Kémiai oszcillációk és hullámok vizsgálata

Egy új, ClO_2 alapú oszcillátor és modellezése

Kémiai hullámok katalitikus membránokban

PhD disszertáció

Készítette:

Volford András

Budapesti Műszaki Egyetem

Fizika Intézet

Kémiai Fizika Tanszék

Témavezetők:

Dr. Noszticzius Zoltán

Dr. Farkas Henrik

Budapest, 2000

1 Bevezetés 5

1.1 Dinamikai Rendszerek 8
1.1.1 A Lotka-Volterra modell 8
1.1.2 A Brüsszelátor modell 9
1.1.3 A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció leírása, Oregonátor modell 10
1.1.4 A gerjeszthetőség lokális modelljei 15
Nullklína modell 15
Megszakított szeparatrix modell 16

1.2 Bevezetés a kémiai hullámok témakörébe 17
1.2.1 Reakció diffúzió hullám, gerjeszthetőség, aktív közeg 18
1.2.2 Kémiai hullámok tulajdonságai 19

2 Egy új, ClO_2 alapú oszcillációs reakció 21

2.1 Előzmények 21

2.2 Mérőrendszer 26

2.3 A kísérlethez használt anyagok 28
2.3.1 A CIA reakcióhoz használt anyagok: 28
2.3.2 Egyéb felhasznált anyagok: 28

2.4 A CIA rendszer 30
2.4.1 Kezdeti feltételezések 30
2.4.2 Referencia oldat 31
2.4.3 Az elektród érzékenységének vizsgálata (Kutatás a potenciálmegszabó redoxpár után) 32
2.4.4 Kalibrációk 35

2.5 Új oszcillációs rendszer 38

2.6 Szimulációs kísérletek 40
2.6.1 A modellezéshez használt program 40
2.6.2 A CIA reakció modellezése 40
Jodidbefolyásos ClO_2-aceton rendszer modellezése 43

3 Kémiai hullámok katalitikus membránokban 46

3.1 Kísérleti körülmények 46
3.1.1 Kísérleti összeállítás 46
3.1.2 Reaktor 46
Petri csésze reaktor 46
Folyamatosan táplált nemkevert reaktor (CFUR) 47
3.1.3 BZ oldat 49

3.1.4 Katalizátor rögzítése a membránon 50
3.1.5 Géllap készítés 50
3.1.6 Kémiai Forgófrontok előállítása 52

3.2 Geometriai hullámelmélet 53

3.3 Homogén közeg 55
3.3.1 Kísérleti elrendezés 55
3.3.2 Stacionárius frontalakok 55
Elmélet 55
Kísérleti eredmények 58

3.4 Inhomogén közeg 60
3.4.1 Hullámterjedés lassítása 61
$BaSO_4$ csapadékképzés 61
Fólia alkalmazása 61
3.4.2 Hullámterjedés gyorsítása 63
3.4.3 Oxigénmentes környezet 64

3.5 Inhomogén közeg, koncentrikus elrendezés 65
3.5.1 A stacionárius frontalakok kialakulása 65
A Kausztika szerepe 70
3.5.2 Kísérleti eredmények 72
Kísérleti elrendezés 72
Stacionárius frontalakok 72
Kvantitatív eredmények 73

3.6 Inhomogén közeg, aszimmetrikus elrendezés 76
3.6.1 Elmélet 76
Gyenge aszimmetria 76
Közepes aszimmetria 77
Erős aszimmetria 83
3.6.2 Kísérleti elrendezés 84
Oldatok 84
Reaktor 84
3.6.3 Kísérleti eredmények 86
Körülfordulási idő a kevert minimális hurkon 88

3.7 Hullámok amplitúdójának szabályozása 90
3.7.1 Kísérleti összeállítás 91
Reaktor 91
3.7.2 Diódahatás 92
3.7.3 Diódahatás kvantitatív mérése 93
Reaktor 95

Kiindulási állapotok 95
Kísérleti eredmények 97
Egyéb érdekességek 99

4 Összefoglalás 101

4.1 Oszcillációs reakciók témakörében elért új eredmények 101
4.1.1 Az elektródpotenciált meghatározó redoxpár meghatározása 101
4.1.2 A I^- befolyásos ClO_2 – aceton rendszer 101

4.2 Kémiai hullámok témakörében elért új eredmények 102
4.2.1 Geometriai hullámelmélet alkalmazása a kémiai hullámokra 102
4.2.2 Aszimmetrikus inhomogén közeg leírása, új szakaszosan inhomogén nem kevert reaktor kifejlesztése 102
4.2.3 Kémiai hullámok amplitúdójának szabályozása 102

Irodalom 103

1 BEVEZETÉS

Doktori értekezésem a kémiai nemlineáris dinamika két, manapság sokat kutatott témaköréhez kapcsolódik: az oszcillációs reakciók vizsgálatához, és a kémiai hullámok tanulmányozásához. Az értekezés első részében a klórdioxid alapú oszcillációs reakciók egy osztályával foglalkozom, a második részében pedig a Belouszov-Zsabotyinszkíj (BZ) reakcióban megfigyelhető kémiai hullámokkal.

Egy doktori értekezés sohasem tökéletes. Mindig van néhány fejezet, amelynek még benne kellene lennie, de nincs benne, és van néhány, amely benne van, viszont az olvasó esetleg feleslegesnek fogja találni. Ez alól bizonyosan jelen munka sem képez kivételt, de mégis had említsek néhány „mentőkörülményt". Azt hiszem, a kimaradt részek indoklása az egyszerűbb. Ennek oka a terjedelem. A nemlineáris dinamika valamennyi fogalma, a különböző bifurkációk, nyílt térbeli rendszerek bevezetése, meghaladja e munka terjedelmét. Ezt a hiányt megpróbáltam néhány egyszerű modell (Lotka-Volterra, Brüszelátor, Oregonátor) bemutatásával kiküszöbölni, ami természetesen számos könyvben megtalálható. E bevezető résszel, a kémiai hullámok témakörébe bekapcsolódó hallgatónak szeretnék rövid, célirányos betekintést nyújtani. Az Oregonátor modell felhasználásával eljutok a gerjeszthető rendszerek fogalmához, amelyet részletesebben tárgyalok, mivel a kémiai hullámok alapvetően ilyen közegben terjednek. Így elérkezve a kémiai hullámokhoz, a hullámok tulajdonságait mutatom be.

Az „Egy új, ClO_2 alapú oszcillációs reakció" c. fejezet is eltér a szokványos ismertetéstől. Ahelyett ugyanis, hogy a kutatás során elért eredményeket, mint magától értetődő egyenes útat mutatnám be, megemlítem a kezdeti hipotéziseinket, mellékútjainkat is, amelyet célunk eléréséhez bejártunk. Ezek a „vakvágányok" a kutatás szerves részét képezik, de a publikációkban mindig csak a végső egyenes út közlése szokásos. Ennek ellenére úgy érzem, hogy egy fiatal kutatónak ezek a tapasztalatok is tanulsággal szolgálhatnak.

A klórdioxid alapú oszcillátorok viselkedését már régóta kutatják a vegyészek, de csak 1990-ben került igazán az érdeklődés középpontjába ez a reakciócsalád, amikor először sikerült létrehozni CIMA (klorit-jodid-malonsav) reakcióban Turing szerkezeteket.

Alan Turing már 1952-ben kimutatta kémiai állómintázatok spontán létrejöttének lehetőségét [1]. Ekkor azonban a vegyészek úgy gondolták, hogy olyan reakció, amely megfeleltethető Turing által használt differenciálegyenleteknek, nem reális, így műve egy időre feledésbe merült.

A helyzet akkor változott meg, amikor Ilja Prigogine és csoportja a 60-as években ú.n. disszipatív struktúrákkal kezdett foglalkozni, melyekbe a Turing szerkezet is beletartozik. Az 1968-as prágai konferencián, a nemlineáris dinamikával foglalkozó nyugati kutatók is részletesen értesültek Belouszov és Zsabotyinszkij munkásságáról, amely meggyőzően bizonyította kísérleti oldalról is az oszcillációs reakciók létezését. Ez a reakció időbeli disszipatív struktúrának fogható fel. Ezek után megindult a lázas kutatás az oszcillációs reakciók dinamikája és különböző osztályai után. Ismét előkerült Turing cikke, és elméleti, illetve kísérleti kutatások kezdődtek térbeli disszipatív struktúrák után is. A térbeli struktúrák vizsgálatához új típusú, folyamatosan táplált, nem kevert (CFUR) reaktorokat fejlesztettek ki, először Texasban [2] melyben a reakció-diffúzió rendszereket hosszú időn át tanulmányozhatták. Végül Patrick De Keppernek, gélgyűrű reaktorban, a CIMA rendszert használva sikerült előállítania Turing mintázatokat [3]. Ez a felfedezés az oszcillációs rendszerekkel foglalkozó vegyészek érdeklődését a CIMA rendszer felé fordította. A térbeli szerkezet kialakulásának leírásához szükség volt a reakció mechanizmusának felderítésére. A mechanizmus felderítése mellett új oszcillációs reakciók is születtek, melyek segítették a mechanizmus pontosabb feltárását.

A tanszéken előttem Marlovits Gábor doktorandusz foglalkozott a CIMA reakcióval, és kutatásai során fedezte fel a CIA (klórdioxid-jód-aceton) rendszert. Ez a rendszer is a CIMA családba tartozik, de annak egy egyszerűbb változata. Jómagam ekkor kapcsolódtam be a kutatásba, és a potenciál meghatározó redox pár felderítésébe kezdtem. A reakció mechanizmusa tulajdonképpen már világos volt, így a modellezés során a CIA rendszer oszcillációjának időtartamát, periódusidejét sikeresen reprodukálták. A potenciáloszcillációk nagyságában és abszolút értékében azonban jelentős eltérések mutatkoztak. Az elektród különböző vegyületekre elvégzett szisztematikus kalibrációjával, meghatároztam a potenciál meghatározó ClO_2/ClO_2^- redoxpárt. E redoxpár felhasználásával a modellezés során a kísérleti eredményekkel egyező eredményeket kaptam. Munkám során továbbá, egy új típusú oszcillációs rendszert fedeztem fel a jodidbefolyásos-klórdioxid-aceton rendszert.

Fő feladatom azonban a kémiai hullámok vizsgálata volt. Kezdetben, e témában Lázár Attila doktoráns hallgatóval dolgoztam együtt, aki Marburgi Fülöp Egyetemen folytatta kutatásait. A kapcsolatot e-mailek és kölcsönös látogatások révén fenntartottuk, és mindkét fél számára eredményes volt.

A Belouszov Zsabotyinszkij (BZ) reakció felfedezése óta népszerű az oszcillációs kémiával foglalkozó vegyészek körében. Kezdetben a mechanizmus feltárásával foglalkoztak a legtöbben, és többféle elképzelés is született a mechanizmust illetően, amely természetesen

minden részletében még ma sem teljesen tisztázott. Később a reakció-diffúzió rendszerek kutatásának előtérbe kerülésével a hangsúly áttevődött a reakció térbeli terjedésére. Mi is a kémiai hullámterjedést vizsgáltuk BZ reakcióban, membránra rögzített katalizátor segítségével. A kutatásokhoz új típusú folyamatosan táplált nem-kevert reaktort (CFUR) fejlesztettünk ki, melyben a hullámok hosszú ideig fenntarthatók (a reagensek fogyása elhanyagolható), a zavaró hatások kiküszöbölhetők (buborékképződés), és a geometriai változtatások is könnyen kivitelezhetők. Célunk a hullámfrontok alakjának leírása volt különböző elrendezések esetén. Az erős számítási kapacitást igénylő parciális differenciálegyenletek megoldása helyett, a hullámfrontok leírására a geometriai hullámelmélet alkalmaztuk.

Dolgozatom végén foglalkozom a hullámok amplitúdójának szabályozásával. Érdekes megemlítenem, hogy egy-egy kutatási témát mennyi minden befolyásolhat, és hogyan is került elő az amplitúdó szabályzás ötlete. A Nizzai INLN (Institute Non Lineaire de Nice) meghívására egy hónapot kutattunk témavezetőmmel Franciaországban. A kutatási témát ránk bízták, viszont annyiban megkötötték kezünket, hogy ne a korábban elkezdett témánkkal foglalkozzunk, hanem egy újba kezdjünk bele. Ekkor jutott eszünkbe, hogy a kémiai hullámok tulajdonságai közül oly sokkal foglalkoznak már szerte a világon, de az amplitúdóban rejlő lehetőségeket még nem vizsgálják. Ebből az ötletből fejlődött ki a kémiai hullámokkal megvalósított dióda, amely nem a korábban megvalósított geometriai elrendezésen alapul.

Második Nizzai látogatásunk alkalmával ismét új témába kezdtünk, a közeghatárról induló frontok vizsgálatába. A geometriai hullámelmélet alkalmazása mellett, az e témában elért kezdeti eredményeket is bemutattam a Gordon konferencián (Gordon Research Conference on Oscillations and Dynamic Instabilities In Chemical Systems, 1999. Barga). E téma azonban nem került bele a doktori értekezésembe, mivel itt még nagyon sok kérdés nem tisztázott, jelenleg is kutatjuk.

1.1 Dinamikai Rendszerek

Az anyagi rendszerek időbeli viselkedésének leírására a természet-tudományok leggyakrabban differenciálegyenleteket ill. differenciálegyenlet-rendszereket alkalmaznak. Ezen egyenletek megoldása elvileg biztosítja, hogy a kiindulási állapot ismeretében a rendszer későbbi állapotát tetszőleges időpontban ki tudjuk számítani. Az ilyen rendszereket dinamikai rendszereknek nevezzük /pl. az anyagi pont mechanikája/. A dinamikai rendszereket, a rendszert meghatározó független állapotváltozók terében, az ún. fázistérben vizsgálják (pl. egy reakcióban résztvevő komponensek koncentrációit magába foglaló tér; n komponens esetén n dimenziós térről beszélünk). A fázistérben a rendszer bármely időpillanatban egy ponttal (n koordinátával) adható meg. Ez a pont (fázispont) az időben előre-hátra valamilyen görbe mentén mozoghat. Ez a görbe az ún. trajektória, melynek ábrázolása igen szemléletessé teszi a fázispont mozgását a fázistérben

1.1.1 A Lotka-Volterra modell

A kémiai oszcillációk első modelljét egymástól függetlenül egy amerikai kémikus Alfréd Lotka [4] és egy olasz matematikus Vito Volterra alkotta meg. Lotka valóban kémiai reakciók modelljeként írta fel az egyenleteit, míg Volterra modellje az Adriai tengerben élő nagy és kis halak populációjának változására vonatkozott.

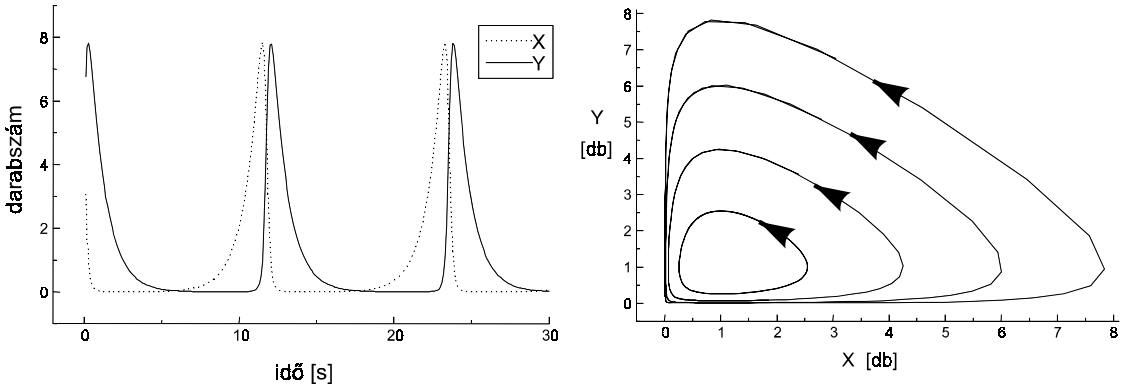
A modell a következőképp néz ki:

$$\begin{aligned} A + X &\xrightarrow{k_1} 2X \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} 2Y \\ Y &\xrightarrow{k_3} B \end{aligned} \qquad (1.1.1)$$

Ezeket az egyenleteket manapság róka-nyúl problémaként szokták emlegetni. Ebben az egyszerű mechanizmusban A jelöli a füvet, melyet a nyuszik (X) megesznek. A fűről feltesszük, hogy korlátlan mennyiségben jelen van, nem fogy el. A nyulak, amíg nyúl és fű van, szaporodnak. Ez az autokatalitikus lépés látható az első sorban. A nyulakat azonban megeszik a rókák (Y), miközben ők is szaporodnak. Ez a nyulak szempontjából inhibíciós, a rókák szempontjából autokatalitikus lépés látható a második sorban. Végül az utolsó sorban a rókák pusztulását láthatjuk. A halott rókákat B-vel jelöltem. Mindhárom folyamat adott sebességgel zajlik: k_1, k_2, k_3. Az egyenletekbe a jelölések helyére a jelölésnek megfelelő mennyiséget helyettesítve, felírhatjuk a nyulak, illetve a rókák számának differenciálegyenlet rendszerét.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 XA - k_2 XY$$
$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y \qquad (1.1.2)$$

A differenciálegyenlet rendszer numerikus megoldásával a nyulak és rókák számának időbeli változását kapjuk. A rókák számát a nyulak számának függvényében ábrázolva, a fázissíkon



A B

1. ábra: Lotka-Volterra modell A: egyedszám - idő diagram B: fázissík
Kiindulási paraméterek: $k_1=k_2=k_3=1$; Kiindulási érték A=1; A reakciósebességek megváltoztatásával a B ábrán látható zárt trajektóriák alakját befolyásolhatjuk, miközben az egyedszám – idő diagrammon az oszcilláció alakja változik.

egy stacionárius pontot találunk, minden más megoldás oszcillál.

Fontos megjegyezni, hogy ez az egyszerű modell konzervatív, azaz akármilyen kiindulási állapotban indítjuk el a rendszert, a kiindulási állapotnak megfelelő zárt trajektórián marad.

1.1.2 A Brüsszelátor modell

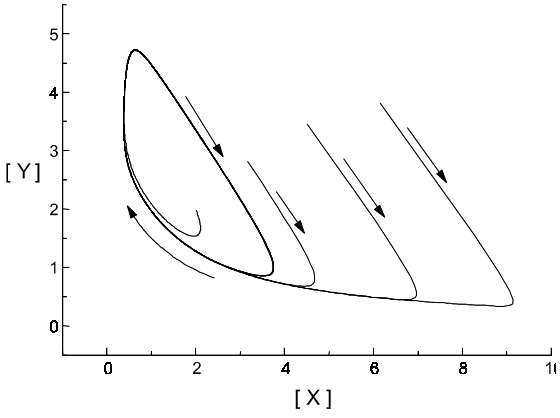
A Brüsszelátor modell, a Lotka-Volterra modellnél érdekesebb dinamikai tulajdonságokkal rendelkezik, mivel a paraméterek függvényében stabil egyensúlyi állapotból határciklusos oszcillációba megy át [5]. A modell mögött azonban nincs valódi kémiai háttér. A modell egyenletei a következőképp írhatók:

$$A \xrightarrow{k_1} X$$
$$2X + Y \xrightarrow{k_2} 3X$$
$$B + X \xrightarrow{k_3} Y + C \qquad (1.1.3)$$
$$X \xrightarrow{k_4} D$$

Az egyenletekből a két fő komponensre kapott differenciálegyenlet:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 A + k_2 x^2 y - k_3 B x - k_4 x \\ \dot{y} &= -k_4 x^2 y + k_3 B x \end{aligned} \qquad (1.1.4)$$

A számolás során az *A* és *B* kiindulási anyagok koncentrációját konstans értéken tartjuk. A négy egyenlet sebességi állandói általában különbözőek, de az egyszerűség kedvéért most ezt a négy állandót megegyezőnek vettem. A szimuláció eredménye látható a 2. ábrán.



2. ábra: A Brüsszelátor modell fázissíkja

A Lotka Volterra modellben minden egyes trajektória zárt volt, de egyik sem volt határciklus. Itt azonban létezik egy határciklus, melyre minden trajektória ráfut. Különböző koncentrációkról indulva a komponensek koncentráció úgy változnak, míg végül elérik a határciklust, melyen ezután rajta maradnak. A fázissíkon ez a trajektóriák határciklusra csavarodásával jelenik meg. Ez a határciklusos viselkedés azonban nem minden paraméterértéknél jelentkezik. A rendszer a paraméterek függvényében Hopf bifurkációval stabil egyensúlyi állapotból határciklusos viselkedésbe megy át.

1.1.3 A Belouszov-Zsabotyinszkij reakció leírása, Oregonátor modell

Az Oregonátor modell a Brüsszelátor modellhez hasonlóan bifurkációt és határciklusos viselkedést is mutat, sőt bizonyos paraméterek mellett gerjeszthető rendszerként viselkedik. Ellentétben azonban a Brüsszelátor modellel, az Oregonátor már valódi kémiai hátérrel rendelkezik.

A cérium-katalizált Belouszov-Zsabotyinszkíj reakció leírására Field, Kőrös és Noyes javasolt mechanizmust 1972-ben (FKN mechanizmus) [6].

Az FKN mechanizmus szervetlen komponenseket tartalmazó része széles körben elfogadott. A szerves komponenseket tartalmazó részek jó része azonban még nem tiszta. Ezek a szerves komponensek a negatív visszacsatolási hurokban szerepelnek. Annyi bizonyos, hogy a negatív visszacsatolás történhet a bromid ionon keresztül (Oregonátor modell [7]), és/vagy a $BrO_2^{\bullet}$ gyök szerves vegyületekkel történő reakciója során (Radikalátor modell [8]). A szerves komponensek reakcióinak kutatása még manapság is tart.

Az FKN mechanizmus [6] egyszerűsített modellje az Oregonátor modell [7]. Ennek lépései a következők [9]:

$$\begin{aligned} A + Y &\xrightarrow{k_3} X + P \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} 2P \\ A + X &\xrightarrow{k_5} 2X + 2Z \\ 2X &\xrightarrow{k_4} A + P \\ B + Z &\xrightarrow{k_c} \tfrac{1}{2} f\, Y \end{aligned} \qquad (1.1.5)$$

ahol X=$HBrO_2$, Y=Br^-, A=BrO_3^-, B=oxidálható szerves komponensek, P=HOBr, Z=Ce^{4+}, f=sztöchiometrikus faktor, amely a 2 Ce^{4+} ion redukálódásából felszabaduló bromid ionok számát jelzi. Ezek alapján az X, Y, Z, változók sebességi egyenletei:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_3 AY - k_2 XY + k_5 AX - 2k_4 X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3 AY - k_2 XY + \tfrac{1}{2} f\, k_c BZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5 AX - k_c BZ \end{aligned} \qquad (1.1.6)$$

Vezessük be a következő dimenziótlan változókat:

$$\begin{aligned} x &= \frac{2k_4 X}{k_5 A} \\ y &= \frac{k_2 Y}{k_5 A} \\ z &= \frac{k_c k_4 BZ}{(k_5 A)^2} \\ \tau &= k_c B t \end{aligned} \qquad (1.1.7)$$

Így sebességi egyenleteink a következő formát öltik:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{qy - xy + x(1-x)}{\varepsilon} \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{-qy - xy + fz}{\varepsilon'} \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - z \end{aligned} \qquad (1.1.8)$$

Ahol a dimenziótlan paraméterek:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{k_c B}{k_5 A} \\ \varepsilon' &= \frac{2k_c k_4 B}{k_2 k_5 A} \\ q &= \frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5} \end{aligned} \qquad (1.1.9)$$

A=0,06 M és B=0,02 M tipikus értékekre:

$$\varepsilon=10^{-2},\ \varepsilon'=2{,}5\times10^{-5},\ q=9\times10^{-5}$$

Mivel az y változó sebességi egyenletében a nevező (ε') kicsi, ezért az y, a bromid ion koncentrációja időben gyorsan fog változni egészen addig, amíg a számláló is kicsivé nem válik, el nem éri a stacionárius értékét. Ebben az esetben alkalmazhatjuk a kvázistacionárius közelítést. Azt mondhatjuk, hogy az y koncentrációja gyorsan ráfut a másik két, lassabban mozgó változó (x, z) által meghatározott stacionárius értékre. Ezt követően az x és z változók szabják meg az értékét.

