



Mintázatképződés reakció-diffúzió és áramló kémiai rendszerekben

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Tóth Rita

Debreceni Egyetem

Debrecen, 2002

1. Bevezetés

A nemkevert reakciórendszerekben képződő kémiai mintázatok (frontok, hullámok, foltok, stb.) kialakulásában és dinamikájában kulcsszerepe van az anyagtranszportnak, amely lehet *diffúzió* vagy *konvekció*, de igen gyakran ezek kombinációja is. A tézisekben a PhD-munkám során elért eredményeket e két kulcsszó szerint csoportosítom.

A *reakció-diffúzió* témakörben végzett kísérleteinkben membránon és oldatfázisban terjedő körhullámok és hullámsorozatok dinamikáját vizsgáltuk:

- Igazoltuk, hogy a spirális hullámokra levezetett ún. diszperziós törvény (terjedési sebesség vs. periódusidő) a BZ-rendszerben képződő körhullámokra is érvényes. Oldatfázisban végzett kísérleteink során megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását is. Modellszámítások eredményei alapján levezettük az ún. általánosított diszperziós törvényt.
- Új fotokémiai módszert találtunk kémiai hullámok gerjesztésére a batoferroin-katalizálta BZ-rendszerben. A módszer lényege: He–Ne vörös lézerrel történő besugárzás hatására egy fotoredukációs folyamat játszódik le, melynek eredményeként megváltozik a membránon megkötött katalizátor oxidált és redukált formájának koncentrációaránya. Mivel ez lokálisan megváltoztatja a gerjeszthetőséget, a megvilágított terület (a besugárzás megszüntetése után) egy új kémiai hullám forrásaként szolgálhat.

A *reakció-diffúzió-konvekció* témakörben kétféle jelenséget vizsgáltunk (szintén a BZ-rendszerben) kísérletesen és modellszámítással:

- Az egyik vizsgált jelenség az ún. aktivátor és inhibítor részecskék eltérő sebességű áramlása esetén kialakuló „kémiai” instabilitás (DIFICI). Ez legegyszerűbben úgy hozható létre, hogy a katalizátort rögzítjük, a BZ-elegy többi alkotóját pedig áramoltatjuk. Kísérleteinkben és modellszámításainkban az így keletkező mozgó kémiai hullámok dinamikáját vizsgáltuk.
- A másik jelenség az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO), amely abban különbözik az előbbitől, hogy ebben az esetben minden részecske egyforma sebességgel áramlik. Ahhoz, hogy mintázatképződést tapasztaljunk, olyan összetételű elegyet kell használni, amely jólkevert zárt rendszerben oszcillál. Az instabilitást ebben az esetben is az áramlás okozza, de különböző, olykor igen komplex dinamikájú hullámok képződnek.

2. Új tudományos eredmények

2.1. Reakció-diffúzió rendszerek

2.1.1. Univerzális diszperziós törvény

I. *Igazoltuk, hogy a spirális hullámokra levezetett univerzális diszperziós törvény a körhullámokra is érvényes [5].*

A spirális kémiai hullámok sebességét (c) vizsgálva a periódusidő (T) függvényében Flesselles, Belmonte és Gáspár megmutatták, hogy az irodalomból ismert összes kísérleti adat (beleértve a ferroin-katalizálta BZ-rendszerekben mértéket is) az általuk levezetett univerzális diszperziós törvény alapján számítható elméleti görbére esik. A diszperziós törvény dimenziómentes egyenlete a következő:

$$M = \beta x \tanh^2 x, \quad (1)$$

ahol $M = p^2/DT$ az ún. hullámdiffúziós-szám (p a hullámhossz, D a BZ-közegre jellemző diffúziós együttható), $\beta = c_\infty^2 T_s/D$ a vizsgált rendszerre jellemző dimenziómentes együttható (c_∞ egy magányos síkhullám terjedési sebessége, T_s a spontán képződő spirál periódusideje), $x = T/T_s$ pedig a dimenziómentes periódusidő. Nyitott membránreaktorban és nemkevert kádreaktorban végzett kísérletekkel igazoltuk, hogy a fenti összefüggés körhullámokra is érvényes. A bromát- és kénsavkoncentráció változtatásával nyert adatokból származtatott dimenziómentes értékek minden esetben az (1) diszperziós törvény alapján számolható görbére estek.

