns*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- Kéki, S.; Magyar, I.; Beck, M. T.; Gáspár, V.: *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1725.
- Kolmogorov, A.; Petrovsky, I.; Piscounoff, N.: *Bull. Univ. Moscow, Ser. Int. A* 1937, **1**, 1.
- Kopell, N.; Howard, L. N.: *Science*, 1973, **180**, 1171.
- Kuhnert, L.; Krug, H. J.; Pohlmann, L.: *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 2022.
- Kuhnert, L.: *Nature*, 1986, **319**, 393.
- Kuhnert, L.; Agladze, K. I.; Krinsky, V. I.: *Nature*, 1989, **337**, 244.

- Lázár, A.; Försterling, H.-D.; Volford, A.; Noszticzius, Z.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2903.
- Leach, J. A.; Merkin, J. H.; Scott, S. K.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1993, **345**, 229.
- Luther, R.: *Z. Electrochemie*, 1906, **12**, 596.
- Meinhart, H.: *Models of Biological Pattern Formation*, Academic Press, New York, 1982.
- Merkin, J. H.; Satnoianu, R. A.; Scott, S. K.: *Dyn. Stab. Syst.*, 2000, **15**, 209.
- Morgan, J. S.: *J. Chem. Soc.*, 1916, **109**, 274.
- Murray, J. D.: *Mathematical Biology*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- Nagy-Ungvárai, Zs.; Tyson, J. J.; Hess, B.: *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 707.
- Nagy-Ungvárai, Zs.; Pertsov, A. M.; Hess, B.; Müller, S. C.: *Physica D*, 1992, **61**, 205.(a)
- Nagy-Ungvárai, Zs.; Ungvárai, J.; Müller, S. C.; Hess, B.: *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 1004.(b)
- Nassar, S. F.; Ismail, H. A.; Sayed, E. M.; El-Falaky, A.: *Applied Physics*, 1975, **7**, 307.
- Nicolis, G.; Prigogine, I.: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York, 1977.
- Orbán, M.; Epstein, I. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2302.
- Oslonovitch, J.; Försterling, H.-D.; Wittmann, M.; Noszticzius, Z.: *J. Phys. Chem.* 1998, **102**, 922.
- Pagola, A.; Vidal, C.: *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 501.
- Póta, Gy.; Bazsa, Gy.; Beck M. T.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1982, **110**, 177.
- Póta, Gy.: *Kémiai hullámok és térbeli szerkezetek reakció-diffúzió rendszerekben*, KLTE jegyzet, Debrecen, 1996.
- Rábai, G.; Orbán, M.; Epstein, I. R.: *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 258.
- Rábai, G.: *ACH-Models Chem.*, 1998, **135**, 381.
- Reddy, M. K. R.; Szlavic, Z.; Nagy-Ungvárai, Zs.; Müller, S. C.: *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 15081.
- Reusser, E. J.; Field, R. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1063.
- Rovinsky, B.; Menzinger, M.: *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 1193.
- Rovinsky, B.; Menzinger, M.: *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 778.
- Satnoianu, R. A.; Merkin, J.; Scott, S. K.: *Dynam. Stabil. Syst.*, 1999, **14**, 275.

- Satnoianu, R. A.; Menzinger, M.: *Phys. Rev. E.*, 2000, **62**, 113.
- Schilt, A. A.: *Analytical Applications of 1,10-phenantroline and related compounds*, Pergamon, Oxford, 1969.
- Scott, S. C.: *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- Scott, S. C.: *Education in chemistry*, 1998, May.
- Sevčikova, H.; Marek, M.: *Physica D*, 1983, **9**, 140.
- Showalter, K.: *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 440.
- Steinbock, O.; Zykov, V.; Müller, S.C.: *Nature*, 1993, **366**, 322.
- Taylor, A. F.; Johnson, B. R.; Scott, S. K.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94**, 1029.
- Taylor, A. F.; Gáspár, V.; Johnson, B. R.; Scott, S. K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 4595.
- Tóth, Á.; Gáspár, V.; Showalter, K.: *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 522.
- Turing, A.: *Philos. Trans. Roy. Soc., London Ser. B* 1952, **237**, 37
- Tyson, J. J.; Fife, P. C.: *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1877.
- Tyson, J. J.; Fife, P. C.: *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 2224.
- Tyson, J. J.; Keener, J. P.: *Physica D*, 1988, **32**, 327.
- Valfells, A.; Nassar, S.: (Project 701-20-70, 600S.), Engineering Research Institute of Iowa State University, U.S.A. (Nov. 1996)
- Vavilin, V. A.; Zhabotinsky, A. M.; Zaikin, A. N.: *Russ. J. Phys. Chem.*, 1968, **42**, 1649.
- Vidal, C.; Hanusse, P.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 1986, **5**, 1.
- Winfrey, A. T.: *Science*, 1972, **175**, 634.
- Winfrey, T.: *Sci. Amer.*, 1974, **230**, 82.
- Winfrey, A. T.: *When Time Breaks Down*, Princeton University Press, Princeton, 1987.
- Wood, P. M.; Ross, J.: *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 1924.
- Yiang, Y. J.; Aerne, B. L.; Smithers, L.; Haddon, C.; Ish-Horowicz, D.; Lewis, J.: *Nature*, 2000, **408**, 475.
- Zaikin, N.; Zhabotinsky, A. M.: *Nature*, 1970, **225**, 535.

## 9. Az értekezés témakörében készült közlemények

- [1] **R. Tóth**, V. Gáspár, A. Belmonte, M. C. O'Connell, A. Taylor, S. K. Scott: Wave initiation in the ferroin-catalysed Belousov-Zhabotinsky reaction with visible light, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 413-416.
- [2] **R. Tóth**, A. Papp, V. Gáspár, J. H. Merkin, S. K. Scott, A. F. Taylor: Flow-driven instabilities in the Belousov-Zhabotinsky reaction: Modelling and experiments, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 957-964.
- [3] J. R. Bamforth, J. H. Merkin, S. K. Scott, **R. Tóth**, V. Gáspár: Flow-distributed oscillation patterns in the Oregonator model, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1435-1438.
- [4] J. R. Bamforth, **R. Tóth**, V. Gáspár, S. K. Scott: Scaling and dynamics of „flow distributed oscillation patterns” in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1299-1306.
- [5] **R. Tóth**, V. Gáspár, S. C. Müller, S. K. Scott: Dispersion relation of excitable waves in chemical and biological media, (kézirat).

## **Köszönetnyilvánítás**

Doktori értekezésem végén szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségemre voltak munkám elkészítésében.

Dr. Gáspár Vilmos témavezetőmnek szakmai irányításáért, baráti támogatásáért, lelkesítéséért.

Steve Scott professzornak, akinek leedsi laboratóriumában nagy öröm és megtiszteltetés volt dolgozni.

Kovács Klárának, Kazsu Zoltánnak és Lengyelne Vass Évának baráti biztatásukért, a mindennapi munka színesebbé tételéért.

Anette Taylornak és Jonathan Bamforthnak segítségükért.

Dr. Joó Ferenc tanszékvezetőnek, hogy lehetővé tette a munkámat a tanszéken, és a tanszék összes dolgozójának a kellemes légkör biztosításáért, segítségükért.

Férjemnek támogatásáért és türelméért.

Végül, de nem utolsósorban szüleimnek, akik mindig hittek bennem.