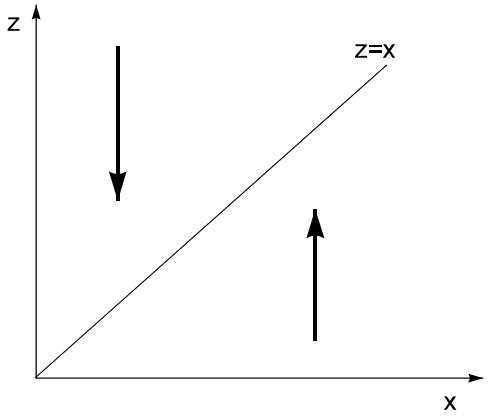
$$\frac{dy}{d\tau}=\frac{-qy-xy+fz}{\varepsilon'}=0 \qquad \text{azaz} \qquad y=\frac{fz}{q+x} \tag{1.1.10}$$

Behelyettesítve ezt a reakcióegyenleteinkbe, a következő egyenletekhez jutunk:

$$\begin{aligned}\varepsilon\frac{dx}{d\tau}&=x(1-x)-\frac{x-q}{q+x}fz\\ \frac{dz}{d\tau}&=x-z\end{aligned} \tag{1.1.11}$$

A 1.1.11 egyenletrendszer numerikusan integrálható, adott f értékekre x és z időbeli változása kiszámolható. Ennél szemléletesebb megoldás, ha a fázissíkon vizsgáljuk meg egyenletrendszerünk viselkedését. A két egyenletünk két görbét definiál a fázissíkon melyek a megfelelő x, z párokat adják meg a $\frac{dx}{d\tau}=0$ (x - nullklína) illetve a $\frac{dz}{d\tau}=0$ (z - nullklína) egyenletekhez.

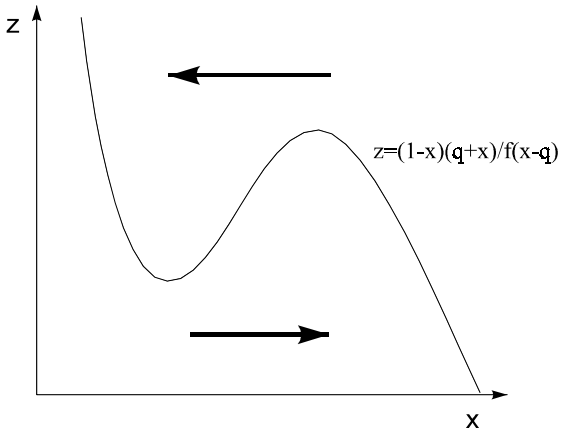
- Z nullklína: $\frac{dz}{d\tau}=0$; megoldása az $z=x$ egyenes. Ez az egyenes két részre bontja a fázissíkot.



3. ábra: Z nullklína ábrázolása a fázissíkon

- Az egyenes alatt $z<x$, így $\frac{dz}{d\tau}=x-z>0$, tehát z növekedni fog, de növekedése folyamatosan csökken ahogy közelít az $z=x$ egyeneshez.
- Ellenkező esetben $z>x$, $\frac{dz}{d\tau}=x-z<0$, z csökken, egyre lassulva tart az $z=x$ egyeneshez.

- X nullklína: $\frac{dx}{d\tau} = 0$; megoldása $z = \frac{(1-x)(q+x)x}{f(x-q)}$ görbe. Ez a harmadfokú görbe a következőképp rajzolható fel. Ez a görbe is két részre bontja a fázissíkot.



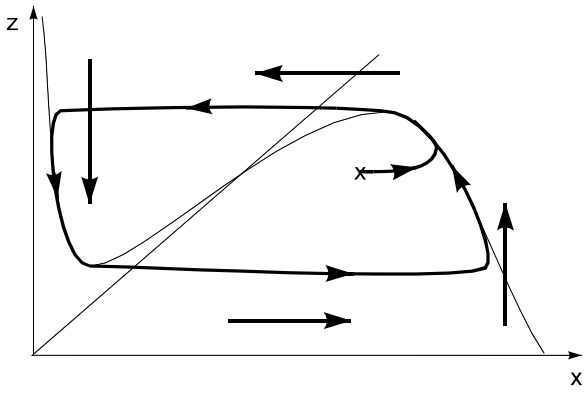
4. ábra: Az X nullklína ábrázolása a fázissíkon

- A görbe alatt $\frac{dx}{d\tau} > 0$, tehát x növekedni fog lassuló tempóban, amíg el nem éri a görbét. A fázissíkon a pont jobbra mozog.
- A görbe fölött $\frac{dx}{d\tau} < 0$, tehát x csökkenni fog lassuló tempóban, amíg el nem éri a görbét. A fázissíkon a pont balra mozog.

E kettő nullklínát egy fázissíkon ábrázolva, relatív helyzetük háromfajta dinamikai viselkedést eredményezhet a paraméterek értékétől függően.

1. Oszcilláló rendszer

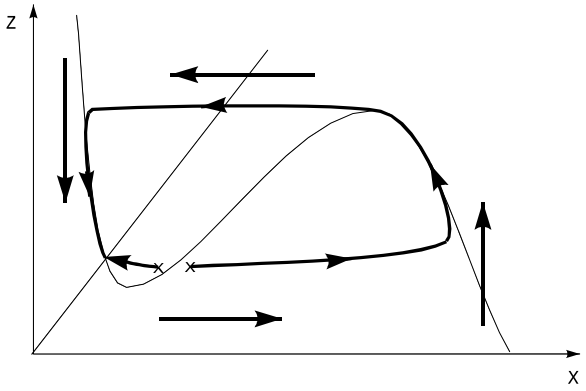
   A két görbe metszéspontja által meghatározott egyensúlyi állapot instabil. Tetszőleges kiindulási állapotból indulva a trajektória határciklusra fut. A rendszer adott amplitúdóval és frekvenciával oszcillál. A határciklus stabil, azaz amennyiben az oszcilláció beállta után a rendszert perturbáció éri, a rendszer visszatér a határciklusra.



5. ábra: Az Oregonátor modell oszcillációs állapota

2. Nem oszcilláló, gerjeszthető rendszer

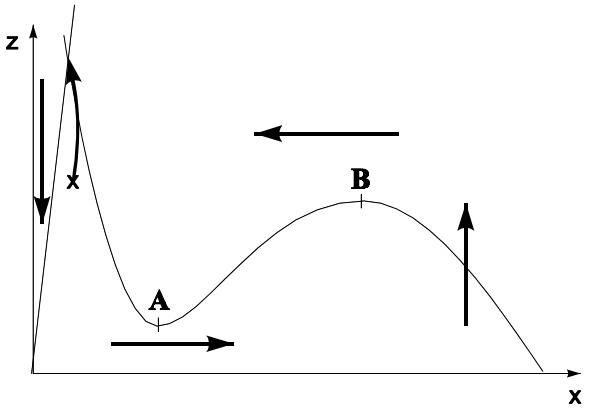
   Tetszőleges kiindulási állapotból a rendszer a két görbe által meghatározott stabil egyensúlyi állapotba jut. Az egyensúlyi állapotból azonban kétféle perturbáció térítheti ki a rendszert. Ez a megkülönböztetés pedig azon alapul, hogy a perturbáció meghalad-e egy adott küszöbértéket. Amennyiben nem, akkor a rendszerünk rövid úton visszatér a stabil egyensúlyi pontba. Ha azonban a perturbáció meghaladja ezt a küszöbértéket, akkor a rendszer egy oszcilláció után tér csak vissza az egyensúlyi állapotba. Ezt a küszöbértéket az *x nullklína* helyzete határozza meg. (Ezt a gerjeszthetőség lokális modelljénél részletesen is tárgyaljuk.)



6. ábra: Az Oregonátor modell gerjeszthető állapota

3. Nem oszcilláló, gyengén vagy nem gerjeszthető rendszer

   Tetszőleges kiindulási állapotból indulva a rendszer a két görbe metszéspontja által meghatározott stabil egyensúlyi állapotba fut bele. Gyenge perturbációkra a rendszer az egyensúlyi állapotba gyorsan visszatér. Nagyon nagy perturbációkra, mint gerjeszthető rendszer viselkedik. Ahhoz, hogy ez bekövetkezzen, a perturbációnak át kell lépnie az *X* nullklína *AB* szakasza közötti részét (7. ábra). Mint látható ez ebben az esetben tisztán *x* változóbeli perturbációval nem érhető el.



7. ábra: Az Oregonátor modell, gyengén vagy nem gerjeszthető állapota

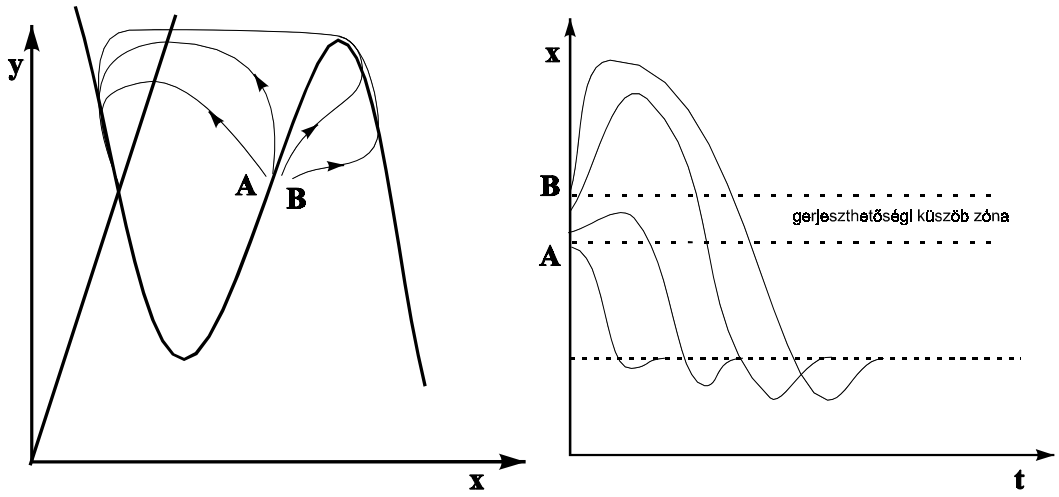
Nincs éles határ a gerjeszthető és a nehezen, vagy nem gerjeszthető állapot között. Kísérlet során azonban ezt a kérdést könnyen eldönthetjük, amennyiben a közeg támogatja a hullámok terjedését, úgy gerjeszthető közegnek nevezzük. Természetesen ez terminológia kérdése. Mivel azonban ez szempontunkból fontos, a következő fejezetben ezt a kérdést részletesebben megvizsgálom.

1.1.4 A gerjeszthetőség lokális modelljei

A gerjeszthetőség fogalmára nincs általánosan elfogadott precíz definíció. Ennek oka abban rejlik, hogy a fogalmat különböző értelemben használják. Egyik értelemben, mint láttuk, egy kiterjedt közegre vonatkozik és így transzporttulajdonságokra is utal. A másik értelemben csak a lokális kémiai dinamikára vonatkozik. E paragrafusban most ebben az értelemben fogjuk használni. A gerjeszthetőség leírására kétféle modellt szoktak alkalmazni: keskeny, de vékony határral megadott „nullklína modellt", és az éles küszöbértékkel meghatározott megszakított szeparatrix modellt. A fázissíkon maradva (kétdimenziós esetben) ez a következő két modellt jelenti.

Nullklína modell

A kémiai irodalomban leggyakrabban alkalmazott esetben [10] az adott differenciálegyenlet nullklínáit rajzoljuk fel (mint 1.1.3 fejezetben) [10,11,12,13,14,15]. A gerjeszthetőséghez az egyik nullklínának egy maximummal és egy minimummal rendelkező függvénynek kell lennie, míg a másik nullklínára nincs megkötés, kivéve, hogy a két görbének csak egy metszéspontja lehet. A nullklínák definíciójából adódóan a stacionárius pontot kivéve a nullklínán az áthaladás folytonos. A stabil stacionárius pontból perturbálva a rendszert, ahogy az *A* pontból a nullklínán áthaladva a *B* pontig eljutunk, a rendszer egyre inkább kerülő úton tér vissza a stabil pontba. Létezik a nullklínának ε környezete, mely előtt induló trajektóriákat összevetve az ε környezet után induló trajektóriákkal, a görbék lefutása merőben eltér. Ez a környezet önkényesen kijelöl a nullklína körül egy sávot. A sáv előtt is

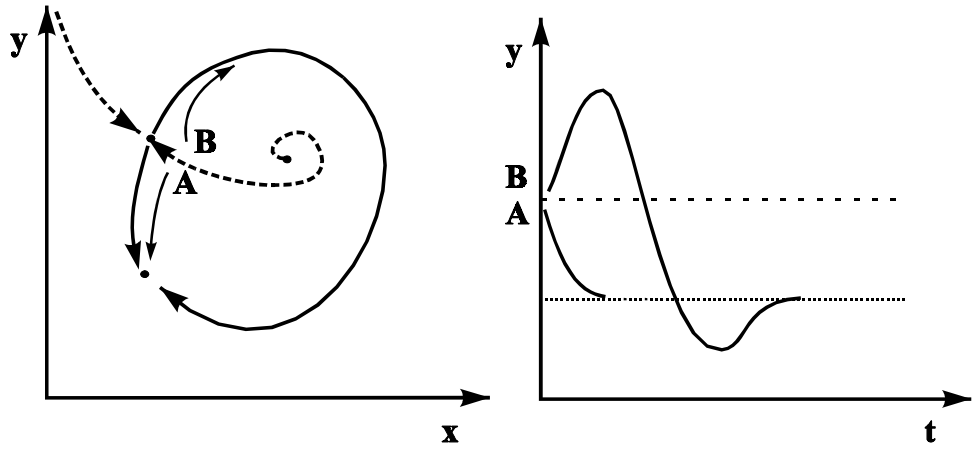


8. ábra: Nullklína modell

és a sáv után is a trajektóriák lefutása hasonló. Az önkényesség ellenére ez a sáv viszonylag szűk lesz, benne az átmenet folytonos. Ez a sáv a gerjeszthetőségi küszöb.

Megszakított szeparatrix modell

A rendszer dinamikáját [16,17] ábrázolva a fázissíkon három fix pontot találunk: egy stabil csomót, egy nyeregpontot és egy instabil csomót vagy fókuszt. Van továbbá két speciális trajektória, amely a nyeregpontba fut be (9. ábrán szaggatott vonal). Ezek szeparatrixok. (Szeparatrixnak nevezzük azon görbéket, illetve felületeket, melyek két különböző attraktor vonzáskörzetét elválasztják.) Mivel a rendszerünkben most csak egy stabil csomónk (egy attraktorunk) van, és ez egyik szeparatrix épp az instabil csomóból indul, így a szeparatrix nem két attraktor között osztja fel a fázissíkot hanem a gerjeszthetőség határát adja. A szeparatrix két oldalán választva egy-egy pontot, a trajektóriák lefutása eltérőlesz .



9. ábra: Megszakított szeparatrix modell

E két egyszerű modell jól használható a gerjeszthető rendszerek legtöbbjére, és egyben két csoportra is osztja őket: éles határral, illetve vékony sáv küszöbbel rendelkező rendszerekre. Természetesen összetettebb, magasabb dimenziójú modellek is léteznek [18,19,20]. Sőt azt sem kell megkövetelnünk, hogy a rendszernek egy attraktor legyen az aszimptotikusan stabil állapota. Gondoljunk egy oszcilláló rendszerre, melynek egy határciklusa van. A határcikluson azonban egy oszcilláció megtételekor nem halad egyenletesen a rendszer. Adott részén gyorsan végigfut, míg másik részén tovább időzik. Ez a rendszer is gerjeszthető rendszerként viselkedhet. A lassú fázisban a rendszer kis perturbációra a lassú fázisban marad, míg nagyobb perturbációra átkerül a gyors fázisba, amin végigfutva ismét a lassú fázisba kerül. Ilyen rendszerből kétdimenziós közeget összeállítva azon fázisdiffúziós hullám terjedhet.

Mint a fentiekből látható, a gerjeszthetőség definíciója adott rendszeren belül sem egyszerű, sőt ha ilyen dinamikai rendszerből állítunk össze egy dimenziós közeget, akkor láthatjuk, hogy a közeg transzporttulajdonságai is befolyásolják a gerjeszthetőség fogalmát. Ha például egyik komponens diffúzióját sem engedjük meg, akkor adott ponton gerjesztve a rendszert a hatás nem terjed tova. De elég az egyik komponens diffúzióját megtiltanunk némely esetben, hogy a hatás tovaterjedését megakadályozzuk. Más esetben a diffúzió oly nagy, hogy bár a rendszert gyengén gerjeszthetőnek tekintettük, mégis nagy perturbációra a gerjesztés tovaterjed és nem hal el. Végül, ha az x és y komponensek diffúziós koefficiensei között kellően nagy a különbség, akkor kémiai hullámok helyett a stacionárius Turing szerkezetek létrejötte sem kizárt.

1.2 Bevezetés a kémiai hullámok témakörébe

A hétköznapi élet és a tudomány számos területén szembetalálkozunk különböző típusú hullámokkal. Minden napunkat a látható fény hullámai között töltjük, a rádióhullámok körülvesznek bennünket. Említhetnék példákat a tudomány különböző területeiről: mechanikából, elektrodinamikából vagy akár a kvantumfizika témaköréből. Talán egy kicsit kevésbé ismert, hogy hullámok előfordulnak a biológia számos területén is, sőt ezen hullámok megfelelői megtalálhatók kémiai rendszerekben. Biológiai hullámok találhatók például az idegrendszerben, ezek az ingerület továbbításában játszanak szerepet. Növekedő sejtekben kalcium hullámok, ezek különböző enzimeket irányítanak. A szívben is vannak hullámok, melyek a szívizom összehúzódásáért felelősek. Főleg az utóbbi időben indult meg a kutatás a biológiai hullámok és ezek kémiai megfelelői iránt [21].

Alapvetően kétféle hullámot különböztetünk meg:

- Fázishullám: A rendszerben nincs transzportfolyamat. A rendszer elemei egymástól elszigeteltek. A rendszer elemeinek kis fáziskülönbségbeli oszcillációja (vagy pl. Landolt reakció esetén a reakció indításából származó fáziseltolódás) látszólagos hullámot eredményez.
- Triggerhullám: A rendszer elemei között transzportfolyamat van. Adott ponton történő gerjesztés hatására, a szomszédos elemek a transzportfolyamat hatására kis fáziskéséssel gerjesztődnek.

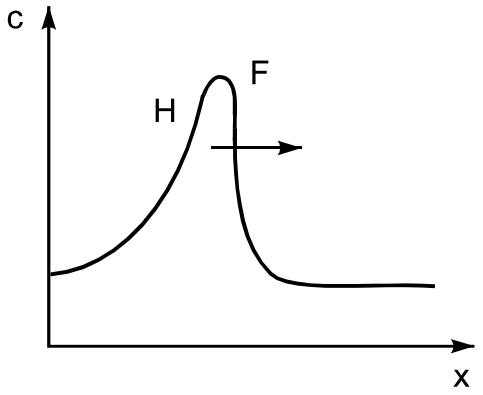
Előfordulhat a kétféle hullám kombinációja is melyet fázisdiffúziós hullámnak nevezünk.

A kémiai hullámok koncentráció hullámok; mozgó reakciófrontok. A hullámfront azonos koncentrációjú helyek összessége. A hullámfrontban általában autokatalitikus reakció zajlik amihez diffúzió csatolódik. Így a kémiai hullám egyben *reakció-diffúzió hullám*.

E kémiai, biológiai hullámoknak vannak közös tulajdonságai a klasszikus mechanikai, elektromágneses hullámokkal, de vannak kiemelendő különbségek. Példának okáért, ha egy mechanikai vagy elektromágneses hullám disszipatív közegen halad át, amplitúdója csökken, mivel energiája fokozatosan fogy. Ha az eredeti hullámot vissza akarjuk állítani, egy erősítőre van szükségünk. Ámde disszipáció nélkül is csak a planáris hullám tartja meg amplitúdóját, minden egyéb esetben az amplitúdó csökkenni fog. Biológiai és kémiai hullámok azonban másként viselkednek. Mivel ezek a hullámok *aktív közeg*ben haladnak, ezért megtartják alakjukat, amplitúdójukat.

1.2.1 Reakció diffúzió hullám, gerjeszthetőség, aktív közeg

A kémiai hullámok, gerjeszthetőség, aktív közeg jobb megértése érdekében a préritüzet hoznám fel példának. A préritűz a kiszáradt prérin haladó tűzfront. Lássuk, mitől nevezzük ezt reakció-diffúzió hullámnak. Ebben a tűzfrontban zajlik a reakció: kiszáradt fű elég miközben égéstermékek keletkeznek és nagymennyiségű hő. Ez a reakció autokatalitikus ugyanis a keletkező hő elősegíti az égést. A keletkezett hő pedig diffundál. Ennek a diffúziónak következtében a hő, a front előtt található kiszáradt füvet begyújtja. Az így tovaterjedt tűz további hőt termel. (Természetesen a hő minden irányba diffundál, de a front mögött az égéstermékeket nem tudja begyújtani.)



10. ábra: Reakció diffúzió hullám profil
A koncentráció függvény a hullám haladási irányával egyező egyenes mentén
F: hullámfront H: hullámhát

Mint láthatjuk a reakció és diffúzió szimultán történik, ezért nevezzük az ilyen típusú hullámterjedést *reakció-diffúzió* hullámnak.

Most térjünk át a gerjeszthetőség tárgyalására. Mint ismeretes a kiszáradt füvet nem tudjuk akármilyen kis hőmennyiséggel begyújtani. Ha a nem teremtjük meg a lobbanáspontnak megfelelő hőmérsékletet, akkor a fű nem gyullad be, hanem visszahűl a kezdeti hőmérsékleti értékre. Át kell lépnünk ezt a küszöbértéket, hogy a fű begyulladjon és az autokatalitikus

reakció beindulásával lejátszódjon az égés. A rendszer ekkor egy teljesen más úton tér vissza a kiindulási állapotába. (Lejátszódik az égés, majd a fű újból kinő.)