Megvizsgáltuk a diszperziós törvény „hőmérsékletfüggését” is. Három különböző hőmérsékleten (20, 25 és 30 °C) végzett kísérletek eredményei arra utalnak, hogy az összefüggés érvényességét a hőmérséklet nem befolyásolja.

II. *Megállapítottuk, hogy a dimenziómentes diszperziós törvény különböző gerjeszthető rendszerekre is érvényes, azaz univerzális törvény [5].*

A salétromsavba merített acéldróton végigfutó korróziós hullámra és a csirkeretinán terjedő nyomáshullámra vonatkozó irodalmi adatokat felhasználva igazoltuk, hogy az (1) dimenziómentes diszperziós törvény a BZ-rendszeren kívül egyéb gerjeszthető rendszerek dinamikájának jellemzésére is jól alkalmazható, ami a törvény univerzális jellegére utal.

III. *Modellszámítások eredményei alapján levezettünk egy ún. általánosított diszperziós törvényt, s igazoltuk, hogy az univerzális törvény ennek egy speciális esete [5].*

A modellszámításokat a gerjeszthető rendszerek általánosított modelljével, az ún. Barkley–modellel végeztem. Öt diszperziós görbét számoltam a rendszer gerjeszthetőségét befolyásoló paramétereket változtatva. A számított diszperziós adatok nem illeszkedtek az (1) egyenlet szerinti univerzális görbére, s ez arra utalt, hogy az egyszerű összefüggés levezetésekor alkalmazott elhanyagolások az általánosított modell esetében már nem tehetők meg. Az általános esetre a következő ún. általánosított diszperziós törvényt vezettük le:

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

ahol m az ún. redukált hullámdiffúziós-szám, γ pedig egy illesztéssel meghatározandó paraméter, melynek értéke sorozatonként eltérőnek adódott. Azaz, a diszperziós összefüggés nem egyetlen görbével, hanem a (2) egyenlet szerinti görbék sorozatával jellemezhető. Igazoltuk, hogy ha $\gamma \rightarrow 0$, akkor az általánosított diszperziós törvény (2) az egyszerűbb (1) összefüggéssé redukálódik.

2.1.2. Kémiai hullámok előállításának új módszere

IV. *Kimutattuk, hogy vörös lézertérnyel kémiai hullámok gerjeszthetők a batoferroin-katalizálta BZ-közegben [1].*

A katalizátort tartalmazó membránt He–Ne vörös lézerrel (20 mW, $\lambda = 632,8$ nm) világítottam meg néhány másodpercig. A kis területre fókuszált lézertérny a körülményektől függően körhullámot vagy kétcentrumú spirális hullámot iniciált.

A batoferroint kisebb koncentrációban tartalmazó membránon a megvilágítás hatására körhullám képződött. Hasonló jelenség figyelhető meg, ha a membránt egy oxidációs front mögött, attól viszonylag nagy távolságban világítjuk meg. Ha a megvilágítás az oxidációs fronthoz közel történt, kétcentrumú spirális hullám képződött.

A batoferroint nagyobb koncentrációban tartalmazó membránon a fronttól nagy távolságban történő megvilágítással nem lehetett aktív gerjesztési centrumot létrehozni. Az oxidációs fronthoz közeli megvilágítás hatására ebben az esetben is kétcentrumú spirális hullám képződött.