Ha ilyen gerjeszthető rendszerekből többet egymás mellet elhelyezünk, aktív közeget kapunk. Ebben a közegben a hullám mindenhol azonos amplitúdóval terjed. Lényegtelen, hogy mekkora amplitúdójú hullámból indultunk, amennyiben az a gerjesztési küszöböt meghaladta, mivel a tovaterjedő hullám amplitúdóját a közeg fogja meghatározni. A közeg minden egyes pontja, mint gerjeszthető rendszer viselkedik, így gerjesztés során mindig adott úton tér vissza a kiindulási állapotához, a hullám amplitúdója azonos lesz.

1.2.2 Kémiai hullámok tulajdonságai

A kémiai hullámok a következő fontos tulajdonságokkal rendelkeznek (az itt felsorolt tulajdonságok egy része következik a korábban elmondottakból):

- Kioltás: Két hullám találkozásakor a hullámok egymást kioltják. Annihiláció következtében nincs interferencia és hullám visszaverődés sem. (Megjegyzendő, hogy számítógépes szimulációkban sikerült olyan modellt találni, melyben a megfelelő paraméterek mellett reakció-diffúzió hullámok képesek voltak egymáson áthaladni [22]. Azonban ilyet kísérletileg még nem sikerült előállítani és az általam vizsgált körülmények között sem fordult ez elő soha. Ezért a továbbiakban hullámok találkozásánál csak kioltást tételezünk fel. A geometriai hullámelméletnél ennek a tulajdonságnak fontos szerep jut.)
- Sebességtörvény: Homogén, inhibitor mentes közegben haladó síkhullám sebessége elsőrendű autokatalitikus reakció esetén [9, 15]:

$$v_0 = 2\sqrt{D \cdot k} \tag{1.2.1}$$

  ahol D az autokatalitikus ágens diffúziós állandója, k az elsőrendű autokatalitikus reakció sebességi állandója. (Magasabbrendű reakciók esetén a síkhullám sebességére lényegileg hasonló formula vezethető le.)
- Diszperziós reláció: Kémiai hullámok sebessége függ a hullámok indításának frekvenciájától, az adott hullám előtt haladó hullám távolságától [23]. Minél sűrűbben haladnak egymás után a hullámok, annál kisebb a terjedési sebességük. Ez a hatás érthető, hiszen ilyenkor nincs elég ideje a közegnek regenerálódnia, az inhibitor koncentrációja még nem csökkent le teljesen, az autokatalitikus intermedier először az inhibitorral elreagál.

- Görbületi hatás: A hullám sebessége függ a hullám görbületétől [10, 24, 14, 25]:

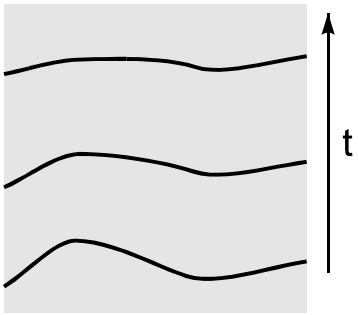
$$v = v_0 - QD \qquad (1.2.2)$$

ahol v_0 a végtelen görbületű hullám terjedési sebessége (síkhullám), D az autokatalitikus intermedier diffúziós állandója, Q a hullám görbülete az adott pontban

$$Q = \frac{1}{R} \qquad (1.2.3)$$

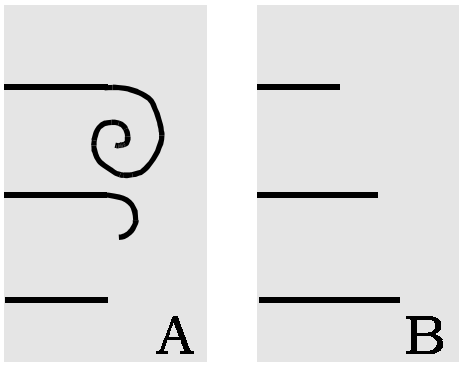
R az adott ponthoz húzott érintő kör sugara.

E hatás következtében, egyenes sávban indított görbe front a terjedés során kisimul, végtelen idő múlva egyenes fronttá válik.



11. ábra: Görbületi hatás
A hullám a terjedése során a görbületi hatás miatt kisimul

- Szabad vég hatás: Ha a hullámnak szabad vége alakul ki, külső beavatkozás vagy egyéb inhomogenitás miatt, akkor ez a szabad vég a közeg gerjeszthetőségének függvényében [26, 27]:
  - Spirált alakít ki erősen gerjeszthető közegben
  - Fokozatosan elhal (a hullám szélessége csökken) gyengén gerjeszthető közegben



12. ábra: Szabad vég időbeli fejlődése
A: erősen gerjeszthető közeg
B: gyengén gerjeszthető közeg

2 EGY ÚJ, ClO_2 ALAPÚ OSZCILLÁCIÓS REAKCIÓ

2.1 Előzmények

Nagy számú reakciókinetikai kutatás foglalkozik a halogének és vegyületeik reakcióival. A klór, a bróm és a jód különösen azért érdemel figyelmet, mert mindhárom elemnek több oxidációs fokú állapota létezik. Ezek a vegyületek többé-kevésbé stabilak.

A klorit- és a jodid-ion közötti reakcióról Kern és Kim már 1965-ben megállapította, hogy öngyorsuló folyamat [28]. A szerzőpáros szerint a bruttó reakció a következő:

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4I^- = 2I_2 + 2H_2O + Cl^- \qquad (2.1.1)$$

Vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy a reakciót a keletkező jód katalizálja (autokatalízis), míg a kiindulási komponensek közül a jodid-ion inhibeálja (öninhibíció v. szubsztrát-inhibíció). Mind az autokatalízis, mind az öninhibíció a reakciót öngyorsulóvá teszi. Feltételezésük szerint a reakció a következő sebességi egyenletet követi:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[ClO_2^-][I^-]a_{H^+} + k_2\frac{[ClO_2^-][I_2]}{[I^-]} \qquad (2.1.2)$$

A sebességi egyenlet első tagja abból adódik, hogy a sebesség-meghatározó lépés a hipoklórossav keletkezése klórossavból és jodid ionból (2.1.4), melyet a klorit és H^+ ionok gyors egyensúlyi reakciója előz meg (2.1.3).

$$ClO_2^- + H^+ = HClO_2 \quad (K=100) \qquad (2.1.3)$$

$$HClO_2 + I^- = HOCl + IO^- \qquad (2.1.4)$$

Az autokatalitikus és szubsztrát-inhibíciós jelleg a differenciálegyenlet második tagjából adódik, mely szintén egy gyors egyensúlyi és egy lassú reakcióból áll: (Azonban még ez a lassú lépés is általában jóval gyorsabb mint az első tagnak megfelelő direkt reakció a klorit és a jodid között.)

$$I_2 + H_2O = I^- + HOI + H^+ \ (K=4\text{x}10^{-13}) \qquad (2.1.5)$$

$$HOI + HClO_2 = HIO_2 + HOCl \qquad (2.1.6)$$

Minden oszcillációs reakció egyik alapfeltétele az öngyorsuló jelleg, mivel ez adja az instabilitást. Mivel e sémában mind autokatalízis, mind szubsztrát-inhibíció előfordul, így komoly esélye volt annak, hogy e két ion közreműködésével határciklusos oszcillációt mutató rendszer állítható össze. A halogén bázisú oszcillációs rendszerekben gyakran van valamilyen halogénezhető szerves anyag is; pl. a ClO_2^--I^--malonsav (CIMA) reakció esetében ez a malonsav. Érdekes megjegyezni egyébként, hogy a malonsav más kémiai oszcillátorokban is előfordul, így a Belouszov-Zsabotyinszkij és a Briggs-Rauscher

reakcióban is [29]. A CIMA reakcióban az elemi jód és a malonsav között zajló reakció játszik fontos szerepet. Leopold és Haim tanulmányozta ezt a reakciót [30], amely egyensúlyra vezető folyamat:

$$CH_2(COOH)_2 + I_2 = ICH(COOH)_2 + I^- + H^+ \qquad (2.1.7)$$

Méréseik szerint elegendő halogén jelenlétében a sebességmeghatározó lépés a malonsav enolizációja, mivel az enol-halogén reakció igen gyors. Nagy halogénkoncentrációnál, alacsony malonsav koncentráció mellett, a halogéneződés a halogénkoncentrációtól független, arra nézve nulladrendű folyamat. A halogénkoncentrációt csökkentve, a halogenizáció és az enolizáció sebessége összemérhető lesz, kis halogénkoncentrációnál a reakciósebesség a halogénkoncentrációra nézve elsőrendűvé válik.

Az 1970-es évek végén, amikor a BZ reakciótól eltérő, más (nem bromát alapú) oszcillációs reakciókat kerestek, a kutatók érdeklődése a klorit-ion reakciórendszerei felé fordult. Az elsőként felfedezett ClO_2^- -oszcillátor a ClO_2^--IO_3^--H_3AsO_3 rendszer volt [31]. 1982-ben Orbán, Dateo, De Kepper és Epstein folyamatosan táplált kevert tartályreaktorban (CSTR: continuously fed stirred tank reactor) hosszan tartó oszcillációkat mért különböző klorittartalmú elegyekben. A reakciók menetét platina és jodid-szelektív elektróddal követték. Négy fő típusú oszcillátort találtak [32]:

1. Az alapvető $ClO_2^- + I^-$ (esetleg $ClO_2^- + I^- + IO_3^-$) oszcillátort (a rendszer bistabilis: stacionárius és oszcillációs állapota is létezik egyszerre).
2. $ClO_2^- + I^-$ + oxidálószer rendszerek ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, BrO_3^-).
3. ClO_2^- +(IO_3^- vagy I_2)+ redukálószer rendszerek ($Fe(CN)_6^{4-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$).
4. Jódmentes oszcillátorok ($ClO_2^- + S_2O_3^{2-}$).

Két különleges rendszert is találtak:

- A ClO_2^--IO_3^--H_3AsO_3 rendszer tristabilitásával tűnt ki. A koncentrációktól függően három stabil állapota volt a rendszernek.
- A ClO_2^- - I^- -malonsav (eredeti CIMA) rendszer batch oszcillációkat mutatott, sőt mozgó kémiai hullámokat is sikerült létrehozni vele [33].

Grant és munkatársai folytatták Kern és Kim kutatásait a jód és a klorit-ion között zajló reakció vizsgálatában [34]. Az bruttó reakcióegyenlet pH = 2-5 és alacsony I^--koncentráció mellett a következő:

$$5\ ClO_2^- + 2\ I_2 + 2\ H_2O = 5\ Cl^- + 4IO_3^- + 4\ H^+ \qquad (2.1.8)$$

A reakciót 15 elemi lépésből állították össze, a központi intermediernek a $IClO_2$-t tartották. Feltételezték továbbá azt is, hogy az elegyben ICl is található, azonban ezzel a kérdéssel nem foglalkoztak részletesebben.

Az eddigi kutatások elsősorban az egyes részreakciók mechanizmusának felderítésére irányultak. Az oszcillációkat először Epstein és Kustin próbálta megmagyarázni [35]. 13 elemi lépést és 9 független kémiai komponenst tételeztek fel. A reakció központi intermedierének a $IClO_2$-t és a I_2O_2-t tartották.

A kutatások során felmerült a ICl-nak mint intermediernek a gondolata. Beck és Rábai 1986-ban megjelent cikke szerint a ClO_2^- -I^- -rendszer oligooszcillációs viselkedése a ICl keletkezésével és diszproporcionálódásával magyarázható [36].

Ugyancsak a ClO_2^- -I^- -rendszert vizsgálta Citri és Epstein. Ők olyan alternatívát kínáltak, mely nélkülözi a sokakban ellenérzést keltő intermedierek (pl. ICl) használatát [37].

1987-ben Rábai és Beck újra foglalkoztak a I_2 és a ClO_2^- -ion közötti reakcióval. A szerzők szerint a jód oxidációjának kinetikája lényegesen összetettebb a korábbi mechanizmusjavaslatoknál. 13 elemi lépéssel kvantitatíve magyarázták a mérésekben gyűjtött eredményeket. Központi szerepet tulajdonítottak a Cl_2O_2-nek [38].

A ClO_2^- -I^- -malonsav rendszer volt az első, melyben stacionárius térbeli szerkezeteket (ún. Turing-szerkezeteket) figyeltek meg Patrick De Kepper és munkatársai [3]. E mintázatok kialakulását vizsgálta később Lengyel és Epstein [39]. A reakció keményítő jelenlétében zajlik, ezzel teszik ugyanis láthatóvá a mintázatokat. A keményítő azonban nemcsak indikátor, hanem a reakcióban is aktívan részt vesz, hiszen trijodid-komplex képzésével jelentősen lassítja a jodid-ionok diffúzióját. Turing-szerkezet ugyanis csak akkor jöhet létre, ha az aktivátor komponens diffúziós koefficiense kisebb az inhibitorénál. A CIMA-rendszerben e feltételt, az aktivátor jodid ionok diffúziójának lelassítását az eredetileg csak indikátornak szánt keményítővel sikerült elérni. A szerzőknek 5 változóval (ClO_2^-, I^- ClO_2, I_2, malonsav) sikerült modellezniük a rendszer időbeli viselkedését. Ezt a modellt kétváltozósra redukálták (a $ClO_2^{\cdot}$, a I_2 és a malonsav koncentrációját időben állandónak tekintették) és kiszámolták, hogy mely hullámhosszakon képzelhető el térbeli mintázat. Eredményeik igen közel estek a kísérletileg meghatározott adatokhoz [40].

Az eredeti CIMA -rendszerben (ClO_2^- -I^- -malonsav) az oszcillációk csak egy rövidebb indukciós periódus után jelentek meg, így többekben megfogalmazódott a gondolat, miszerint az indukciós periódus alatt keletkeznek az oszcillációhoz szükséges anyagok. Rábai és munkatársai indukciós periódus nélküli batch-oszcillációkat figyeltek meg a $ClO_2^{\cdot}$,-I_2-malonsav elegyben [41]. Ezt minimál CIMA-rendszernek nevezzük.

Megfigyeléseiket a következő háromlépéses modellel magyarázták:

$$CH_2(COOH)_2 + I_2 = ICH(COOH)_2 + I^- + H^+ \quad (2.1.9)$$

$$ClO_2^- + I^- = \tfrac{1}{2} I_2 + ClO_2^- \quad (2.1.10)$$

$$4I^- + ClO_2^- + 4H^+ = 2I_2 + Cl^- + 2\ H_2O \quad (2.1.11)$$

Az első reakció gondoskodik a folyamatos I^- utánpótlásról, a második reakció a ClO_2^- ion forrása, a harmadik pedig e két termék reakciója (melyet Kern és Kim vizsgált részletesen [28]). A ClO_2^- -I^- összetételű kétváltozós modell igen jól leírja a rendszer dinamikáját [42]. A szerzők az oszcillációkat nem a ClO_2^- -I^- reakció autokatalitikus jellegének, hanem a reakció öninhibeáló karakterének tulajdonítják, mivel az inhibítor jodid koncentrációja viszonylag többet változik, mint az autokatalizátor jódé.

Az eddig vizsgált rendszerek szinte kivétel nélkül csak folyamatosan táplált kevert reaktorban (CSTR) működtek. A zárt rendszerben (batch system) oszcilláló reakcióelegyek mindössze néhány percig, esetleg 10-20 percig mutattak határciklusos viselkedést.

Noszticzius Z. és munkatársai hosszan tartó oszcillációkat is mérni tudtak ClO_2^- -I^- -malonsav rendszerben [43]. Az általuk összeállított koncentráció-viszonyok közt batch reaktorban akár egy órán át is oszcillálhatott a rendszer. Ilyen körülmények között a kezdeti időszakban nyugodtan feltételezhető, hogy a rendszer a CSTR-hez hasonló, azaz a fő komponensek (ClO_2^-, jódmalonsav, Cl^-) koncentrációi gyakorlatilag állandóak. A reakciók nyomon követése lényegesen egyszerűbb batch reaktorban, ezért az eddig csak nyílt rendszerben vizsgált reakciórendszerek egy részének tanulmányozása könnyebbé vált. A szerzők vizsgálatai szerint kis frekvenciájú, kis amplitúdójú (LL = low frequency low amplitude) oszcillációk jelentek meg mind az eredeti, mind a minimál CIMA rendszerben. Ezek az LL-oszcillációk a már ismert nagyfrekvenciás oszcillációk után jelentek meg, olykor egy második indukciós periódus után. Ismét felmerült a kérdés, hogy mi történik az indukciós periódus alatt. A kutatások során olyan rendszert is találtak, amelyben az LL-oszcillációk azonnal megjelentek. Ez az új rendszer a CIMA-Cl, melynek összetétele: ClO_2^--jódmalonsav-Cl^-. Ez a rendszer azért különösen érdekes, mert az oszcillációk 2-3 óráig is eltartottak batch körülmények között. A CIMA-Cl rendszer felfedezése előtt csak a Belouszov-Zsabotyinszkij és a Bray [44] reakció mutatott hosszabb ideig tartó oszcillációkat kád reaktorban.

Marlovits és munkatársai új, ClO_2^--I_2-aceton (CIA) oszcillációs rendszert fedeztek fel. Vizsgálataikat az Orbán, Rábai és Epstein által is használt [45, 46, 47] rátáplálásos

kádkreaktor (semibatch reaktor) egy új típusában végezték, melyet membránon át táplált kevert tankreaktornak (Membran fed Stirred Tank Reaktor, MSTR) neveztek el.

A reaktorba vékony szilikon membránokon I_2-ot (vagy szimultán I_2 és ClO_2-ot) adagoltak. A szokásos rátáplálásos kádreaktorokkal szemben ennek a reaktornak előnye, hogy nem növeli a reakcióelegy térfogatát (nincs oldószer befolyatás), így hosszabb ideig lehet az egyensúlytól távoli állapotot fenntartani. További előnye még, hogy a betáplálás pumpákat sem igényel, hiszen a nemegyensúlyi állapotot diffúziós transzport tartja fenn. A reakció mechanizmusára modellszámításokat is végeztek, amelyek jó egyezést mutattak a periódusidőt és a reakció idejét tekintve. Az oszcillációk amplitúdóját illetően azonban -melyet a I_2 /I^- redoxpárból határoztak meg - a számított és mért értékek jelentősen eltértek [53].

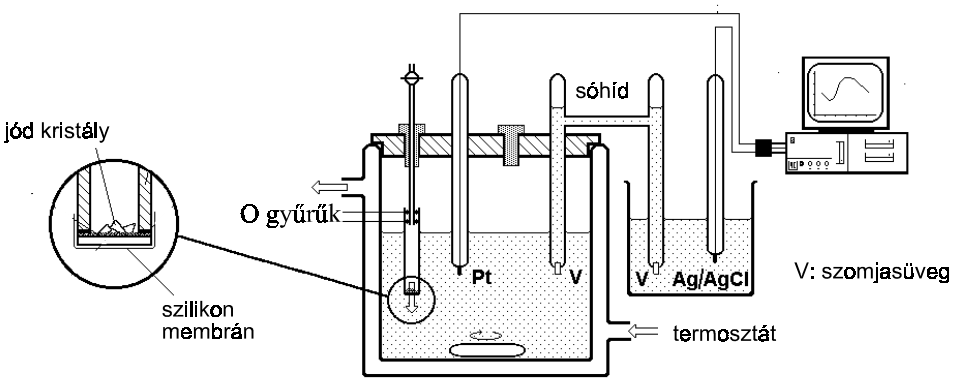
Mivel Marlovits és munkatársai modellszámításai az oszcillációs viselkedést szépen reprodukálták, világossá vált, hogy az oszcillációk abszolút értékbeli és amplitúdóbeli eltérésének fő oka a nem megfelelően megválasztott redoxpárból számolt elektródpotenciál válasz volt. Kutatásom célja ezek alapján a CIA rendszer potenciálmeghatározó redoxpárjának felderítése volt.

2.2 Mérőrendszer

A reakciócsalád követésére két fő módszer ismeretes:

- A I_3^- ion abszorbanciájának mérése spektrofotométerrel.
- Az oldatbeli redoxpotenciálok mérése Pt redoxelektróddal vagy I^- szelektív elektróddal.

Méréseim során a második módszert alkalmaztam, mivel a spektrofotometriai módszer ez esetben nem lett volna elég érzékeny. A mérőrendszer a 13. ábrán látható. (Itt a I^- szelektív elektród az áttekinthetőség miatt nincs feltüntetve.)



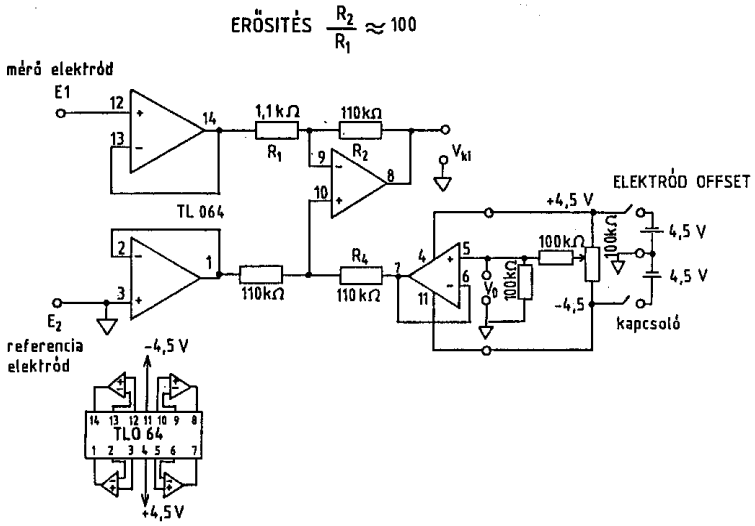
13. ábra : A készülék vázlata

A reaktor 100 ml-es duplafalú üvegedény, melyben a reakcióelegyet termosztálhatjuk. Ezt a reaktort állvánnyal rögzítjük a mágneses keverőhöz. Az állvány továbbá rögzíti a két mérőelektródot: a Pt redox, illetve a I^- szelektív elektródot. Az elektródok a reakcióelegyet tartalmazó oldatba merülnek, míg a referencia elektród külön edényben található 1M KCl oldatba merül. Az 1M-os KCl oldatot sóhíd köti össze a reakció edénnyel. A sóhíd 0,005 M-os kénsav oldatot tartalmaz (ez kb. a reakcióelegy kénsavkoncentrációja), így a porózus szomjasüvegen átdiffundáló minimális elektrolit sem zavarhatja a kísérletet., Az ezüst-halogenid alapú I^- szelektív elektród ezüst drót ezüst jodid olvadékba történő mártásával készült [48]. Az állandó jód áramot szilikon membránon keresztül oldottuk meg [53].

Az elektródok által szolgáltatott jelek átalakításához elektronikus erősítőt használtam (14. ábra). Az erősítő az alapjelet az általam beállított mértékben kompenzálta, és csak e feszültség fölötti jeleket erősítette. Az erősítő használatának két fő oka volt:

1. A mérőkártya csak ±5 V tartományban volt képes mérni, ezért a jeleket ebbe a feszültségtartományba kellett konvertálni. A Pt elektród 1000-1300 mV, míg a I^- szelektív elektród 200-400 mV feszültségű alapjelet szolgáltatott, ezen kellett 20-50 mV-os oszcillációkat követni. Amennyiben nem kompenzáltuk ki az alapjelet, a digitalizálás a jeleket lépcsőzetessé tette, és az érzékenység is erősen lecsökkent.

2. A mérőrendszerből nem lehet nagy áramot kivenni, mert ezzel a rendszert jelentősen befolyásoljuk. Ennek elkerülése végett az erősítő nagy bemenő ellenállású volt, amely a jelet terhelhetővé tette. Az így átalakított jelet ezután tetszőleges távolságra továbbíthattuk.



14. ábra : Az erősítő kapcsolási vázlata

Mind a két elektródhoz külön-külön erősítőt alkalmaztam. A Pt elektród erősítési tényezője 21,2-szeres volt, míg a I^- elektródé 20,0-szoros. A referencia elektród jele párhuzamosan jutott mindkét erősítőbe.

Az erősítőből érkező jeleket 12 bites A/D konverterrel rendelkező PCL-711S Advantec mérő kártya fogadta. Az adatokat számítógépen „Labtech Aquire" programmal dolgoztam fel.

A mérések során 10 Hz-es mintavételezést alkalmaztam. Szoftveresen a mért jeleket az erősítési tényezővel leosztottam és a kompenzált feszültséget hozzájuk adtam. Az adatfile-ba az abszolút potenciálértékeket rögzítettem.

A mérések több órán át tartottak, így 10 Hz-es mintavételi frekvenciával az adatfile mérete meghaladta a 2 Mbyte-ot. Ezt a nagy mennyiségű adatot a könnyebb feldolgozás végett először a tizedére csökkentettem egy Turbo Pascal programmal. A program az általam megadott számú adat számtani átlagát képezte (jelen esetben 10), majd ezt a kapott átlagot az átlagolás során felhasznált utolsó időponthoz rendelte. Ezzel a módszerrel kihasználtam a mérőprogram nyújtotta lehetőségeket, miközben az adathalmaz méretét is elfogadható értéken tartottam. További előnye az átlagolásnak, hogy a zajok is csillapodtak. Mivel az átlagolás után egy adatom marad másodpercenként és az oszcilláció perc nagyságrendbe esett, az átlagolás az oszcillációkat nem torzította.

Minden mérés előtt a rendszert desztillált vízzel gondosan öblítettem. A mérést az oldatok összekeverése után akkor kezdtem, amikor az elektródegyensúlyok már beálltak, a számítógép által vett jelek az idő függvényében vízszintest alkottak.

2.3 A kísérlethez használt anyagok

2.3.1 A ClA reakcióhoz használt anyagok:

ClO_2 :

10,6 g $NaClO_3$-ot és 10 g oxálsavat oldottam 40 cm^3 vízben. Az oldathoz állandó kevergetés közben 5,8 cm^3 koncentrált kénsavat csepegtettem, majd addig melegítettem, amíg a ClO_2 fejlődése megindult. Ezután az oldatot lassú forrásban tartottam. A fejlődő gázokat 4 g Na_2CO_3-ot tartalmazó 200 ml mosóoldaton vezettem keresztül, majd jéggel hűtött $5x10^{-3}$ M-os kénsavban nyelettem el, mivel a ClO_2 csak savas oldatban stabil [41, 49].

A kapott oldat koncentrációját titrálással határoztam meg [43]:

2 ml 1 M-os KI oldatot 2 ml 0,5 M-os kénsavhoz adtam, és 20 ml vízzel higítottam. Az így kapott oldathoz 1 ml ClO_2 oldatot adtam, a keletkező jódot 0,02 M-os aszkorbinsavas oldattal titráltam, a jód színének eltűnéséig.

Mivel a ClO_2 illékony vegyület, a titrálást többször elvégeztem.

A készített oldat a mérésekhez túlságosan tömény volt, ezért a mérésekhez tízszeres hígítást használtam. Az oldatokat hűtőszekrényben tároltam, ezzel is csökkentve az illékonyságot.

I_2 :

I_2 kristályokat használtam.

Aceton :

99%-os tisztaságú REANAL acetont használtam.

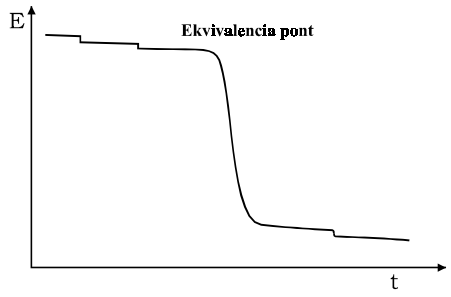
2.3.2 Egyéb felhasznált anyagok:

HOI:

127 mg I_2 -ot és 107 mg KIO_3 -ot 25 ml koncentrált kénsavban oldottam, majd egy napig szobahőfokon állni hagytam. Az így kapott oldatból 0,1 ml-t 50 ml-re higítottam 0,15 M-os kénsavval [50].

A kapott oldat koncentrációját titrálással határoztam meg:

Potenciometrikus titrálással 0,1 M-os KI oldattal titráltam. A I^- szelektív elektródon a titrálás végpontja a 15. ábrán látható.



15. ábra : HOI potenciometrikus titrálása

ClO_2^- :

Az ELTE kémiai-fizika tanszékéről, Orbán Miklós professzor úrtól kaptunk kétféle minőségű $NaClO_2$-ot. A tisztább anyag p.a. minőségűből átkristályosított volt. A két anyagot $1{,}3 \times 10^{-4}$ M-os ClO_2-hoz adagolva az átkristályosított [51] $NaClO_2$ nagyobb redoxpotenciál választ adott, azaz tisztább volt. A továbbiakban ezt használtam.

HOCl (vizes oldat):

Háztartási HYPO-ból a klorid ionokat $AgNO_3$-tal lecsapva állítottam elő. 5 ml HYPO-hoz 0,1 M-os $AgNO_3$ oldatot adagoltam a barna színű csapadék leválásának kezdetéig. Kezdetben AgCl csapadék válik le, ami fehér színű, majd a lúgos közeg miatt AgOH, ami viszont barna színű.

A kapott oldat koncentrációját titrálással határoztam meg:

Adott mennyiségű HOCl oldathoz kétszeres mennyiségű KI oldatot adtam feleslegben. A keletkezett jódot aszkorbinsavval titráltam a bordó szín eltűnéséig.

[HOCl]=0,34 M

Cl_2 (vizes oldat):

Mivel a háztartási HYPO tartalmaz Cl^- ionokat és HOCl-t is, ezek savas közegben visszaalakulnak Cl_2 -rá. (A HYPO oldatot ugyanis Cl_2 gáz lúgos elnyeletésével nyerik.) A reakció közege elég savas volt ahhoz, hogy az injektált kis térfogatú HYPO lúgtartalmát semlegesítse és a Cl_2 -t felszabadítsa.

$[Cl_2]=5 \times 10^{-9}$ M

HIO_2:

63,2 mg I_2-ot és 428 mg KIO_3-ot 25 ml koncentrált kénsavban oldottam. Az oldódás elősegítése céljából gyakran megkevertem. Egy nap múlva az oldat színe világossárgára változott. Ekkor 2 ml-t koncentrált kénsavval 10 ml-re higítottam [52].

2.4 A CIA rendszer

2.4.1 Kezdeti feltételezések

Kísérleteinket a Marlovits és munkatársai által közölt CIA reakció [53] reprodukciójával kezdtük. A reaktor a következő oldatot tartalmazta:

43,7 ml víz

3,3 ml 0,05 M H_2SO_4

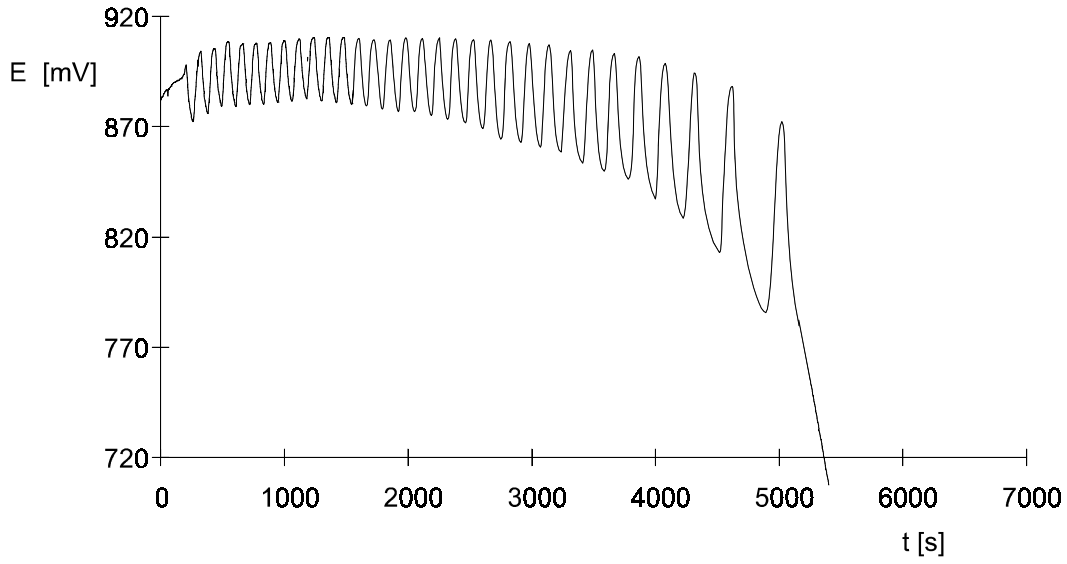
1 ml 0,0065 M ClO_2

2 ml aceton

Ezek alapján a kiindulási koncentrációk az oldatban a következők:

$[ClO_2]_0 = 1{,}3 \times 10^{-4}$ M, $[H^+]_0 = 5{,}6 \times 10^{-3}$ M ($[H_2SO_4]_0 = 3{,}3 \times 10^{-3}$M), $[\text{aceton}]_0 = 5{,}5 \times 10^{-1}$ M

Az oldatba (szilikon) membránon át jódot diffundáltatva $2{,}5 \times 10^{-8}$ Ms^{-1} sebességgel, a rendszer oszcillációba kezdett. (A I_2 permeátor adta jód áram nagyságát külön kalibrációs kísérletben határoztuk meg.)



16. ábra : A CIA reakció potenciáloszcillációi

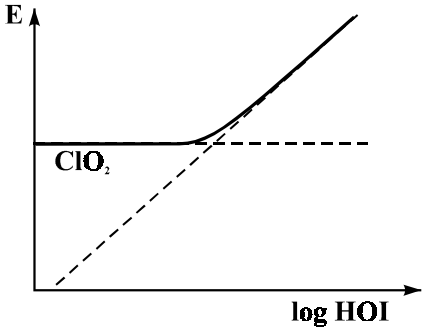
Többszöri ismételt mérés után azt tapasztaltuk, hogy a I^- szelektív elektród jelének reprodukálhatósága a Pt elektródénál rosszabb volt. Mivel az oszcillációkat a Pt elektróddal is jól nyomon tudtuk követni, a későbbiek során csak a Pt elektród jelével foglalkoztunk.

Célunk a platina elektródon mérhető potenciáloszcillációk magyarázata volt.

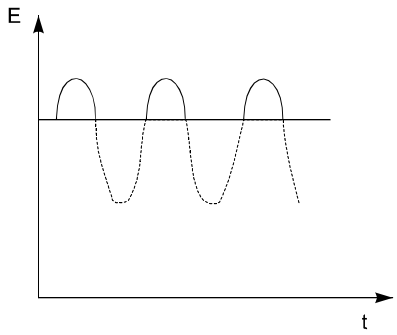
Kezdetben úgy képzeltük, hogy a Pt elektród potenciálját a $[I_2]/[I^-]$ redox rendszer szabja meg. Ezt a feltevésünket (mely később tévesnek bizonyult) arra alapoztuk, hogy a platina

elektródon a I_2 /I^- redoxpár csereárama nagy, így a kis jodid és jód koncentrációk ellenére pontenciálmegszabó lehet. Ezt az elképzelést úgy finomítottuk, hogy HOI (esetleg a HOI/I_2) felelős a potenciál oszcillációkért, de a ClO_2 is hozzájárul az abszolút potenciál szinthez. A kezdeti értéket megszabó ClO_2 potenciáljára ül rá a HOI oszcillációja. Amíg a HOI koncentrációja kicsi, a potenciált a ClO_2 határozza meg, és a HOI potenciálját csak egy bizonyos koncentráció felett észleljük, ekkor jelenik meg mint potenciál meghatározó ion. Ezt a kezdeti munkahipotézis kívántunk ellenőrizni.

Az elektródpotenciál és a potenciáloszcilláció HOI adagolásra a következőképp nézne ki:



18. ábra : Elektródpotenciál feltételezett válasza HOI adagolásra



17. ábra : Az oszcilláció feltételezett alakulása HOI potenciálválasz esetén

A későbbiek során e feltételezések helyét reálisabb kép vette át, de talán nem felesleges bemutatni, hogy milyen munkahipotézisek vezettek a kutatásban.

2.4.2 Referencia oldat

Az elektród öregedéséből, a referenciának használt 1 M-os KCl oldat koncentrációjának változásából, és egyéb előre még nem ismert hatásból származó ingadozások elkerülésének érdekében referencia oldatot készítettünk. Naponta meghatároztuk a Pt elektród potenciálját a referencia oldatba merítve és az oszcilláló rendszerben mért potenciálokat ehhez a potenciálszinthez viszonyítottuk. Később megállapítottuk, hogy kellő körültekintés esetén (friss KCl oldat, a Pt elektród szilikonzsír rétegének gyakori cseréje) az eredeti Ag/AgCl referencia elektródokkal mért potenciálok is kellően stabilak.

Az oldatot a következőképp készítettük:

0,5ml 1 M NaI,

0,1ml 10^{-2} M $NaIO_3$ és

5 ml 1 M H_2SO_4 oldatot kevertünk össze.

Ilyen közegben a $NaIO_3$ pillanatszerűen oxidálta a NaI-ot I_2-dá a következő egyenlet szerint:

$$10\,NaI + 2\,NaIO_3 + 6\,H_2O = 6\,I_2 + 12\,NaOH \qquad (2.4.1)$$

A kapott oldatot 45 ml vízben oldottuk.

Feltételezve, hogy az összes IO_3^- I_2-dá alakult, a következő I_2/I^- rendszert kaptuk:

$6x10^{-5}$ M I_2

10^{-2} M I^-

A referencia oldat stabilitását mértük: 1 napi állás alatt a Pt elektródon 22 mV csökkenést tapasztaltunk, amit a feltételezésünk szerint a I_2 szublimációja okozott.

Közben egy másik referencia oldattal is kísérleteztünk. Kezdetben azt gondoltuk ugyanis, hogy az oszcillációkat a HOI koncentrációjának ingadozása okozza, és ezért célszerű lenne külső standardként egy megszabott koncentrációjú HOI oldatot használnunk. Elektródunkat megpróbáltuk 0,1 M-os kénsavas HOI oldatra kalibrálni. A kalibrálás során problémát jelentett az elektródpotenciál lassú változása. Alacsony HOI koncentrációknál felfelé, magasabb koncentrációknál lefelé mászott az elektródpotenciál, ami a HOI bomlása miatt lehetett. Megfigyeléseink szerint 1 ml $3{,}75x10^{-3}$ M-os HOI oldatot 50 ml 0,1 M-os H_2SO_4-ba adagolva előállított $7{,}5x10^{-5}$ M-os HOI oldat volt időben megközelítőleg stabil, ugyanakkor itt is felmerült a probléma, hogy ezt is hosszú potenciálmászás vezette be. (Olyan koncentrációt egyáltalán nem találtunk, melynél a potenciál egyből egy jól meghatározott értékre állt volna be.) A stabilizálódás ideje jelentősen függött ugyanakkor az adagolás módjától. Két részletben beadva az oldatba ugyanezt a mennyiséget (először 0,2 ml-t majd 500 s múlva 0,8 ml-t) a beállási idő jelentősen lerövidült. Mivel nem sikerült időben legalább 4 órán át stabil potenciálértéket produkáló HOI oldatot találnunk, a későbbiekben ezt a referenciaoldatot nem használtuk.

2.4.3 Az elektród érzékenységének vizsgálata (Kutatás a potenciálmegszabó redoxpár után)

Miután stabil elektródpotenciál referenciát találtunk, vizsgáltuk, hogy a jodid koncentráció változása milyen potenciálválaszt ad. A kísérleti körülményekkel egyező mennyiségű ClO_2 és H_2SO_4 elegyhez 10^{-4} M-os I^- oldatot adagoltunk. Az adagolás pillanatában nagy negatív csúcsot kaptunk, amely után az elektródpotenciál a kiindulási állapotnál kicsit kisebb értékre relaxált. A ClO_2 egyből a befecskendezés után gyorsan oxidálja a I^--ot, így nagy mértékben számított a befecskendezés sebessége. 1 ml 10^{-4} M-os I^- beadagolásakor (így $2x10^{-6}$ M-os lett az oldat I^- -ra nézve) maximálisan 40 mV-os kitérést kaptunk. Úgy tűnt, hogy az elektród megfelelően érzékeny a I^- koncentráció változására. A modellszámolásokban azonban a I^-

koncentráció nem haladja meg a 10^{-7} M-os értéket, így ki kellett zárnunk, hogy a I^- koncentráció változása okozza a potenciáloszcillációkat.

Ezek után azt gondoltuk, hogy HOI felelős a potenciáloszcillációkért amely, ráül a ClO_2 potenciáljára. Ennek ellenőrzésére a reakcióban használt ClO_2 koncentrációhoz adtunk különböző mennyiségű HOI-t. Mivel a HOI tömény kénsavas közegben volt, megvizsgáltuk, hogy az elektród pH-változásra hogyan reagál. 0,1 M-os kénsavas oldathoz 1 ml tömény kénsavat adva 5 mV-os potenciálcsúcsot tapasztaltunk, melynek lecsengési ideje egy perc volt. Látható tehát, hogy a pH-változás hatása csekély és így a tapasztalt potenciálváltozásokat elsősorban a HOI-nak lehet majd tulajdonítani.

0,1 ml $4x10^{-3}$ M-os HOI-t adva a ClO_2 oldathoz 10 mV potenciálugrást tapasztaltunk ez $8x10^{-5}$ M-os koncentrációt jelent A koncentráció tízszeresére hígításával a potenciálugrás már csak 1 mV lett. A modellszámítások alapján a HOI koncentrációja nem lép 10^{-6} fölé. Az elektród tehát nem elég érzékeny a HOI-ra, így ezt a magyarázatot is el kellett vetnünk

További kísérleteinkben $1,3x10^{-4}$ M-os ClO_2 oldathoz felváltva HOI-t illetve I^- -ot adtunk arra gondolva, hogy esetleg az itt fellépő potenciálugrások kellően nagyok lesznek. A titrálásszerű potenciállépcsőket sikerült is megfigyelnünk, de a megfelelő lépcsőmagasságokhoz tartozó koncentrációk még mindig nagyságrendekkel meghaladták a modellszámítással kapott értéket.

Egyéb jódtartalmú vegyületek potenciálválaszára a következő eredményeket kaptuk. IO_3^--ra vizsgálva az elektród érzékenységét 10^{-4} M-os koncentrációváltozásra 1 mV-os kis csúcsot kaptunk. $1,5x10^{-4}$ M-os HIO_2 koncentrációváltozás hatására 40 mV-os csúcsokat kaptunk.

A továbbiakban klórtartalmú vegyületekre vizsgáltuk az elektródpotenciál válaszát.

Az elektród érzékenységét Cl^- ionra vizsgáltuk. Ismét a kísérleti körülményekkel egyező ClO_2 és H_2SO_4 elegyhez adtuk az oldatot. Az első adagoláskor $2x10^{-4}$ M-os Cl^- koncentrációváltozásra 5mV-ot változott a potenciál, további adagolásra azonban az érzékenység még ehhez képest is jelentősen csökkent, $2x10^{-3}$ M-os koncentrációváltozásra a potenciál csak 5 mV-ot változott. A Cl^- koncentráció az oszcilláció során biztosan nem éri el a még a $2x10^{-4}$ M-os koncentrációt sem. Ezt a számolások is megerősítették, tehát a Cl^- sem lehet az elektroaktív ion az oszcillációk során.

A fenti kísérletek alapján úgy gondoltuk, hogy talán a ICl -ra lehet az elektródunk érzékeny. Ha oldatunk HOI is tartalmazott, majd ehhez adagoltunk Cl^- -ot, ICl keletkezett. Az első Cl^- adagolást érezte itt is csak az elektród, amikor megközelítőleg 10^{-5} M koncentrációban keletkezett a ICl, utána az elektród semmilyen reagálást nem mutatott. Tehát a ICl -ra sem elég érzékeny az elektród.

ClO_3^--ra is vizsgáltuk az elektródunk potenciálválaszát. 10^{-3} M-os ClO_2^- oldatba adagoltunk ClO_3^--ot. A potenciálválasz 10^{-4} M-os ClO_3^- változásra 0,5 mV-os csúcs volt. Leszögezhetjük, hogy az elektródunk ClO_3^--ra sem elég érzékeny. A fenti oldathoz Cl^--ot adva a potenciál autokatalitikus reakcióhoz hasonlóan nőtt, amit ClO_2 (esetleg emellett még HOCl) keletkezésével magyaráztunk. (Az oldatnak jellemző szaga volt, jodidot és keményítőt adva az oldathoz megjelent a jellegzetes sötétlila szín.)

$3{,}3x10^{-3}$ M-os kénsavas, 10^{-3} M-os ClO_2^- oldathoz Cl^--ot adva ugyanúgy autokatalitikus potenciálnövekedést tapasztaltunk. Tehát a ClO_2 keletkezéséhez nem szükséges a ClO_3^- jelenléte, ClO_2^- és Cl^- reakciójából keletkezik.

A Cl_2, elektródra való hatását vizsgálva $2x10^{-5}$ M-os koncentrációváltozásra megközelítőleg 25 mV-os potenciálcsúcsot kaptunk (itt is az aceton fogyasztja el a Cl_2-t).

HOCl-ra is vizsgáltuk az elektródunk potenciálválaszát. $AgNO_3$-tal csapattuk le a Cl^--ot a HYPO-ból, ezért az $AgNO_3$ elektródra való hatását is vizsgáltuk: $2x10^{-4}$ M-os $AgNO_3$ változásra 25 mV ugrást tapasztaltunk, majd a potenciál időben csökkent. A HOCl $1x10^{-5}$ M koncentráció alatt csak kismértékben befolyásolja a potenciált. A modellszámítások szerint azonban a reakció során egy nagyságrenddel e szint alatt marad.