V. *A gerjesztési centrum kialakulását a megvilágítás helyén lejátszódó fotoredukciós folyamattal magyaráztuk [1].*

Mivel a megvilágítás helyén az oxidációs hullám képződését minden esetben egy redukciós folyamat előzi meg, a BZ-reakció Oregonátor-modelljét az alábbi fotokémiai reakcióval egészítettük ki:



amelyben a katalizátor oxidált formájának koncentrációja csökken. A modellből levezethető kétváltozós dimenziómentes differenciálegyenlet-rendszer:

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

vizsgálatával megmutattuk, hogy a megvilágítás tulajdonképpen a gerjesztési küszöbértéket befolyásolja. A (4) egyenletekben ε , f és q modellfüggő paraméterek, κ a (3) reakció fényintenzitástól (ϕ) függő, dimenziómentes sebességi együtthatója, x a HBrO_2 , z pedig az M_{ox} dimenziómentes koncentrációja. A modell elemzésével megállapítottuk, hogy a gerjesztési centrum kialakulásában a katalizátor lokális redukciója, valamint az inhibítorként ható bromidion koncentrációjának egyidejű csökkenése játszik szerepet.

2.2. A reakció-diffúzió-konvekció rendszerek

2.2.1. Eltérő áramlási sebesség gerjesztette instabilitás (DIFICI)

VI. *Megállapítottuk, hogy a hullámsebesség és a hullámhossz lineárisan függ a bromation-koncentrációtól [2].*

A BZ-eleggyel végzett DIFICI-kísérletekben három bromation-koncentrációnál vizsgáltuk a különböző áramlási sebesség (c_f) esetén kialakuló mozgó hullámokat. A hullám terjedési sebessége (c_w) és a közeg áramlási sebessége között mindhárom esetben lineáris függést találtunk. Ugyanakkor, c_w értékét csak kismértékben befolyásolja a bromation-koncentráció változtatása.

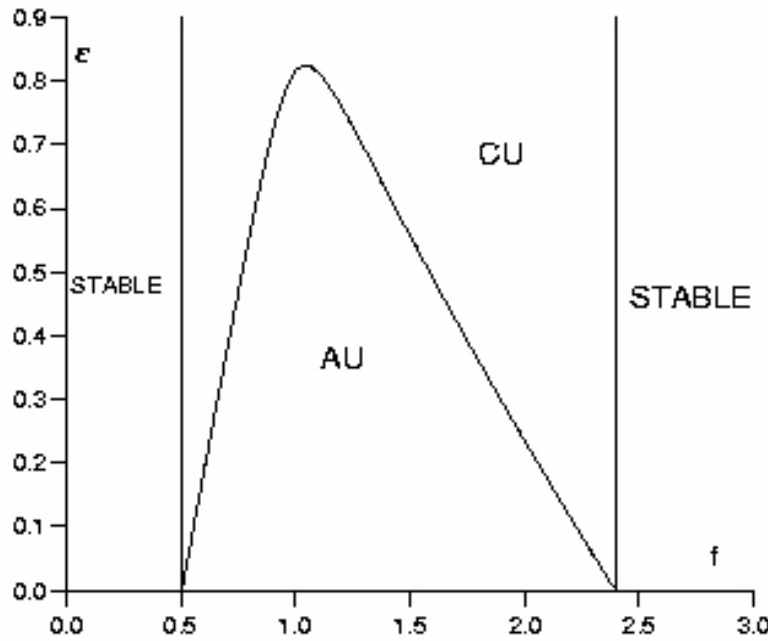
A hullámhossz (λ) az áramlási sebesség növelésével nő, a bromation-koncentráció növelésével pedig csökken. A λ vs. c_f görbék meredeksége (m) a következő arányosság szerint változik a bromation-koncentrációval: $m \sim [\text{BrO}_3^-]_0^{-2,4(\pm 0,1)}$.