Végül ClO_2 redukált formájának megfelelő kloritra vizsgáltuk az elektród érzékenységét. $1{,}3x10^{-4}$ M-os ClO_2 oldathoz adagoltunk $5x10^{-2}$ M-os ClO_2^- oldatot. Kezdetben kis negatív csúcsokat kapunk, valószínűleg azért, mert a ClO_2^- megtitrálja a nyomnyi I_2 szennyezést. Ez a korábban említett (I_2/I^-) referencia oldatból származhat, mivel a I_2 a szomjasüveg falán erősen kötődik, s ezt a lemosással sem sikerült eltávolítani. A titrálási mennyiség kb. 10 µl 0,05 M ClO_2^--nak felel meg. Meglepetésünkre e titrálás után az elektród ClO_2^--ra nagyon érzékeny volt: $5x10^{-6}$ M-os koncentrációváltozásra 50 mV-os potenciálválaszt adott.

Ezek után elektródunkat ClO_2^- -ra kalibráltuk.

2.4.4 Kalibrációk

Az előbb említett kísérletet megismételtük, $3{,}3\text{x}10^{-3}$ M H_2SO_4-t és $1{,}3\text{x}10^{-4}$ M-os ClO_2-ot tartalmazó oldathoz adagoltuk a ClO_2^- oldatot.

A kapott kalibrációs görbe meredeksége 59 ±1 mV / dekád volt.
Ezek után világossá vált számunkra, hogy az **elektródpotenciált** nem a I_2 / I^- rendszer hanem a **ClO_2 / ClO_2^- rendszer határozza meg** [54]**.**

Így a Nernst egyenletet felhasználva a következő alakban írhatjuk az elektródpotenciált:

$$E = E_0^* + 59mV \cdot \log \frac{[ClO_2]}{[ClO_2^-]} \tag{2.4.1}$$

Az elektródpotenciált a reakcióelegybe adott klorit koncentráció függvényében mértük. Savas közegben a klorit részlegesen protonálódik, és koncentrációja beáll az egyensúlynak megfelelő értékre. Mivel a sav koncentrációját nem változtattuk a mérés során, így a ClO_2 koncentráció a teljes Cl(+3) koncentrációnak adott konstans része lesz. Ezt a Nernst egyenletbe írva kapjuk:

$$E = E_0^* + 59mV \cdot \log \frac{[ClO_2]}{\alpha[Cl(3+)]_T} = E_0 + 59mV \cdot \log \frac{[ClO_2]}{[Cl(3+)]_T} \tag{2.4.2}$$

ahol $\alpha = \dfrac{[ClO_2^-]}{[Cl(3+)]_T}$ és $E_0 = E_0^* - 59mV \cdot \log \alpha$

Az egyenlet alapján nulla klorit szintnél végtelen nagy potenciált mérnénk. Alacsony koncentrációknál a mérések szerint a görbe belesimul az alapvonalba és az elektródpotenciál a klorit koncentrációtól függetlenné válik, így eltérést tapasztalunk az egyenestől. Ezt az elektródpotenciál számolásánál egy korrekciós tényezővel (ε) vettük figyelembe a következőképp:

$$E = E_0 + 59mV \cdot \log\left(\frac{[ClO_2]}{[Cl(3+)]_T + \varepsilon}\right) \tag{2.4.3}$$

ε egy látszólagos ClO_2^- koncentráció. Abban az esetben, amikor nem teszünk ClO_2^--ot az oldatba, a Cl(3+) koncentráció elvileg nulla. Ilyenkor magas, de nem végtelen nagy redox potenciált mérünk. Ilyen magas redox potenciál esetén, a klórdioxid egy kis része valahogy klorittá redukálódik. A képletben az additív tag nem engedi, hogy a potenciál a végtelenbe nőjön.

Acetont tartalmazó kísérleti oldattal megismételve a kalibrációt (19. ábra), a kezdeti titráláshoz tartozó lépcső természetesen eltűnt. (Az aceton a I_2-ból I^--ot csinált.) Kis

klórdioxid koncentrációknál azonban a korábban mért potenciálértékeknél 35 mV-tal alacsonyabb értékeket mértünk. Ez a hatás abból származik, hogy az aceton a ClO_2 egy kis részét ClO_2^--tá alakítja lassú reverzibilis reakcióban.

$$ClO_2 + HR = H^+ + ClO_2^- + R \qquad (2.4.4)$$

ahol HR: aceton, R: szerves gyök.

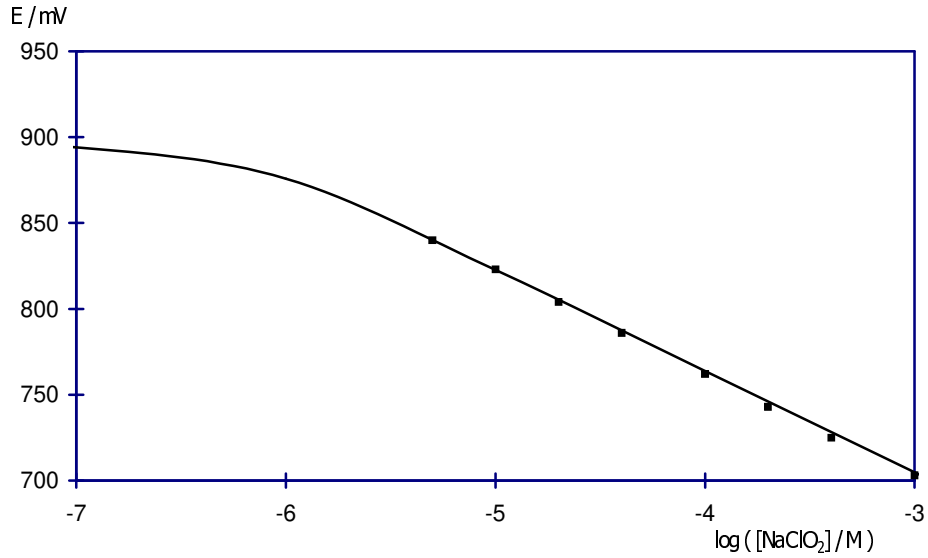
Az egyensúlyi állandó a fenti egyenletre:

$$K = \frac{[ClO_2^-][H^+][R]}{[ClO_2]+[HR]} \qquad (2.4.5)$$

Hogy az ilyen, és egyéb más hatásból származó klorit-koncentráció növekedést figyelembe vegyük, a teljes klorit koncentrációt a következő egyenlettel számoljuk:

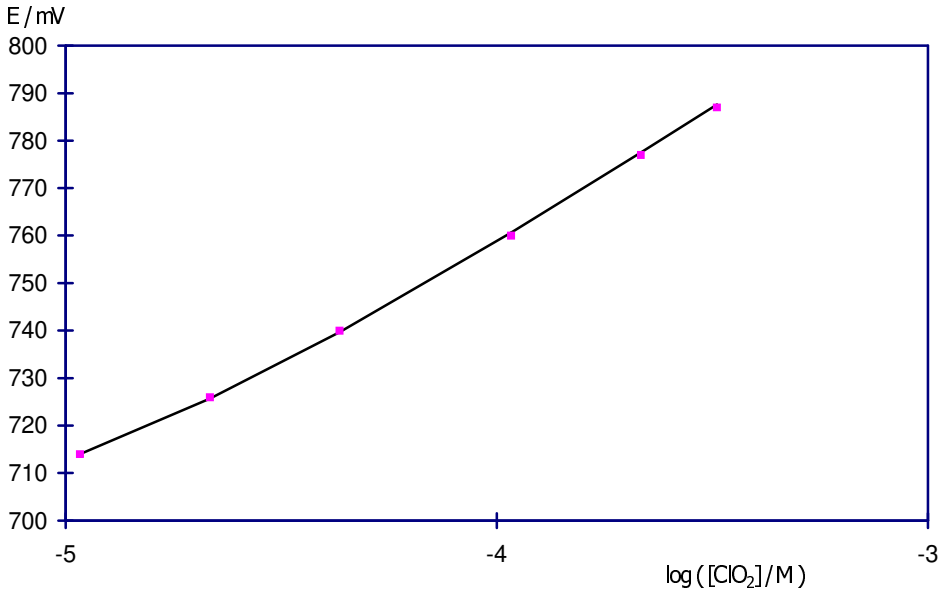
$$[Cl(+3)]_T = [Cl(+3)]_A + [Cl(+3)]_P, \qquad (2.4.6)$$

ahol $[Cl(+3)]_A$ az oldathoz adott teljes klorit koncentráció, $[Cl(+3)]_P$ pedig az a klorit mennyiség, amely a ClO_2 és az aceton egyensúlyi reakciójából származik. A legtöbb esetben $[Cl(+3)]_P$ elhanyagolható a $[Cl(+3)]_A$ -hoz képest, ekkor az elektród a Nernsti tartományban van, a potenciálfüggvény a klorit koncentráció függvényében egyenes, melynek meredeksége 59 mV/dekád.



19. ábra : ClO_2^- kalibráció
Folytonos vonallal a számolással kapott görbét, fekete négyzetekkel a mért értékeket ábrázoltam.

E_0 értékét az egyenlet Nernsti tartományában határoztunk meg $Cl(+3)_T + \varepsilon \approx Cl(+3)_A = Cl(+4) = 1{,}3 \times 10^{-4}$ M koncentrációknál. Ekkor $E = E_0 = 758$ mV.



20. ábra : ClO_2 kalibráció
Folytonos vonallal a számolással kapott görbét, fekete négyzetekkel a mért értékeket ábrázoltam.

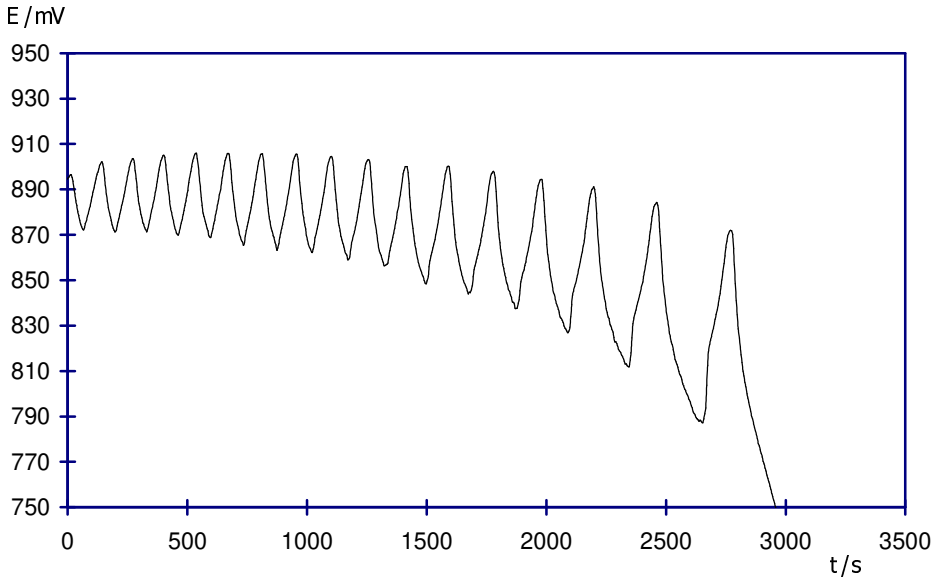
Elektródunkat ClO_2-ra kalibrálva konstans alacsony (10^{-4} M) klorit-koncentráció mellett, különböző ClO_2 koncentrációknál mértük az elektródpotenciált (20. ábra). A kalibrációs görbe meredeksége 59 mV/dekád volt. Kis ClO_2 koncentrációknál a Nernsti választól való pozitív eltérés a klorit oldat ClO_2 nyomainak tulajdonítható.

Ezek alapján megérthetjük, hogy I^- adagoláskor mi történik és miért kaptunk negatív csúcsokat, melyek a kezdeti értéknél valamelyest kisebb értékre relaxáltak. A I^--ból gyorsan I_2 és ClO_2^- keletkezik. Az elektród nem a I^--ot, hanem a keletkezett ClO_2^--ot érzékeli és ez okozza a hirtelen potenciálesést. A keletkezett I_2 vizes közegben hidrolizálva HOI-t állít elő, ami azonban elfogyasztja a keletkezett ClO_2^--ot. Ha azonban aceton is jelen van a rendszerben, akkor az aceton a I_2-ból ismét I^--ot készít, kisebb a I_2 koncentráció, kevesebb HOI keletkezik, lassabban fogy a ClO_2^-, ez vezet a relaxációs folyamathoz. A kezdeti potencálra nem tud visszatérni a rendszer, egy fennmaradó alacsony, el nem reagált klorit koncentráció miatt. Ezt bizonyítandó, ha ezek után az oldatba I_2 adagolunk, a potenciál megemelkedik, mivel a I_2 elreagál a maradvány klorittal.

Egyéb komponensek esetén pl. HOI adagoláskor a HOI vizes közegben egyensúlyba kerül az egyensúlyi állandónak megfelelő mennyiségű I^--dal és I_2-dal. Az aceton I_2-ból I^--ot készít, így a HOI gyorsan elfogy (az egyensúly eltolódása miatt).

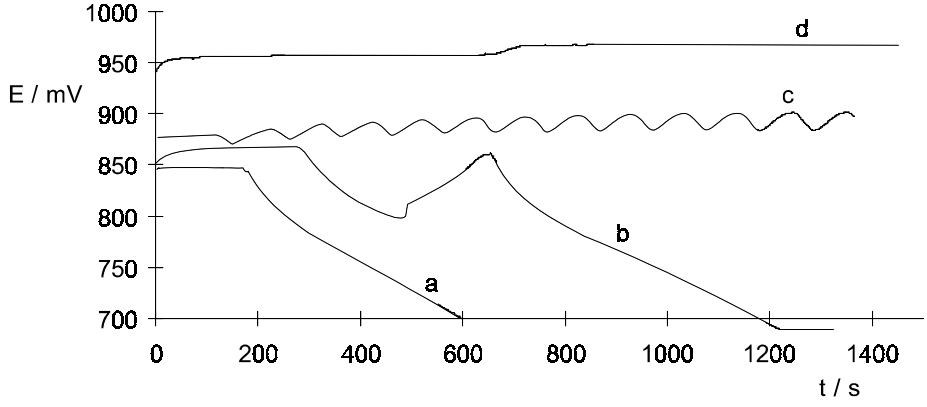
2.5 Új oszcillációs rendszer

Abból a feltételezésből indultunk ki, hogy amennyiben az aceton a I_2-ból I^--ot készít, akkor a CIA reakcióban használt ClO_2, aceton, H_2SO_4 oldathoz folyamatosan I^- oldatot folyatva oszcilláló rendszert tudunk létrehozni. Perisztaltikus pumpával 10^{-3} M-os I^- oldat 0,1 ml/min-es befolyatásával sikerült a rendszert oszcillációra bírni.



21. ábra : 0.1 ml/min 10^{-3} M-os jodid oldat befolyatás
Kiindulási koncentrációk: $[ClO_2]= 1{,}3x10^{-4}$ M; $[H_2SO_4]=3{,}3x10^{-3}$ M; [aceton]=0,55M

A mért potenciáloszcillációkon azonban néha nagyon nagy negatív potenciálugrások keletkeztek, melyek az oszcillációk megfigyelését jelentősen zavarták. Ezen zavaró hatások a perisztaltikus pumpa működéséből adódtak. A jelenségre pontos magyarázatot nem tudunk adni, de minden jel arra utal, hogy valamilyen piezoelektromos jelenségről van szó, ami a perisztaltikus pumpa műanyag csövében jön létre. (A perisztaltikus pumpa görgői, a műanyag csőre nagy erőt fejtenek ki, és ez a cső falán polarizációs töltések megjelenéséhez vezethet. Amíg a pozitívan és negatívan polarizált műanyag területeket elektrolit köti össze,

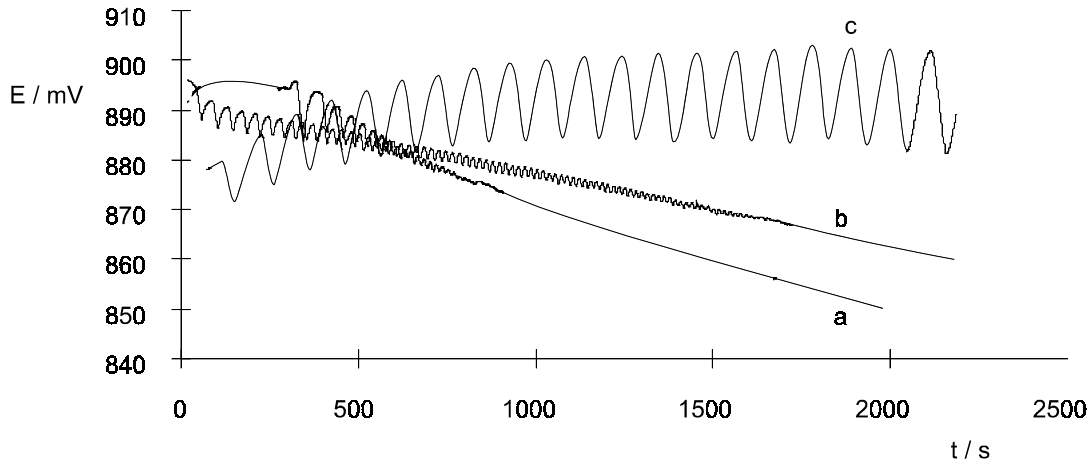


22. ábra : ClO_2 hatása
a) $1{,}4x10^{-5}$ M ClO_2 ; b) $2{,}8x10^{-5}$ M ClO_2 ; c) $1{,}4x10^{-4}$ M ClO_2; d) $1{,}4x10^{-3}$ M ClO_2

nagy piezoelektromos feszültség nem tud keletkezni. De néha, éppen a pumpa működése következtében szakad meg a cső felületét borító folyadékfilm, és ilyenkor nagy piezoelektromos zajcsúcs jöhet létre.) E hatás elkerülése céljából csepegtetőt szereltünk a pumpa után, így a pumpától az elektromos zajok nem tudtak a mérőrendszerbe jutni.

A ClO_2 oszcillációkra való hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy alacsony ClO_2 szintnél az oszcillációk nem indulnak el, kicsit magasabb ClO_2 szintnél az oszcillációk elindulnak ugyan, viszont nagyon gyorsan elhalnak. Tovább növelve a ClO_2 szintet az oszcillációk amplitúdója csökken, időtartama viszont növekszik. Igen magas ClO_2 szint fölött ismét nem láthatunk oszcillációkat.

Az aceton mennyiségének változtatásakor azt tapasztaltuk, hogy alacsony aceton koncentrációnál az oszcillációk elhaltak. 0,25 M-os aceton koncentráció felett az oszcillációk jellegén semmilyen változás nem volt észrevehető.



23. ábra : Aceton hatása
a) 0,05 M aceton; b) 0,13 M aceton; c) 1,37 M aceton

0,14 M-os aceton koncentrációnál és 10^{-3} M-os I^- bevezetésnél az oszcillációk megszűnését nem a ClO_2 elfogyásának, hanem valamilyen termék felhalmozódásának tulajdonítjuk. Arra gyanakodtunk, hogy jódaceton avagy I_2 halmozódik fel, ezért hal el az oszcilláció. A I_2 koncentrációt az oldatban úgy próbáltuk csökkenteni, hogy CCl_4-ot cseppentettünk az oldatba az oszcillációk elhalása után, amely, reméltük, hogy kiextrahálja a I_2 zömét a rendszerből. Megfigyeléseink alapján nem állíthatjuk egyértelműen, hogy megindulnak az oszcillációk. Pár mV-os potenciálingadozás megjelent, de ez abból is adódhatott, hogy a CCl_4 cseppek a keverés hatására az elektródnak ütköztek. Megjegyzendő, hogy a jód a CCl_4 cseppekből vissza is oldódhat, és ez a „jódtartály” megakadályozhatja az oszcillációkat. Mindenesetre az a kérdés, hogy kevés aceton jelenlétében miért halnak el az oszcillációk, továbbra is nyitott.

2.6 Szimulációs kísérletek

2.6.1 A modellezéshez használt program

A közönséges differenciálegyenletek megoldásához Fortran nyelven írt LSODE [55] unitot használtam, mely stiff tulajdonságú egyenletek megoldására is kitűnően használható.

2.6.2 A CIA reakció modellezése

A CIA reakció potenciáloszcillációit összevetettük az egyszerűbb Lengyel-Rábai-Epstein (LRE) [41,42] modellel és a részletesebb mechanizmusú Lengyel-Li-Kustin-Epstein (LLKE) [56] modellel számolt oszcillációkkal is. Az LRE és LLKE modellek reakciólépéseit az 1. táblázatban foglaltam össze.

A 24. *A* ábrán látható a félfolyamatosan táplált, kevert tankreaktorban mért potenciáloszcilláció $2{,}5 \times 10^{-4}$ Ms^{-1} jódbefolyatás mellett.

A modellekkel számolt szimulációk potenciáloszcillációi 24. *B, C* ábrákon láthatók. A potenciált a ClO_2 /ClO_2^- redoxpárból számítottam.

A LRE modellben a Cl(+3) koncentráció csak a klorit ionból áll ($[Cl(+3)_T]=[ClO_2^-]$). Ezek alapján az 2.4.2. egyenletben $\alpha=1$. Fontos még megjegyeznem, hogy az LRE modellben (az R1 reakcióban) szereplő *u* paraméter értékét az eredeti cikkben közölt 1×10^{-14}-es értékről 1×10^{-18}-ra változtattuk, mivel az eredeti *u* értéknél hosszú indukciós periódus vezette be az oszcillációkat, melyek amplitúdója ezután kicsi volt. Az u paraméter gyöke adja meg azt a I^- koncentrációt, amely felett a I^- hatása meghatározóvá válik [41,42]. Az *u* paraméter további csökkentése 10^{-20} értékre már nem okozott szembetűnő változást.

Az LLKE modellben potenciál számolása a 2.4.3. egyenlettel történt.

A mért és számolt potenciáloszcillációk jellemzőit a 2. táblázatban gyűjtöttem össze. Mint látható, a kísérleti és számolási eredmények viszonylag jól egyeznek. Célunk egyébként nem a modellek pontosítása, esetleg új modell felállítása volt, hanem a potenciáloszcillációk nagyságának és abszolút értékének egyeztetése. Ezek pedig, mint ahogy a 24. *A, B, C* ábrákon látható, szépen egyeznek.