VII. *A bővített Oregonátor-modell stabilitásanalízisével megmutattuk, hogy a mozgó hullámok kialakulása a rendszer ún. konvektív instabilitására vezethető vissza [2].*

Az Oregonátor-modellből levezetett kétváltozós dimenziómentes differenciálegyenlet-rendszert a HBrO_2 diffúzióját és áramlását figyelembe vevő tagokkal bővítettük:

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial u}{\partial x} + u(1-u) - \frac{fw(u-q)}{(u+q)}, \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= u - w.\end{aligned}\tag{5}$$

Az (5) egyenletekben $0 < x < \infty$ és $t > 0$ a dimenziómentes hely- és időkoordináták, u és w a HBrO_2 és az M_{ox} dimenziómentes koncentrációja, ϕ pedig a dimenziómentes áramlási sebesség. A modellszámítás eredményei (1. ábra) egyértelműen igazolták, hogy a DIFI–hullámok kialakulása a rendszer konvektív instabilitására vezethető vissza: a kezdeti perturbáció hatására egy hullámsorozat alakul ki, amely az áramlás irányában végighalad a reaktoron, végül pedig a rendszer visszatér kiindulási, nyugalmi állapotába. A modellszámítások eredményei jó kvalitatív egyezést mutatnak a kísérletekkel.



1. ábra

Az (5) egyenletek alapján végzett stabilitásanalízis eredménye: konvektív instabilitás (CU) csak az ε – f paramétersík jól meghatározott tartományában alakulhat ki, melynek szélessége nő ε értékének növelésével, azaz a savasság csökkentésével. Az ún. abszolút instabilitás (AU) tartományában a zárt rendszer oszcillál, az áramló rendszerben pedig folytonosan mozgó hullámsorozatok megjelenése várható. Ezen a két tartományon kívül a rendszer stabilis (STABLE) [2].

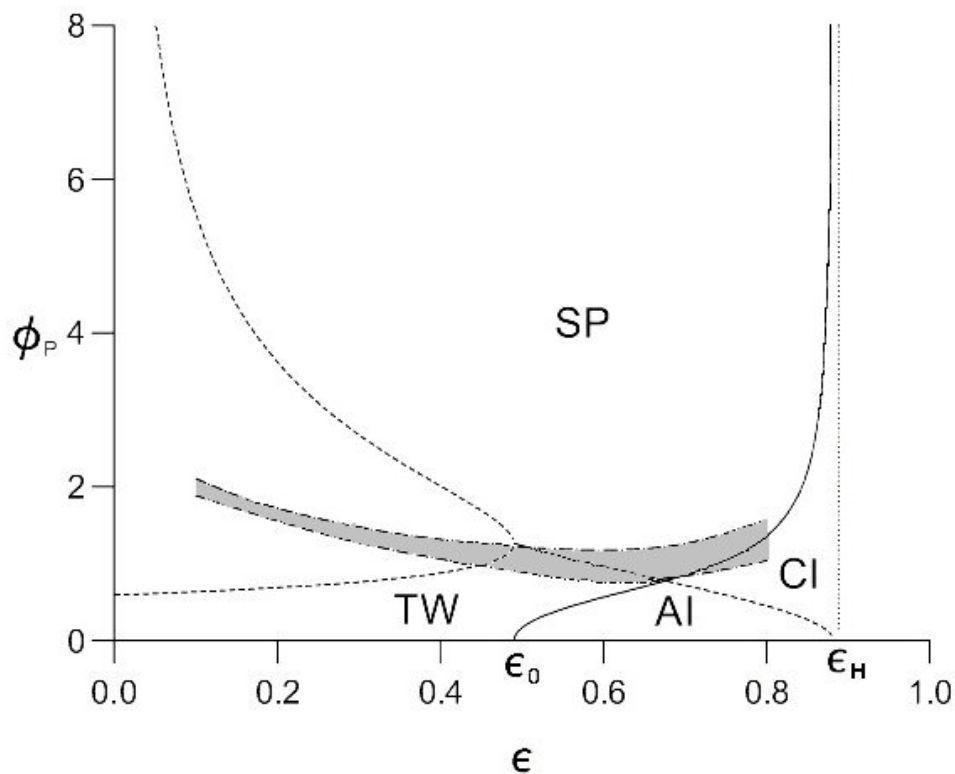
2.2.2. Oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO)

VIII. *A BZ-rendszer reakció-diffúzió-konvekció modelljének stabilitásvizsgálatával általános formulákat vezettünk le az FDO-mintázatok képződésének feltételeire [3].*

Az Oregonátor-modellből levezetett kétváltozós dimenziómentes differenciálegyenlet-rendszert mind a HBrO_2 (u), mind pedig az M_{ox} (v) diffúzióját és áramlását (ϕ_P) figyelembe vevő tagokkal bővítettük:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \phi_P \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \left\{ u(1-u) - f \frac{v(u-q)}{u+q} \right\}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \phi_P \frac{\partial v}{\partial x} + u - v.\end{aligned}\tag{6}$$

A modell stabilitásvizsgálata alapján meghatároztuk a konvektív és abszolút instabilitás, valamint a stacionárius és mozgó hullámok tartományát a ϕ_P - ε paramétersíkban (2. ábra).



2. ábra

Az (6) egyenletek alapján végzett stabilitásanalízis eredménye: AI az abszolút instabilitás, CI a konvektív instabilitás, SP az állóhullámok és TW a mozgó hullámok tartománya a ϕ_P - ε paramétersíkban. A szürkével jelölt terület a komplex viselkedés tartományát jelöli.

Az AI és CI tartományok közötti átmenethez tartozó kritikus áramlási sebesség:

$$\phi_{AC} = \frac{\sqrt{2(\alpha - \varepsilon)}}{\varepsilon}, \quad (7)$$

míg az SP és TW tartományok közötti átmenethez tartozó kritikus áramlási sebesség:

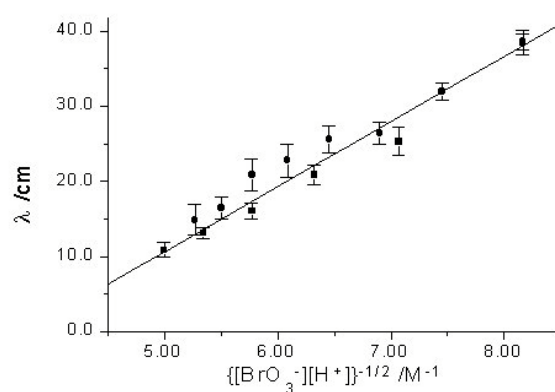
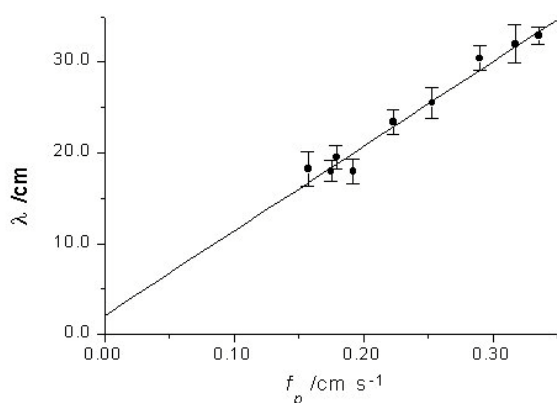
$$\phi_{P,cr} = \sqrt{\frac{4\varepsilon\beta - (\alpha + \varepsilon)^2}{2(\alpha - \varepsilon)\varepsilon}}. \quad (8)$$

A (7) és (8) egyenletekben szereplő α és β modellfüggő dimenziómentes paraméterek.

IX. Kísérletekkel bizonyítottuk mozgó és állóhullámok létezését olyan BZ-rendszerben, amelyben az aktivátor és inhibitor azonos sebességgel áramlik [4].

A kísérleti berendezés egyik része egy olyan folytonosan kevert átáramlásos tankreaktor (CSTR) volt, amelyben a tartózkodási időt úgy állítottuk be, hogy a BZ-rendszer stabilis „egyensúlyi” állapotban legyen. A CSTR kimeneti nyílása egy üveggyöngyökkel töltött, függőlegesen elhelyezett csőreaktorhoz kapcsolódott. Ebben keletkeznek a különböző mintázatok, melyek kialakulásának az a feltétele, hogy az azonos összetételű BZ-elegy jólkevert zárt reaktorban oszcilláljon.