LRE modell

No.	Reakció	Sebességi állandó
M1	$ClO_2 + I^- \rightarrow ClO_2^- + ½\ I_2$	$6\times10^3\ [ClO_2][I^-]$
M2	$I_2 + \{H_2O\} \leftrightarrow HOI + I^- + \{H^+\}$	$1{,}98\times10^{-3}\ [I_2]/[H^+] - 3{,}67\times10^9\ [HOI][I^-]$ $+ 5{,}52\times10^{-2}\ [I_2] - 3{,}48\times10^9\ [H_2OI^+][I^-]$
M3	$HClO_2 + I^- + \{H^+\} \rightarrow HOI + HOCl$	$7{,}8\ [HClO_2][I^-]$
M4	$HClO_2 + HOI \rightarrow HIO_2 + HOCl$	$6{,}9\times10^7\ [HClO_2][HOI]$
M5	$HClO_2 + HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + HOCl + \{H^+\}$	$1{,}0\times10^6\ [HClO_2][HIO_2]$
M6	$HOCl + I^- \rightarrow HOI + \{Cl^-\}$	$4{,}3\times10^8\ [HOCl][I^-]$
M7	$HOCl + HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + \{Cl^-\} + \{2H^+\}$	$1{,}5\times10^3\ [HOCl][HIO_2]$
M8	$HIO_2 + I^- + \{H^+\} \leftrightarrow 2HOI$	$1{,}0\times10^9\ [HIO_2][I^-][H^+] - 22\ [HOI]^2$
M9	$2HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + HOI + \{H^+\}$	$25\ [HIO_2]$
M10	$HIO_2 + H_2OI^+ \rightarrow \{IO_3^-\} + I^- + \{3H^+\}$	$110\ [HIO_2][H_2OI^+]$
M11	$\{HR\} + ClO_2 \leftrightarrow R + ClO_2^- + \{H^+\}$	$5{,}2\times10^{-5}[ClO_2] - 4{,}1\times10^4[R][ClO_2^-]$

Változók: $[I^-]$, $[I_2]$, $[ClO_2]$, $[ClO_2^-]$ és $[R]$

LLKE modell

No.	Reakció	Sebességi állandó
M1	$ClO_2 + I^- \rightarrow ClO_2^- + ½\ I_2$	$6\times10^3\ [ClO_2][I^-]$
M2	$I_2 + \{H_2O\} \leftrightarrow HOI + I^- + \{H^+\}$	$1{,}98\times10^{-3}\ [I_2]/[H^+] - 3{,}67\times10^9\ [HOI][I^-]$ $+ 5{,}52\times10^{-2}\ [I_2] - 3{,}48\times10^9\ [H_2OI^+][I^-]$
M3	$HClO_2 + I^- + \{H^+\} \rightarrow HOI + HOCl$	$7{,}8\ [HClO_2][I^-]$
M4	$HClO_2 + HOI \rightarrow HIO_2 + HOCl$	$6{,}9\times10^7\ [HClO_2][HOI]$
M5	$HClO_2 + HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + HOCl + \{H^+\}$	$1{,}0\times10^6\ [HClO_2][HIO_2]$
M6	$HOCl + I^- \rightarrow HOI + \{Cl^-\}$	$4{,}3\times10^8\ [HOCl][I^-]$
M7	$HOCl + HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + \{Cl^-\} + \{2H^+\}$	$1{,}5\times10^3\ [HOCl][HIO_2]$
M8	$HIO_2 + I^- + \{H^+\} \leftrightarrow 2HOI$	$1{,}0\times10^9\ [HIO_2][I^-][H^+] - 22\ [HOI]^2$
M9	$2HIO_2 \rightarrow \{IO_3^-\} + HOI + \{H^+\}$	$25\ [HIO_2]$
M10	$HIO_2 + H_2OI^+ \rightarrow \{IO_3^-\} + I^- + \{3H^+\}$	$110\ [HIO_2][H_2OI^+]$
M11	$\{HR\} + ClO_2 \leftrightarrow R + ClO_2^- + \{H^+\}$	$5{,}2\times10^{-5}[ClO_2] - 4{,}1\times10^4[R][ClO_2^-]$

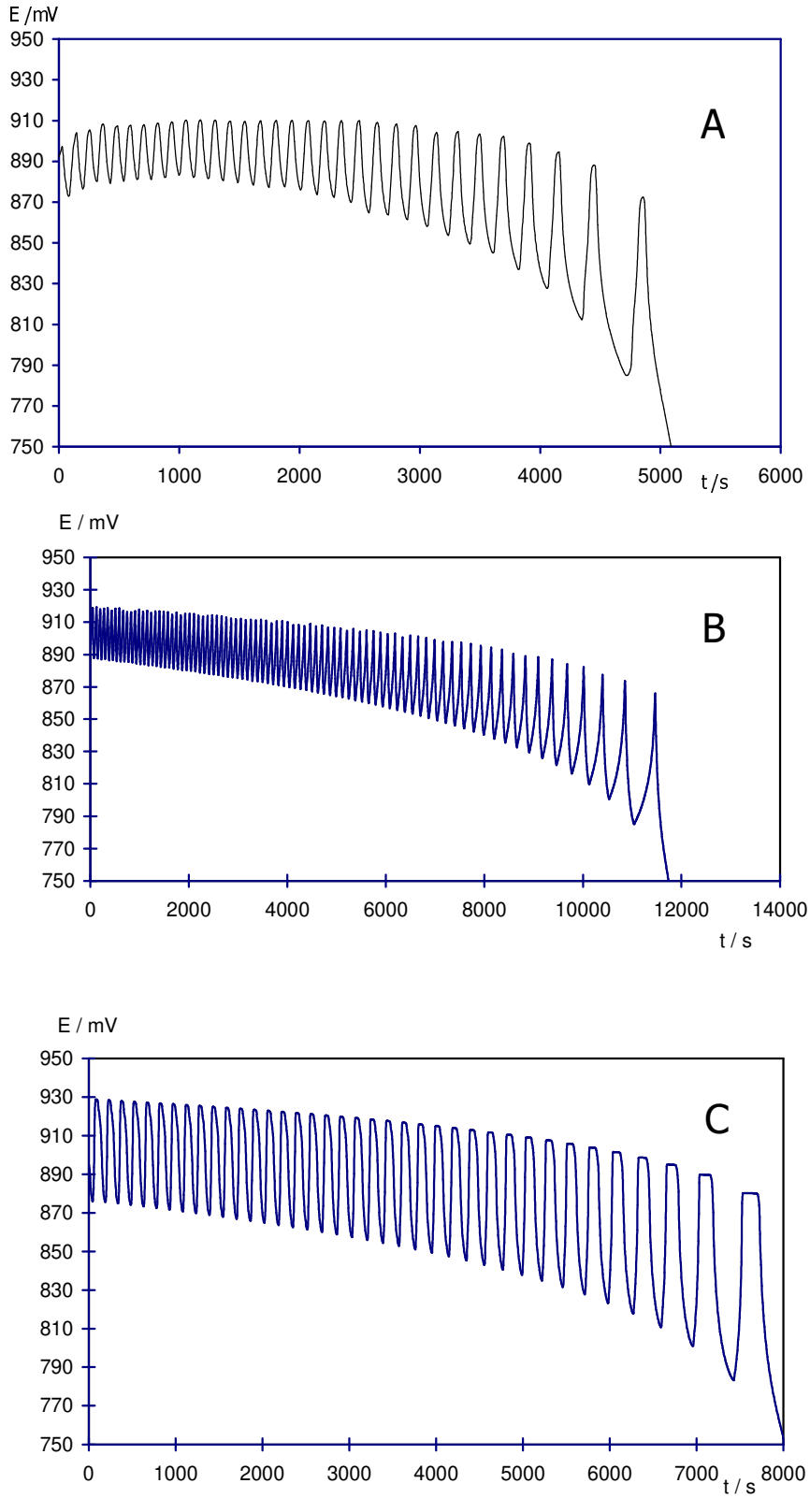
No.	Egyensúly	K
M12	$HClO_2 \leftrightarrow ClO_2^- + \{H^+\}$	$2{,}0\times10^{-2}$
M13	$H_2OI^+ \leftrightarrow HOI + \{H^+\}$	$3{,}4\times10^{-2}$
M14	$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$	$7{,}4\times10^2$

Változók: $[I^-]$, $[I_2]$, $[I(+1)]_T$, $[HIO_2]$, $[ClO_2]$, $[Cl(+3)]_T$, $[HOCl]$ és $[R]$
A kísérleti körülményeinkre számolt egyensúlyok:
$[ClO_2^-] = ([Cl(+3)]_T = 0{,}783[Cl(+3)]_T$, $[HOI] = 0{,}858[I(+1)]_T$, és $[I_3^-] \approx 0$.

Mindkét modellhez hozzáadott reakciók

No.	Reakció	Sebességi állandó
C1	$\{HR\} + I_2 \rightarrow \{IR\} + I^- + \{H^+\}$	$3{,}8\times10^{-1}\ [I_2]$
C2	$\{\ \} \rightarrow {}_{I2}$	$2{,}5\times10^{-8}$
C3	$\{\ \} \rightarrow I^-$	$3{,}3\times10^{-8}$

1. táblázat : Az LRE és LLKE modell reakciói és sebességi állandói.



24. ábra : A CIA rendszer potenciáloszcillációi $2{,}5 \times 10^{-8}$ Ms^{-1} jódbefolyatással

A: kísérlet B: LRE modell C: LLKE modell

	Ábra	Periódusidő[(a)] (s)	Időtartam[(b)] (s)	No[(c)]	Amplitúdó[(d)] (mV)
Kísérlet	24.a	115	4860	31	28
LRE modell	24.b	80	11470	84	35
LLKE modell	24.c	148	7480	38	55

(a) A reakció első 1000 másodpercére vett átlag.
(b) Utolsó maximum időpontja.
(c) Maximumok száma, kivéve a t=0 pontban levő maximumot.
(d) Az első 1000 másodpercre számolt átlag.

2. táblázat : A CIA rendszerben a platina elektródon mért és számolt potenciáloszcillációk $2{,}5 \times 10^{-8}$ Ms^{-1} jódbefolyatás mellett

2.6.3 Jodidbefolyásos ClO_2-aceton rendszer modellezése

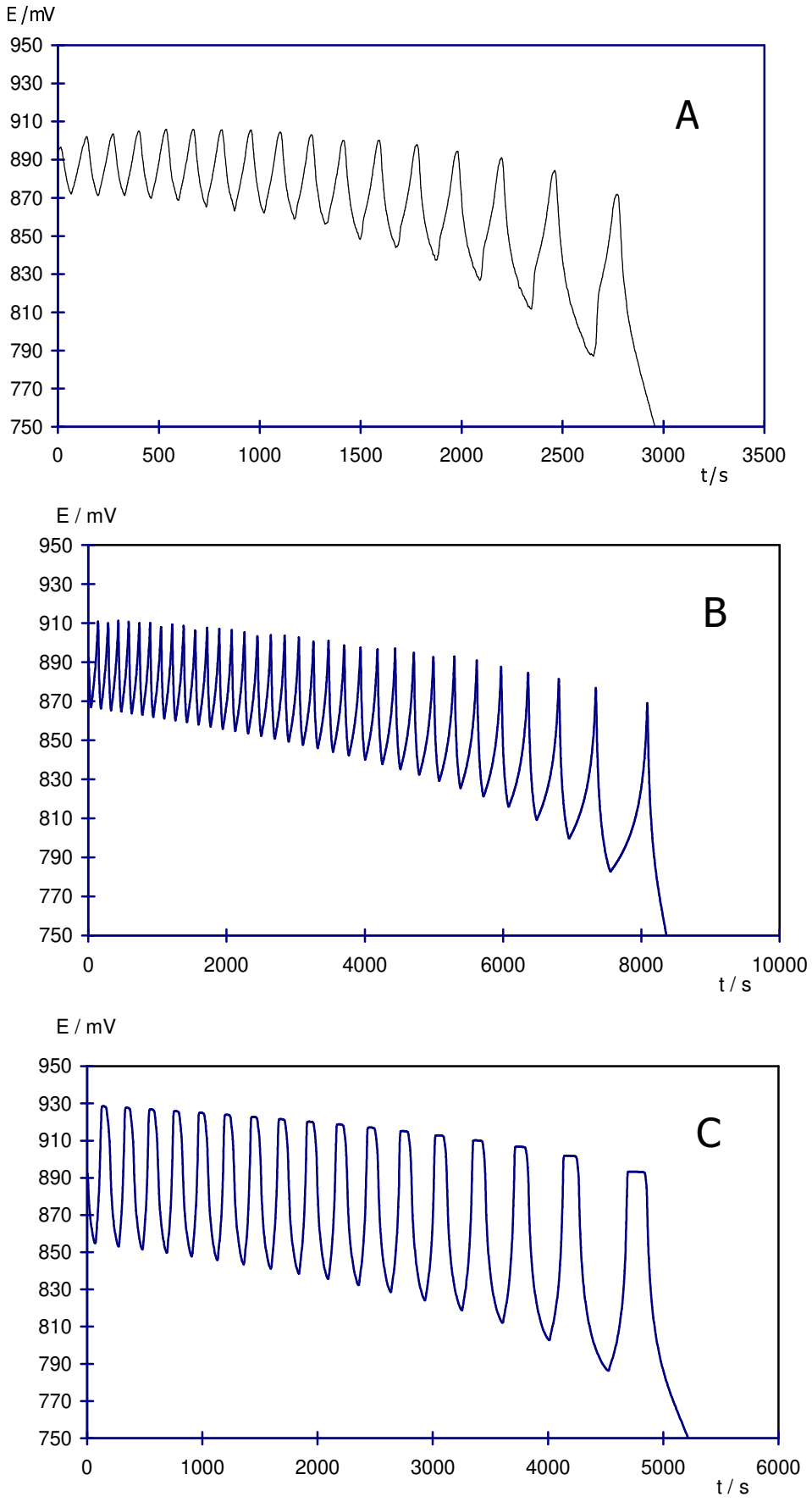
A CIA reakció modellezése után összehasonlítottuk a jodidbefolyásos ClO_2-aceton rendszerben mért potenciáloszcillációkat a modellezés során kapott görbékkel (25. ábra). A mért és számolt potenciáloszcillációk jellemzőit a 3. táblázatban gyűjtöttem össze. Az új oszcillációs reakció hasonló viselkedést mutat, mint a CIA rendszer. Még a 3. táblázatban látható mért és számolt eredmények közötti eltérések is hasonlók a CIA rendszernél látottakkal. Míg azonban a I_2 befolyatását a CIA rendszerben a membrán rögzített értéken tartotta, ebben az új rendszerben a I^- befolyatását könnyen változtathattuk.

Különböző befolyási sebességeknél vizsgálva az oszcillációk amplitúdóját és periódusidejét Hopf bifurkációt figyeltünk meg. Különböző I^- befolyásra számolva a rendszer viselkedését láthatjuk, hogy mind a LRE, mind a LLKE modell jól megjósolja az oszcillációk amplitúdójának változását (26. ábra).

	Ábra	Periódusidő[(a)] (s)	Időtartam[(b)] (s)	No[(c)]	Amplitúdó[(d)] (mV)
Kísérlet	25.a	125	2720	16	37
LRE modell	25.b	153	8090	33	48
LLKE modell	25.c	211	4670	17	77

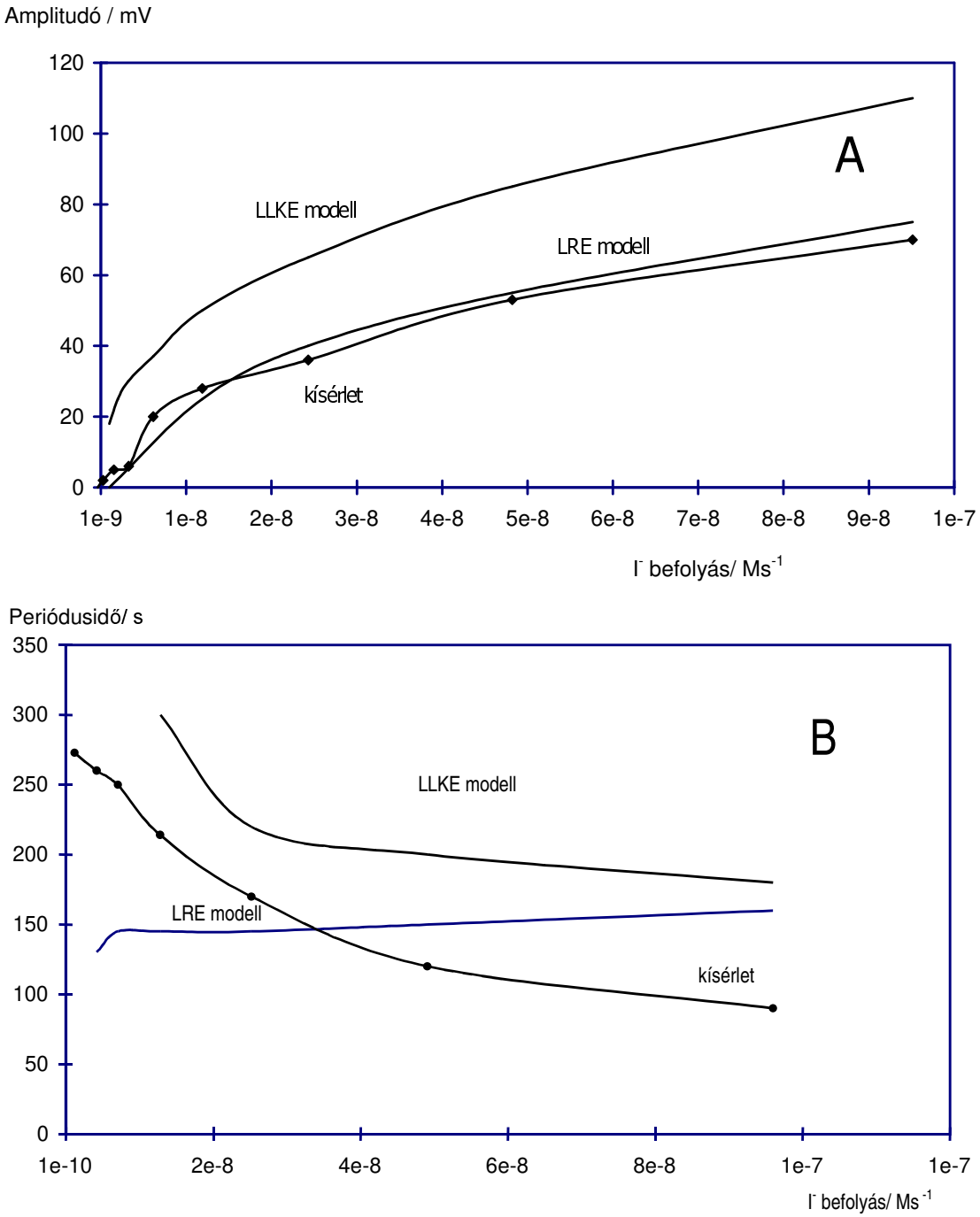
(a) A reakció első 1000 másodpercére vett átlag.
(b) Utolsó maximum időpontja.
(c) Maximumok száma, kivéve a t=0 pontban levő maximumot.
(d) Az első 1000 másodpercre számolt átlag.

3. táblázat : A ClO_2 -aceton rendszerben a platina elektródon mért és számolt potenciáloszcillációk $3{,}3 \times 10^{-8}$ Ms^{-1} jodidbefolyatás mellett.



25. ábra : A ClO_2 -aceton rendszer potenciáloszcillációi $3{,}3 \times 10^{-8}$ Ms^{-1} jodidbefolyatással

A: kísérlet B: LRE modell C: LLKE modell



26. ábra : A ClO_2–aceton rendszer potenciáloszcillációinak amplitúdója (a) és periódusideje (b) a jodidbefolyatás függvényében. A Hopf-bifurkáció kísérletileg meghatározott pontja $6{,}45 \times 10^{-10}$ Ms^{-1}. Az LLKE modell számítását nem végeztük el eddig a pontig, mert a periódusidő irreálisan megnőtt.

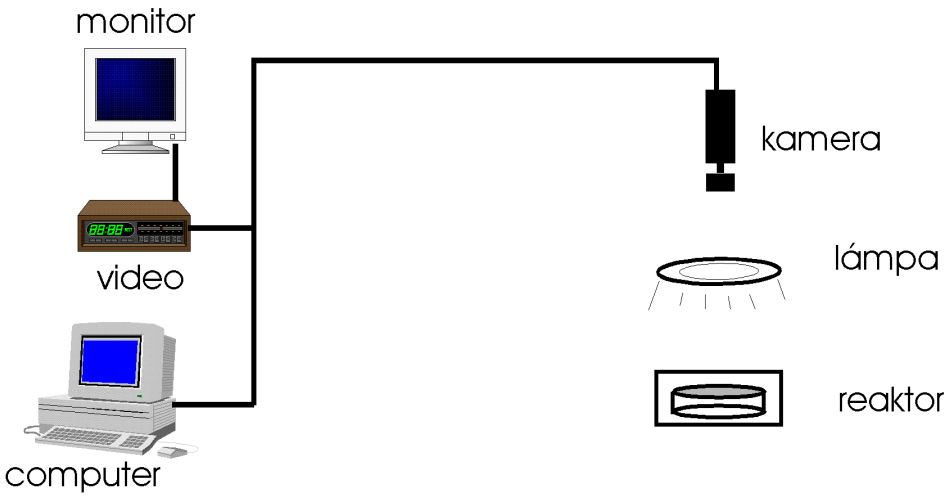
3 KÉMIAI HULLÁMOK KATALITIKUS MEMBRÁNOKBAN

3.1 Kísérleti körülmények

3.1.1 Kísérleti összeállítás

A kísérletek során mindig a következő alapösszeállítást alkalmaztuk:

- BZ oldattal átitatott géllemezre katalizátorral megfestett membránt helyeztünk.
- Az így összeállított egyszerű „reaktort” állandó fényerejű körlámpával megvilágítottuk.
- A hullámokat CCD kamerán keresztül figyeltük.
- A kamera képeit számítógépen illetve videón rögzítettük. A kiértékelést számítógépen végeztük.



27. ábra : Kísérleti elrendezés

3.1.2 Reaktor

A fenti összeállítás lelke a reaktor. Az előkísérletek során egy egyszerű reaktort, Petri csésze reaktort alkalmaztam. Ez a reaktor gyorsan összeállítható, jól megoldható benne a kémiai hullámok kialakítása és a kísérlet során történő beavatkozás is egyszerű.

Petri csésze reaktor

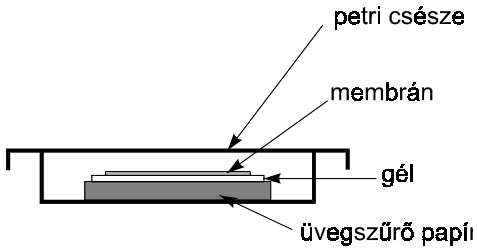
A reaktor 4 részből áll:

Petri csésze

Ez megakadályozza az oldatok párolgását, így az oldat koncentrációja hosszú időn át stabilan tartható.

Katalizátoros membrán

A reakció főként ezen a membránra rögzített katalizátoron megy végbe. A membrán pórusos szerkezetű, meggátolja a konvekciót. A reakció során csak olyan töredék mennyiségű kiindulási anyag és végtermék fogy illetve keletkezik, melynek utánpótlása illetve eltávozása diffúzió útján könnyen végbemegy, anélkül, hogy számottevő gradiensek keletkeznének a kiindulási anyag avagy a végtermékek koncentrációjában.



28. ábra : Petri csésze reaktor

Gél

A kísérlet elkezdése előtt pár órával a géllemezt a BZ oldatba helyezzük ezzel biztosítva, hogy a gélben az oldat koncentrációja megegyezzen a kísérleti oldat koncentrációjával (a koncentrációk kiegyenlítődjenek).

A gél megakadályozza az oldatban a konvekciót, viszont a diffúziót nem hátráltatja. Így a kémiai komponensek, a kiindulási anyagok és végtermékek akadálytalanul diffundálhatnak a katalizátorral festett membránba és viszont.

A gélre azért van szükség, mivel az üvegszűrőpapír felülete nem teljesen egyenletes, és ezért ha a membránt közvetlenül a szűrőpapírra helyeznénk, akkor az érintkezés a szűrőpapír és a membrán között nem lenne folytonos, kis foltok jelennének meg ahol nincs kontaktus. E foltok felett pedig a membránban felszaporodnának a reakciótermékek, ami anizotrópiát jelentene.