X. Modellszámítással megjósoltuk, majd kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a hullámhossz lineárisan nő az áramlási sebességgel, és fordított arányosan változik a bromát- és hidrogénionok koncentrációjának négyzetgyökével [3, 4].



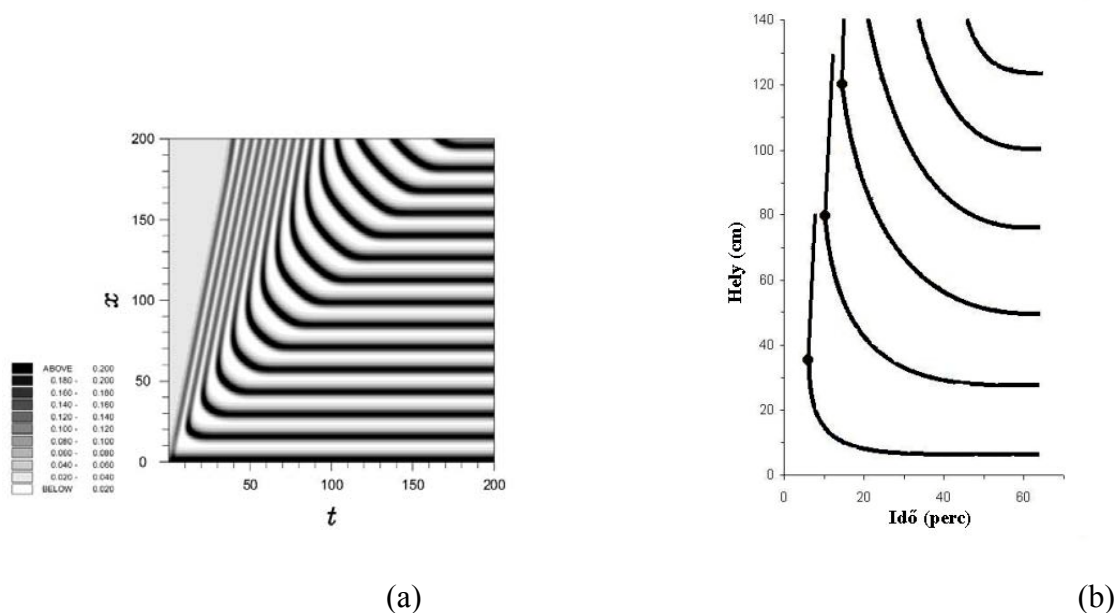
3. ábra

(a) Az FDO-mintázatok hullámhosszának (λ) változása az áramlási sebességgel (f_p).
 $[BrO_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$, $[H^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.

(b) Az FDO-mintázatok hullámhosszának (λ) koncentrációfüggése $f_p = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$ áramlási sebességnél. Bromátion-koncentráció függés (■): $[H^+]_0 = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ és $[BrO_3^-]_0 = 0,10 - 0,24 \text{ mol dm}^{-3}$, hidrogénion-koncentráció függés (●): $[BrO_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ és $[H^+]_0 = 0,075 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$.

XI. *Modellszámítással megjósoltuk, majd kísérletekkel igazoltuk, hogy a stacionárius hullámok hullámfelhasadással jönnek létre [4].*

A paramétersík (2. ábra) bizonyos tartományában azt tapasztaltuk, hogy a csőreaktor hosszában ún. gerjesztési centrumok jelennek meg, s az ezekből kialakuló oxidációs sávok két hullámra hasadnak. Az egyik hullám az áramlással egyirányban, a másik pedig azzal ellentétes irányban halad. Ez utóbbi vándorlása fokozatosan lelassul, majd megáll, s így jön létre az FDO–mintázat egy újabb sávja.