Üvegszűrő papír

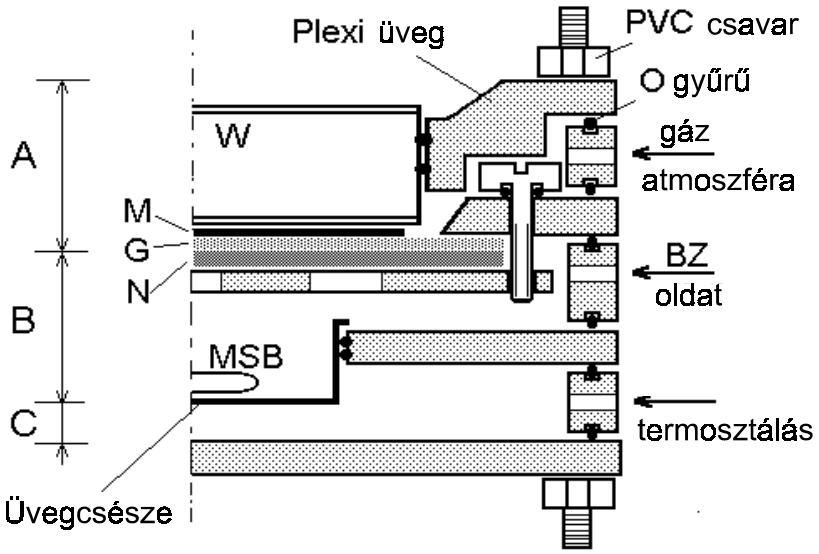
Az üvegszűrő papír szolgál a nagyobb mennyiségű tápoldat tárolására.

Mivel a reakció során a kiindulási komponensek felhasználása csekély, az üvegszűrő papírban felitathatott tápoldat elsősorban pufferként szolgál, minimalizálja a kisebb párolgási veszteségek okozta koncentráció növekedést.

Folyamatosan táplált nemkevert reaktor (CFUR)

A hosszabb mérésekhez CFUR (Continously Fed Unstirred Reactor) reaktort alkalmaztam.

Ez a reaktor termosztálható, kontrollált atmoszférán működtethető és valóban folyamatosan táplált reaktor.



29. ábra : Folyamatosan táplált nemkevert reaktor keresztmetszeti rajza

M: membrán; G: gélezett szűrőpapír; N: polipropilén háló;
W: vákuumozott duplafalú üveg ablak; MSB: Mágneses keverő;

A reaktor három fő részre bontható:

Szabályozható atmoszféra rész (**A**)

Ez a rész belső gázatmoszféra alatt tartja a membránt. Dupla üvegablak választja el a környezettől ezt a részt, egyben biztosítva a membránon lejátszódó események jó megfigyelhetőségét és a szeparációt. (Szimpla üvegablak hűtött reaktor esetén párásodna.)

BZ oldat rész (**B**)

A tápoldat be illetve kivezetésére szolgáló rész. A tápoldat koncentrációja ezen részen belül homogén eloszlású. Ez a homogén tápoldat jut el az **A** és **B** részt elválasztó poliakrilamid géllel bevont szűrőpapírba, amely nemcsak megakadályozza a tápoldat A részbe jutását, de egyben táplálja a rajta fekvő katalizátorral megfestett membránt is.

Termosztát rész (**C**)

Az adott hőmérséklet tartására szolgáló rész.

A reaktorhoz tartozik még a CO_2 és egyéb oldott gázok eltávolítására szolgáló vákuum lombik. A lombikban hosszú szilikon csövön folyik át a BZ oldat. A szilikon csövön az oldott gázok a vákuum irányába távoznak, megakadályozva ezzel a későbbi buborékfejlődést a reaktorban.

3.1.3 BZ oldat

Kémiai komponensek:

Név	*Tisztaság*	*Forgalmazó*
Nátrium bromát	purum	Fluka
Nátrium bromid	purum	Fluka
Malonsav	purum	Fluka
5 M kénsav: 55,5 ml cc. H_2SO_4 /200ml víz	cc H_2SO_4 : purum	Carlo Erba
Ammónium szulfát	purum	Reanal

A kísérletekhez használt alap BZ oldat előállítása a következő :

0,5 dm^3 lezárható lombikban

4,16 g (0,04 mol) malonsavat,

6,04 g (0,04 mol) nátrium-bromátot,

3,04 g (0,05 mol) nátrium-bromidot,

110 ml desztillált vízben feloldunk,

majd 20 ml 5 M-os kénsavat adunk az oldathoz. A keletkező bróm jellemző sárgásbarna színének eltűnése után 16 g ammónium-szulfátot és 53 ml desztillált vizet adunk az oldathoz.

Az így keletkezett BZ oldat reakcióképessége egy napig erősen változik, (ezalatt az idő alatt erős CO_2 fejlődés tapasztalható,) majd egy nap után az oldat még megközelítőleg egy hétig használható. Utána sajnos az oldat gyorsan öregedni kezd így új oldat készítése ajánlatos. Az egynapos indukciós periódus alatt a dibróm-malonsav alakul dibróm-ecetsavvá. Míg egy hét alatt a bromát és a malonsav illetve brómmalonsav között lezajló katalizátor nélkül igen lassan lezajló reakciók hatása már számottevő bromát fogyást eredményez.

Kísérleteim során legtöbbször ezt a katalizátor mentes BZ oldatot használtam. Ahol ettől eltértem ott külön leírom a BZ oldat készítését.

3.1.4 Katalizátor rögzítése a membránon

Kémiai komponensek

Név	*Tisztaság*	*Forgalmazó*
Bathofenantroline (4,7-difenil-1,10-fenantrolin)	purum	Aldrich
Jégecet	purum	Fluka
Vas(II) ammónium szulfát	purum	Fluka

Batho oldat:

50 mg bathofenantrolin 5 ml-es jégecetes oldata

Mosó oldat:

0,002 M-os vas(II)-ammónium-szulfát 0,2 M-os kénsavas oldatába

Száraz poliszulfon membránt (Gelman Sciences, pórus méret 0,45 μm, vastagság 100 μm) 5 percre Bato oldatba helyezünk. Majd 5 percre a mosó oldatba. Az így kapott membránt 0,1 M-os ammónium hidrogén szulfát oldatban tároljuk. Minkét oldatban finoman mozgattuk a membránt üvegbottal, hogy a homogén anyagátadást elősegítsük. A két oldathoz külön-külön üvegbot szükséges mivel a mosó oldat batho oldatba kerülése a batho oldat elszíneződését vonja maga után ami elkerülendő.

Amennyiben a membránt nem a megfelelő oldatban tároljuk, a membrán veszít katalizátor tartalmából (fakul). Tiszta vizes oldatban ugyanis a bathofenantrolin és annak vas sója is bizonyos fokig oldódik. Az ammónium hidrogén szulfát oldatban azonban a „kisózás" jelensége miatt a membrán nem veszít katalizátor tartalmából, és hónapokig is tárolható, anélkül, hogy tulajdonságai megváltoznának.

3.1.5 Géllap készítés

Kémiai komponensek

Név	*Tisztaság*	*Forgalmazó*
Trietanolamin	purum	Reanal
N,N'-metilén-bisz-akrilamid	purum	Reanal
Akrliamid	purum	Reanal
Ammonium-peroxi-diszulfát	purum	Merck
Hidrokinon	purum	Fluka
Cab-o-sil (fumed silica)		Wacker

Alapoldat:

0,8 %-os trietanolamin, 0,8 %-os N,N'-metilén-bisz-akrilamid, 16 %-os akrilamid vizes oldat. Az így elkészített oldatot hónapokig tárolhatjuk, nem polimerizálódik, nem bomlik.

Polimerizáló oldat:

20 %-os ammónium-peroxi-diszulfát vizes oldat.
Ezt az oldatot mindig frissen készítsük, mivel a peroxid az állás során elbomlik.

Inhibitor oldat

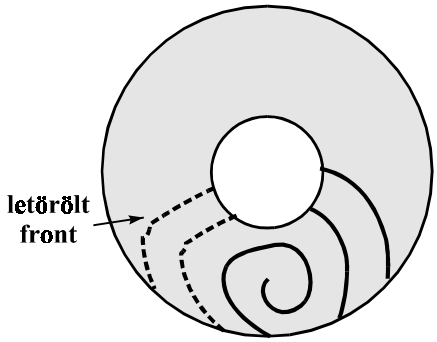
0,1 %-os hidrokinon oldat.
Az oldat hosszú állás során elkezdett barnulni. Ekkor friss oldatot készítünk.

A géllap készítés során az alapoldathoz 1-2 csepp inhibitor oldatot adunk, majd az alapoldat felének megfelelő térfogatú Cabosil-t keverünk hozzá. Megfelelő homogenizálás után az oldatot vákuumozzuk, hogy az oldatban illetve a cabosil felületén megkötött gázokat eltávolítsuk, melyek a polimerizálódás során nem kívánatos buborékképződéshez vezethetnek. Miután az oldatot jól levákuumoztuk és nem észlelünk már buborékképződést a vákuumozás során, az oldatba 1-2 csepp polimerizáló oldatot keverünk. Ezután gyorsan távtartóval ellátott üveglapra öntjük, majd a távtartóra ráhelyezzük a fedő üveglapot is. (Az inhibitor oldat szerepe az, hogy a polimerizációt egy rövid ideig meggátolja és ezen idő alatt az említett műveletek elvégezhetők legyenek.) A polimerizáció a polimerizáló oldat hozzáadásától számított 2-3 percen belül megindul és 1-2 perc alatt teljesen lejátszódik. Ezután a két üveglapot szétválasztjuk, a keletkezett gélt bő vízzel mossuk, a polimerizálatlanul maradt akrilamid eltávolítása céljából, desztillált vízben tároljuk. (A polimerizált akrilamid nem, míg a nem polimerizált akrilamid erősen mérgező anyag.) A mosott gélt ezután méretre szabjuk. A távtartó változtatásával különböző vastagságú géleket állíthatunk elő, de érdemes megjegyezni, hogy a gélek a polimerizálódás lezajlása után még duzzadnak, végleges alakjukat megközelítőleg 1 óra mosás után veszik fel. A cabosil töltőanyag alkalmazásával géljeink mechanikai szilárdsága javult jelentősen és ellenállóbbakká váltak a fizikai igénybevételnek (hajlítás).

3.1.6 Kémiai Forgófrontok előállítása

Miután a membránt a gélre helyeztük, a gélből a membránba diffundáló komponensek gerjeszthető rendszerré teszik a membránt. Legtöbbször ekkor önmagától hullámok (úgynevezett target patternek) keletkeznek amelyeket vas iratkapocs segítségével spirállá vagy kémiai forgófronttá alakíthatunk. A vas iratkapocs, mint egy radír működik a hullámokon. Ha megérintjük vele a hullámot akkor az érintés helyén törölni tudjuk a hullám egy részét. Az így létrejött szabad vég ezután magától spiralizálni kezdett. Amennyiben nem jöttek létre magától hullámok a membránon, úgy egy ezüst dróttal megérintve a membránt, hullámokat tudtam indítani, melyeket a fent említett módon befolyásolni tudtam.

Kísérleteim során kémiai forgófrontokat (pinwheelt) alkalmaztam. Spirálhullámok, vagy zárt hullámfront esetén megvárva, míg a front eléri a membrángyűrű külső és belső élét, két egymással szemben haladó hullámot kapunk. A két front közül az egyiket letörölve megkapjuk forgófrontunk első karját. A módszert ismételve növelhetjük a forgófrontok karjainak számát. Végül a hullámgeneráló spirált magát is letöröljük. Az így létrejövő szerkezet az általam használt kísérleti körülmények között, ahol a gerjeszthető közeg körgyűrű, önfenntartó. Ez nagyon fontos tulajdonság, ugyanis így a kísérlet elején létrehozva ezeket a hullámokat, a kísérlet végéig nem kell beleavatkozni a rendszerbe, mivel a hullámfrontok nem halnak el.



30. ábra : Kémiai forgófrontok (pinwheel) előállítása

A kísérletek során, amikor a folyamatosan táplált nemkevert reaktort alkalmaztam, a forgófrontokat (kiindulási állapotot) először Petri csésze reaktorban állítottam elő, majd ezután helyeztem át a membránt óvatosan a másik reaktorba. A Petri csészében egyszerűbb volt a hullámok iratkapocssal történő törlése, és itt az iratkapocs által bejuttatott vas ionok zöme is kidiffundál a membránból, így a későbbi kísérleteket sem zavarta. A membránon mozgó frontok általában túlélték az áthelyezést, ugyanis ha keletkeztek is néhol kör alakú frontok (target patternek) ezek csak időszakosan zavarták csak meg a forgófrontot.

3.2 Geometriai hullámelmélet

A kémiai hullámok leírása általában a reakció-diffúzió egyenleteken alapul [57, 58, 59]. Ilyen esetekben a hullámfrontokat koncentráció mezőből származtathatjuk, melynek időbeli és térbeli fejlődését nemlineáris, parciális differenciálegyenletek határozzák meg [60]. Létezik azonban egy ennél sokkal egyszerűbb geometriai elmélet, amelyet 1946-ban Norbert Wiener és Arturo Rosenblueth [61] alapozott meg. Ez az elmélet feltételezi, hogy a hullám sebessége előre adott. A továbbiakban megmutatom, hogy ez az egyszerű elmélet hogyan alkalmazható a kialakuló hullám profiljának meghatározására abban az esetben, amikor a görbületi hatások és a szabad vég jelenlétéből származtatható hatások [10, 14, 24, 26] elhanyagolhatók (kísérleteim során általában elhanyagolhatók voltak).

A geometriai hullámelmélet a Fermat-elvre, vagy egyenértékűen a Huygens-elvre alapozható [62]. Wiener és Rosenblueth tulajdonképpen ezt az elméletet alkalmazta 2 illetve 3 dimenziós homogén közegre, és így modellezték a szívben terjedő hullámokat. Elméletük szerint a szívben, mint gerjeszthető közegben egy adott pontnak 3 féle állapota lehet:

- *Aktív* állapot; amikor a közeg épp gerjesztett állapotban van, rajta hullám halad át.
- *Átmeneti* állapot; ez közvetlenül a hullám áthaladása után következik be, amikor a közeg regenerálódik. Ekkor a közeg nem gerjeszthető.
- *Gerjeszthető* állapot; amennyiben egy hullám érkezik az adott ponthoz a közeg gerjeszthető.

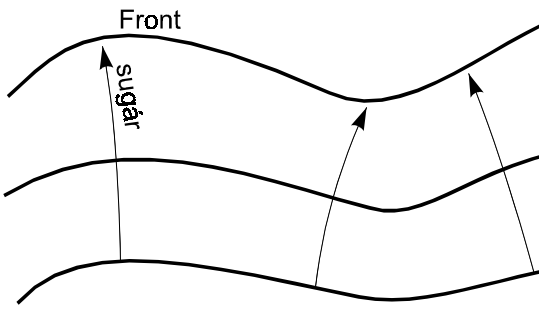
Bármely állapotban a front az aktív pontok halmaza. A front a gerjeszthető állapotok irányába állandó sebességgel halad. Az aktív állapotból azonnal átmeneti állapotba kerül a rendszer, majd adott T feltámadási idő után az átmeneti állapotból gerjeszthető állapot lesz. A terjedés során a hullámok amplitúdója állandó.

Ezen feltételezések mellett, felhasználva a Fermat-elvet, a hullámfront egyértelműen meghatározható adott hullámterjedési sebesség esetén, nemcsak homogén közegben –mint azt Wiener és Rosenblueth tette–, hanem inhomogén közegben is.

A Fermat-elv szerint két pont között a hullám olyan úton halad, amelynél a haladási idő minimális. Adott P és Q pontok esetén, melyek a gerjeszthető közegben helyezkednek el, az őket összekötő g görbékhez tartozó idő (amely idő alatt az egyik pontból a hullám eljut a másik pontba, amennyiben az adott görbén halad):

$$\tau(g) = \int_g \frac{ds}{v} \qquad (3.2.1)$$

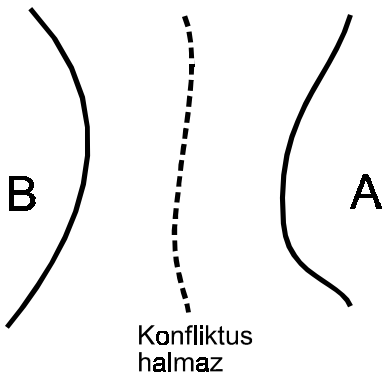
ahol s a P, Q pontokat összekötő g görbe hossza, v a hullám terjedési sebessége. Ezen görbék közül a Fermat-elv választja ki a legrövidebbet, melyet Fermat-sugárnak nevezünk. A kiindulási hullámfronthoz tartozó Fermat-sugarak adott időhöz tartozó ortogonális trajektóriái lesznek a hullámfrontok.



31. ábra : Sugarak és hullámfrontok

Tipikus esetben adott két ponthoz csak egy Fermat-sugár húzható, azonban előfordulhatnak olyan speciális esetek is, amikor több olyan út létezik, amelyhez tartozó haladási idő megegyezik és minimális. Ezekkel a speciális esetekkel a szingularitás elmélet foglalkozik [63]. A hullámfront töréspontjának dinamikájánál ennek fontos szerep jut.

Megemlítendő még a konfliktus halmaz, mely két adott görbétől azonos távolságra elhelyezkedő pontok halmaza. Megtörténhet, hogy adott hullámfront két különböző pontjáról azonos idő alatt jut el a hullám a tér egy adott pontjához. Az ilyen pont a konfliktus halmaz része lesz. A konfliktus halmazhoz tartozó sugarak vizsgálata a stacionárius frontalak meghatározásánál játszik szerepet.



32. ábra : Konfliktus halmaz

3.3 Homogén közeg

Homogén közegnek nevezzük azt a közeget, melyben a hullámterjedés sebessége állandó. Ebben a közegben előfordulhatnak olyan részek melyben a hullám nem terjedhet. Akadálynak nevezzük a közeg azon részét melyben a hullámterjedés sebessége nulla. Homogén közegben Lázár és munkatársai [64] elméleti és kísérleti vizsgálatokat folytattak az akadály alakjának a kialakuló stacionárius hullámalakra gyakorolt hatásáról.

3.3.1 Kísérleti elrendezés

A kísérletek során a 3.1 fejezetben leírt körülmények (BZ oldat, membrán) között a Petri csésze reaktort használták. Az akadályt a poliszulfon membránon vágott különböző alakú lyukak adták. A kísérletek nagy részét magam is megismételtem CFUR reaktorban.

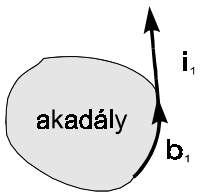
3.3.2 Stacionárius frontalakok

Elmélet

Sugarak

A geometriai hullámelmélet alapján a sugarak ortogonális trajektóriái lesznek a frontok. Tekintsünk egy konvex görbével határolt akadályt homogén közegben. Ebben az esetben a sugarak a következő elemekből állhatnak:

- *Belső sugár* (i_1): a homogén közegen belül fekszik. Ezen sugarak egyenes vonalúak a Fermat-elvből következőleg.
- *Határ sugár* (b_1): a homogén közeg és az akadály határát követi. (Konkáv perem esetén az egyenes vonalú átvágás gyorsabb lenne.)



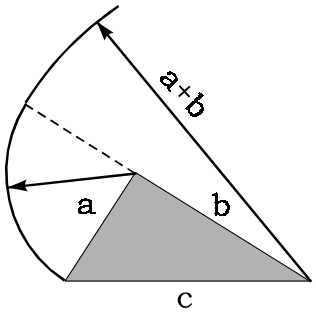
33. ábra : Sugarak és kapcsolódásuk

A Fermat-elv következményeként a határon fekvő sugár csak érintőlegesen folytatódhat belső (egyenes) sugárban.

Az érintőlegesen leváló sugarak ortogonális trajektóriái adott akadály esetén mindig az akadályhoz tartozó evolvens görbét határozzák meg.

Evolvens

Evolvensnek nevezzük adott görbe érintőseregének ortogonális trajektóriáit. (Az érintő kiterjesztett fogalmát használom, mely szerint adott görbéhez, adott pontban húzott egyenesek közül azokat, amelyek nem metszik a görbét ebben a pontban, érintőnek nevezzük.) Adott zárt konvex görbéhez húzott evolvest könnyen megkaphatjuk, ha erre a görbére cérnát tekerünk fel, majd a cérnát állandóan feszesen tartva meghúzzuk a cérna végpontja által leírt görbét.



34. ábra : Háromszög evolvense

Ez háromszög esetén a háromszög oldalainak egymás utáni összegzéséből adódó különböző sugarú körökből fog állni.

Kör akadály esetén ránézésre azt mondanánk, hogy spirálszerű görbe az evolvens. A görbe alakjának megadásához térjünk át polárkoordináta-rendszerbe, melynek középpontjában helyezzük el az r_0 sugarú kört (35. ábra). Az evolvens definíciójából adódóan

$$\alpha \cdot r_0 = \overset{\frown}{AC} = \overline{BC} \tag{3.3.1}$$

Az OCB derékszögű háromszögre felírva a Pitagorasz tételt:

$$r_0^{\,2} + \overline{CB}^{\,2} = r^2$$
$$r_0^{\,2}(1+\alpha^2) = r^2 \tag{3.3.2}$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1} \tag{3.3.3}$$

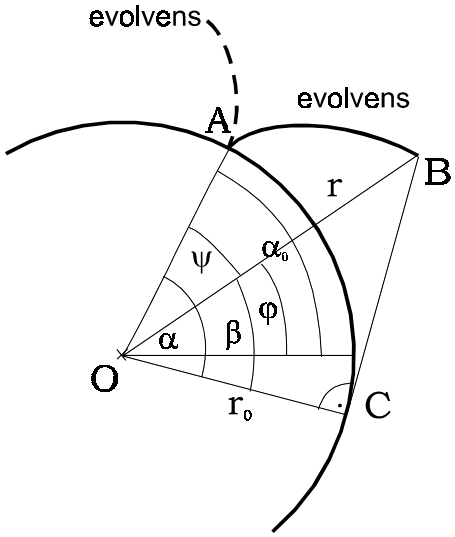
A ψ szöget felírva α és β segédszögekkel:

$$\psi = \alpha - \beta \tag{3.3.4}$$

A β szöget kifejezve az OCB derékszögű háromszögből:

$$\beta = \arccos\left(\frac{r_0}{r}\right) \tag{3.3.5}$$

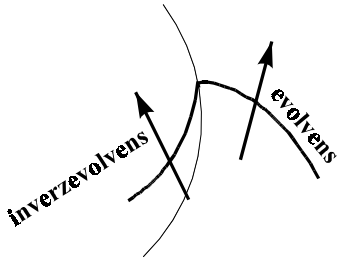
A 3.3.4. egyenletbe beírva 3.3.3, 3.3.5. összefüggéseket megkapjuk az evolvens egyenletét:



35. ábra : Evolvens geometriája

$$\psi(r) = \sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1} - \arccos\left(\frac{r_0}{r}\right) \qquad (3.3.6)$$
$$\varphi(r) = \alpha_0 \mp \psi$$

Attól függően, hogy a ψ szöget levonjuk vagy hozzáadjuk a görbe indulási α_0 szögéhez, kétféle evolvens görbe létezik. Ez szemléletesen megfelel annak a különbségnek, hogy a cérnát a körre az óramutató járásával megegyezően vagy ellentétesen tekertük fel. Ezek alapján egyik irány sem kitüntetett.