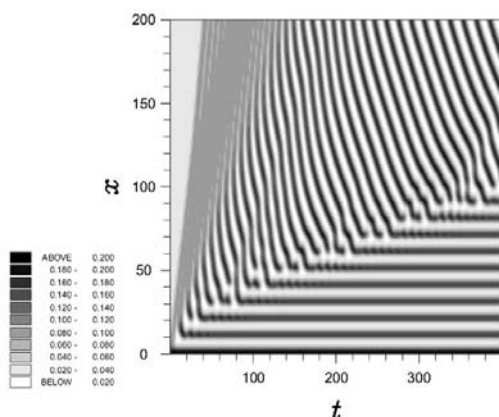
4. ábra

A stacionárius mintázat hullámfelhasadással történő kialakulásának numerikus (a) és kísérleti (b) bizonyítéka. A gerjesztési centrumok helyét a (b) ábrán körrel jelöltük [4].

Bizonyítottuk, hogy ha egy hullámfelhasadással kialakult stacionárius mintázatot az áramlási sebesség változtatásával megzavarunk, a rendszer hullámfelhasadás nélkül „alkalmazkodik” az új körülményhez.

XII. *A bifurkációs görbékhez közeli paraméter értékeknél komplex viselkedést tapasztaltunk a modellszámításokban és a kísérletekben egyaránt.*

Numerikusan megvizsgáltuk, hogyan alakulnak ki az FDO–mintázatok a különböző viselkedésformákat elválasztó ún. bifurkációs görbékhez közeli ε és ϕ_p értékeknél: a mozgó hullámokból (TW) a stacionárius mintázatba (SP), valamint a konvektív instabilitásból (CI) a stacionárius mintázatba történő átmeneteknél (2. ábra). Komplex viselkedést tapasztaltunk: a hullámfelhasadás után nem mindegyik hullám stabilizálódott, némelyik közülük elhalt.



5. ábra

A modellszámítás eredménye szabályos stacionárius mintázat. Megfigyelhető, hogy nem mindegyik hullám stabilizálódik [4].

Kísérleteinkben kis áramlási sebességeknél ehhez hasonló komplex viselkedést tapasztaltunk.

3. Az értekezés témakörében megjelent 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).

4. Előadások és poszterek az értekezés témakörében

- 1. J.-M. Flesselles, A. Belmonte, **R. Tóth**, V. Gáspár: On the dispersion relation for waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction, CHISA'98, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic, 1998 (előadás).

2. V. Gáspár, **R. Tóth**, A. Belmonte, J-M. Flesselles: Universal Dispersion Relation of Chemical Waves in Excitable Media, 218th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA, 1999 (előadás).
3. **Tóth, R.**; Gáspár, V.: Kémiai hullámok gerjesztése a ferroin-katalizálta BZ-reakcióban látható fény segítségével, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonalmádi, 1999 (előadás).
4. **R. Tóth**, V. Gáspár, A. Belmonte, M. C. O'Connell, A. Taylor, S. K. Scott: Wave initiation in the ferroin-catalysed BZ reaction with visible light, Gordon Research Conference on 'Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems', Bristol, RI, USA, 2000 (poszter).
5. **R. Tóth**, A. Papp, V. Gáspár, J. R. Bamforth, A. Taylor, J. H. Merkin, S. K. Scott: Flow driven and flow-distributed oscillations in the Belousov-Zhabotinsky reaction, European Science Foundation, Project REACTOR Workshop, Palermo, Italy, 2001 (poszter).
6. J. R. Bamforth, S. K. Scott, **R. Tóth**, V. Gáspár: Dynamic evolution of flow distributed oscillations: the movie, European Science Foundation, Project REACTOR Workshop, Leeds, UK, 2001 (poszter).
7. J. R. Bamforth, S. K. Scott, **R. Tóth**, V. Gáspár: Developments of FDO Patterns in the BZ Reaction, European Science Foundation (ESF) REACTOR Program, Workshop 2, Leeds, UK, 2001 (előadás).
8. J. R. Bamforth, S. K. Scott, **R. Tóth**, V. Gáspár: Dynamic evolution of flow distributed oscillations: the movie, Faraday Discussion 120, Nonlinear Chemical Kinetics: Complex Dynamics and Spatiotemporal Patterns, Manchester, UK, 2001 (poszter).