36. ábra : Evolvens és inverzevolvens

A későbbiek során a hullám haladási irányától tesszük függővé az elnevezést. Amennyiben a hullám haladási irányából vizsgálva az evolvens konkáv görbe, akkor evolvensnek hívjuk, míg ha konvex görbe úgy inverzevolvensnek hívjuk (36. ábra).

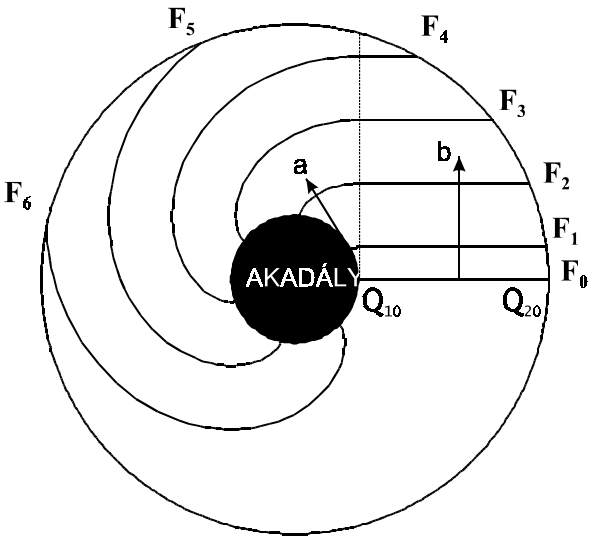
Mivel a frontot sugarak felhasználásával adjuk meg, a továbbiakban definiáljuk a kausztika fogalmát: adott sugársor burkolóját kausztikának nevezzük.

Stacionárius frontalak

Vizsgáljuk meg egy adott irányban haladó egyenes front fejlődését kör akadály esetén (37. ábra). Ebben az esetben a következő két sugárnyaláb típus létezhet a Fermat-elvből következően:

a) A Q_{10} pontból induló sugarak; ezen sugarak egy ideig a homogén közeg és az akadály határán haladnak, majd onnan érintőlegesen leválnak. A Q_{10} pontból végtelen számú sugár indul és mindegyik más helyen hagyja el a határt. Ezen típusú sugarakból generált front alakja evolvens lesz.

b) A $Q_{10}Q_{20}$ szakaszról induló sugarak; ezen sugarak merőlegesek a kiindulási (F_0) frontra és ezzel párhuzamos frontszakaszokat generálnak.



37. ábra: Egyenes frontszakasz fejlődése homogén közegben

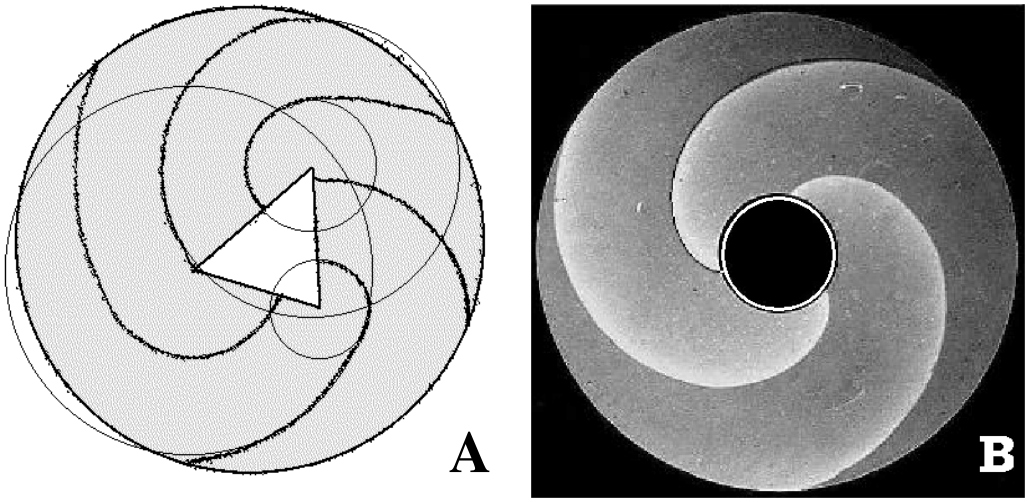
A stacionárius frontalak az *a)* sugarak által generált evolvens lesz, mivel a *b)* sugarak által generált, kiindulási fronttal párhuzamos frontrész adott irányban halad, így idővel kisodródik. Bevezethetjük a *vezetőpont* fogalmát, amely segítségével a stacionárius frontalak könnyen leírható.

*Vezetőpont*nak nevezzük azt a pontot, melyből induló sugarak ortogonális trajektóriái egy egész frontszakaszt határoznak meg, nem csak a front egyetlen pontját.

Megjegyzendő, hogy a sugarak tulajdonságaiból nem következik, hogy a frontok a határokra mindig merőlegesek, szemben a diffúzió határfeltételeivel, miszerint a határokon anyagáram nincs, ezért ott $\frac{\partial c}{\partial n} = 0$ (n: a közeghatárra vett normális irány). Ez természetes következménye a geometriai hullámelmélet egyszerűsítő feltételeinek. Így az evolvens alakú front sem lesz merőleges a külső határra. Azt mondhatjuk, hogy a határokhoz nagyon közel a frontalak eltérhet a reakció-diffúzió egyenletek megoldásától. Ez az eltérés azonban néhány tized milliméteren belül kell hogy legyen, mivel a kísérleti eredményeknél ez szabad szemmel nem észlelhető.

Kísérleti eredmények

Az 38. ábrán figyelhetjük meg a frontok alakját háromszög, illetve kör akadály esetén. Az



38. ábra : Kémiai forgófrontok háromszög (A) illetve kör (B) akadály körül.
A geometriai hullámelmélet által jósolt frontalakok folytonos vékony fekete vonallal jelölve. B ábra színeiben invertált.
Az ábrák megközelítőleg 1:1 méretarányúak.

ábrákon bejelöltem az elmélet által jósolt frontalakokat. Háromszög akadály esetén ezek körök, kör akadály esetén pedig ezek a kör evolvensei.

Mint látható, háromszög akadály esetén az eredmények szinte tökéletesen egyeznek az elmélet által megjósolt frontalakokkal.

Kör akadály esetén a frontok egy, az akadálynál picit kisebb kör evolvensei (a 38. *B* ábrán a fekete akadályba rajzolt fehér kör). Ennek oka a következőkben keresendő: a membránt még a katalizátorral való festés előtt vékony gél réteggel vontuk be, a kísérletek jobb reprodukálhatósága miatt. Az akadályt csak a festett, gélezett membránon vágtuk ki. A kivágás következtében gélezetlen él jött létre a membrán szélein. Megfigyeltük, hogy a gélezett membránban a hullám terjedése lassabb, ami a gél belsejében létrejövő magasabb bromid szint következménye. A bromid a hipobrómossavból képződik Hofmann degradációval [77]. Így a belső, gélezetlen élen a terjedési sebesség nagyobb. Ez megfeleltethető egy kisebb sugarú körnek, melyen a terjedési sebesség azonos a gélezett terjedési sebességgel. Ez a kör látható fehér folytonos vonallal a 38. ábrán, melynek az evolvense lett a stacionárius frontalak.

Ezt a hatást később fedeztük fel – ezért a Lázár és munkatársai által közölt cikkben [64] ez nem szerepel – de ez okozza a kis eltérést háromszög akadály esetén is. (Gondos vizsgálattal megállapítottuk ugyanis, hogy a háromszög mentén a frontok egy picit „előresietnek”, és így egy kis eltérés van a köralaktól.)

Mindent összevetve elmondhatjuk tehát, hogy a homogén közegen végzett kísérletek stacionárius frontalakjai megegyeznek az elmélet által megjósolt frontalakokkal. Ezek után megpróbáltuk inhomogén közegben is alkalmazni az elméletet, és kísérletekkel egybevetni az eredményeket.

3.4 Inhomogén közeg

Olyan közeget, melyben a hullám terjedési sebessége nem állandó, hanem a hely függvénye, inhomogén közegnek nevezzük. Esetünkben az inhomogén közeg legtöbbször két homogén közeg kombinációjából áll.

Inhomogén közeg alkalmazásának jelentősége a kémiai hullámok törésének vizsgálatában rejlik, mert két különböző hullámterjedésű közeg határán a hullám megtörik. Elsődleges célunk tehát hullámterjedés szempontjából két élesen különböző közeget létrehozni [65]. A cél elérésének érdekében kétféle módszer tűnik járhatónak:

- A közeg transzporttulajdonságainak megváltoztatása a membrán fizikai tulajdonságának, pórusméretének megváltoztatása révén. Müller és csoportja [66] azt találták, hogy a szilikagél strukturális eltérései a hullám terjedési sebességének megváltozásával járnak.
- A lokális kémiai dinamika megváltoztatása. Erre korábban többféle megoldás született. [2, 67, 68, 69, 70]

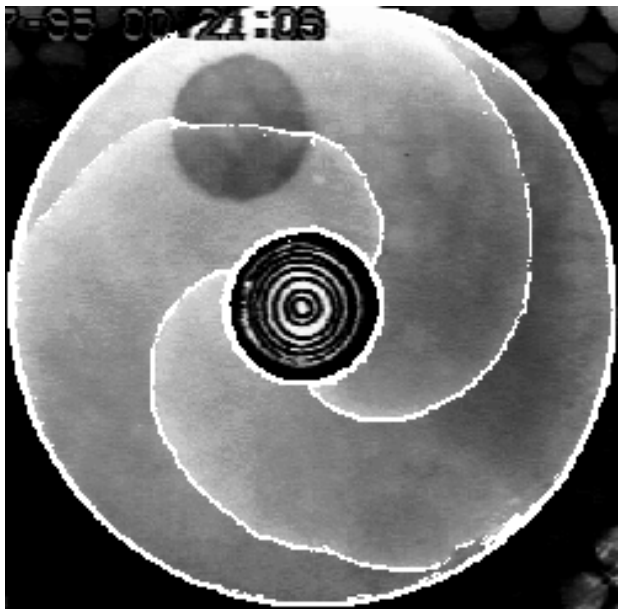
Habár ezekben a reaktorokban a közeg inhomogén volt, mégsem feleltek meg a körülmények elvárásainknak, ugyanis mi a lokális dinamikában (hullámterjedési sebességben) ugrásszerű változást akartunk előidézni, míg a fent említett esetekben a koncentrációprofil elmosódott. Zsabotyinszkij és munkatársai [71] oxigén gradienst alkalmaztak többféle BZ rendszerben [72,73]. Az oxigén jelenléte megváltoztatja a BZ oldat gerjeszthetőségét. (Amikor oxidációs hullámok haladnak redukált közegben, vagyis a szokásos esetben, az oxigén csökkenti a gerjeszthetőséget: a gerjesztési küszöbérték nő, a hullám terjedési sebessége csökken.) Különböző vastagságú szilikagél lemezek határán hullámtörést figyeltek meg. Ez azzal magyarázható, hogy a vastagabb lemez alján már sokkalta kisebb az oxigén koncentráció, mint a vékonyabb lemezben, ugyanis a BZ reakció is fogyasztja az oxigént, és ennek eredményeként oxigén gradiens alakul ki. Mindez azzal jár azonban, hogy sem a vékony, sem a vastag lemezben nem lesz homogén a hullámvezető közeg. A vastagabb lemezben ez oda vezetett, hogy még két külön zónát is megfigyeltek: a felszín közelében és a lemez alján, melyekben egymástól többé–kevésbé független hullámfrontok tudtak terjedni. E komplikációkat elkerülendő mi más módszerekkel kísérleteztünk.

3.4.1 Hullámterjedés lassítása

Erre kezdetben kétféle módszert alkalmaztunk:

$BaSO_4$ csapadékképzés

Koncentrált bárium-acetát oldattal átitatott szűrőpapírt helyeztünk a membrán egy részére, majd 15 perc után a membránt 5 mólos kénsavval átitatott üvegszűrő papírra helyeztük. Így a membránban bárium-szulfát csapadék képződött. A membránt desztillált vízzel mostuk és az így módosított membránt helyeztük ezek után a reaktorba. A 39. ábrán láthatjuk, hogy a csapadékot tartalmazó, szemmel is jól látható részben a hullámok sebessége lelassult. Ezt a jelenséget kétféleképp magyarázhatjuk:



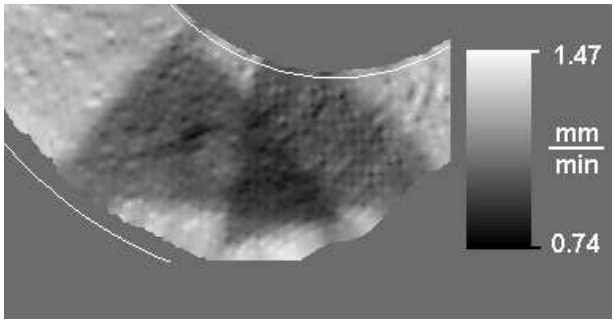
39. ábra : Bárium szulfát csapadék hatása a hullámterjedésre

- A csapadék lelassítja a diffúziót, így a reakció-diffúzió hullám a laterális (a hullám terjedési irányával egyező) diffúzió csökkenése miatt lassabban terjed.
- A csapadék lelassítja a diffúziót, ám most transzverzális irányban (a hullám terjedésére merőlegesen). Így a keletkezett végtermékek eldiffundálása lassul.

Mindkét magyarázat lehetséges, de mivel a későbbiekben a lassúbb hullámterjedésű régió létrehozására jobb megoldást találtunk, a továbbiakban nem pontosítottuk, hogy az egyik, másik vagy mindkettő magyarázat együttesen állja meg a helyét.

Fólia alkalmazása

A fent leírt módszernél sokkalta egyszerűbben kivitelezhető volt a polietilén fólia vagy polikarbonát membrán alkalmazása. Miután kialakítottuk a forgófrontot a membránon, óvatosan a katalizátorral festett membrán



40. ábra : Polikarbonát (Nucleopore) membrán

és a BZ oldatot tartalmazó gél közé két, háromszög alakúra kivágott polikarbonát membránt helyeztünk. A polikarbonát membránt szűrőként szokás alkalmazni, mert rajta apró lyukak találhatók. A 40. ábrán jól látható, hogy a membrán fölött a hullám terjedési sebessége kisebb. Sőt, ahol a két membrán átlapol ott a legkisebb. Ennek magyarázata csakis úgy képzelhető el, hogy a membránszűrő a transzverzális diffúziót gátolja. A kérdés csupán az, hogy melyik az a kémiai komponens, amely felelős ezért a lassításért:

1) a kiindulási komponensek valamelyike, mivel így nem tud kellő intenzitással bediffundálni a katalitikus membránba, és így a reakciót lassítja,
2) avagy az inhibíciós reakcióban szereplő köztitermékek valamelyike, mivel nem tud kellő sebességgel kidiffundálni a membránból.

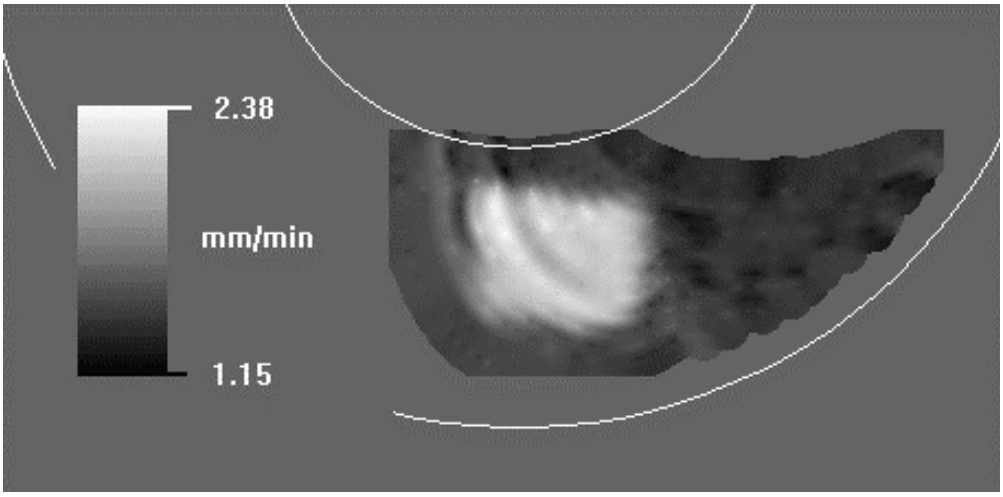
Mivel a hullám sebessége lassabb volt már az első hullám áthaladásakor, amikor még minden kiindulási komponens megfelelő mennyiségben jelen volt, ezért az 1) feltevést elvethetjük. Más érveket is felhozhatunk e magyarázat elvetése mellett: amennyiben a kiindulási komponensek fogyása okozná a hullám lassulását, akkor minden egyes körbefordulás során a hullám terjedési sebessége csökkenne, mi pedig ilyet kísérleteink során nem észleltünk. Továbbá a hullámterjedés sebességét a kiindulási komponensek közül két ion befolyásolhatja: a proton és a bromát ion. A proton koncentrációja nem változhat, hiszen puffer oldatban dolgozunk. A bromát ion koncentrációjának negyedére csökkenése a hullámsebesség felére csökkenését vonná maga után. Elméleti és kísérleti eredmények bizonyítják a hullámsebesség bromát koncentráció négyzetgyökétől való függését [74,75]. A membránra rögzített katalizátor mennyisége azonban kicsi, így a kiindulási komponensek fogyása is csekély, ami nem lehet előidézője a képen megfigyelhető viszonylag nagy sebességváltozásnak. Kétszeres csökkenés a hullámsebességben négyszeres bromát koncentráció különbséget jelentene, ami a fent említett okok miatt valószínűtlen.

Ha valamely inhibitor termék felhalmozódása okozza a hullámok sebességének csökkenését, akkor is felmerül a kérdés, hogy miért látjuk ezt az effektust már az első hullám áthaladása során, amikor elvileg még semmi sem halmozott fel inhibitor terméket. Mivel a reakció kis mértékben akkor is zajlik, amikor nem halad hullám a membránon, ez az állandóan végbemenő reakció folyamatosan termeli az inhibitort. Ennek az egyensúlyi koncentrációja magasabb lesz a diffúzióval gátolt részben, mint egyéb helyeken. Ez okozza, hogy már a legelső hullám kisebb sebességgel halad át ezen a részen. Az inhibitor feltételezésünk szerint a bromid ion lehet, vagy annak prekurzora a bróm-malonsav esetleg oxálsav vagy mezoxálsav. (A prekurzorok pontos meghatározása a BZ reakció mechanizmusához

kapcsolódik.) Már Reusser és Field is megfigyelték BZ hullámok lassulását miközben a rendszerhez bromid iont adtak [76].

3.4.2 Hullámterjedés gyorsítása

A hullámok sebességének gyorsítását is sikerült elérnünk. Tulajdonképpen a korábbiakban említett fólia technikát alkalmaztuk egyetlen kis módosítással. A reaktorunk eddig felülről mindig zárt volt, a membrán felett telített légtér alakult ki a reakció megkezdésekor és ez nem változott. Most azonban hagytuk, hogy a membrán párologjon, folyamatosan friss levegővel öblítettük a reaktor feletti teret. Ekkor a párolgás miatt a membrán felső részén a különböző anyagok koncentrációja megnőtt azokon a helyeken, ahol a membrán alatt fólia volt. Ez a töményebb koncentráció csak a laterális diffúzió által tudott egy kevéssé

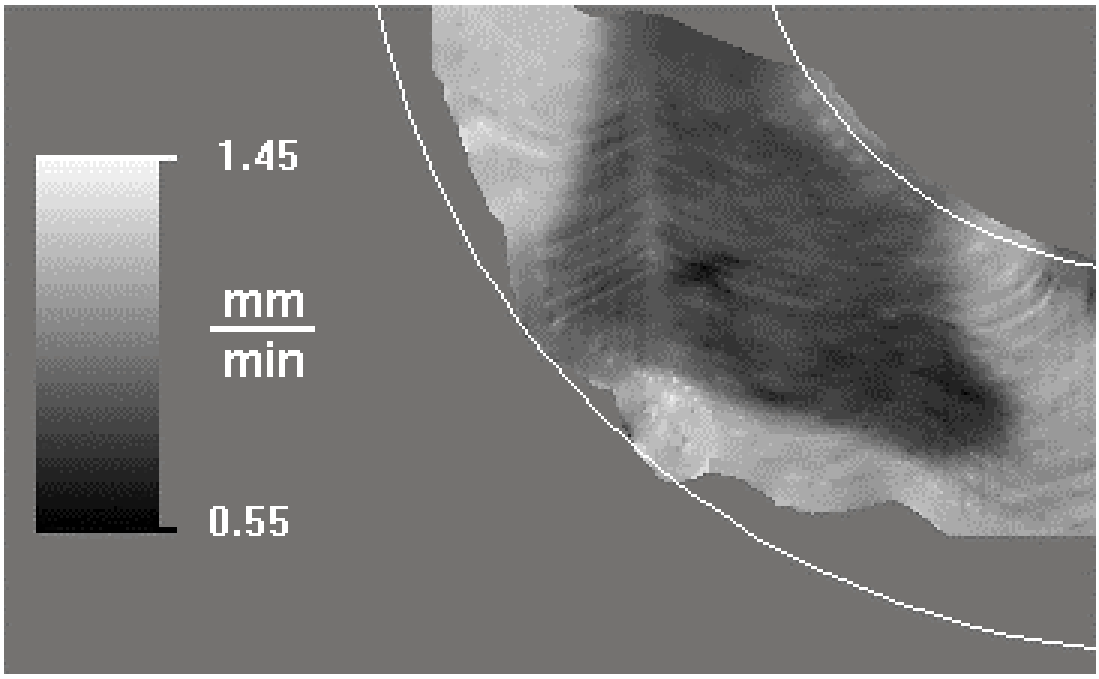


41. ábra : Kémiai hullámok sebességnövelése
Hullám sebességtérkép. A kép 20 perccel a reaktor fedőüvegének eltávolítása után készült. A membrán és a géllap között elhelyezett fólia fölött a membrán jobban kiszáradt, mint egyéb helyeken, így a kémiai hullámok terjedési sebessége itt magasabb.

kiegyenlítődni, míg a membrán többi részén a tápoldat folyamatos (transzverzális) bediffundálásával gyenge koncentráció gradiens alakult ki. Mint korábban már említettem a kiindulási anyagok fogyása a reakció során csekély, ezért a betöményedett oldatban hosszú időn át végezhetjük a kísérletet. Ennek a kísérletnek eredményét láthatjuk a 41. ábrán. Mindazonáltal ez a technika csak kvalitatív kísérletekre nyújt lehetőséget, mivel a töményebb régió koncentrációját így nehéz lenne pontosan szabályozni.

3.4.3 Oxigénmentes környezet

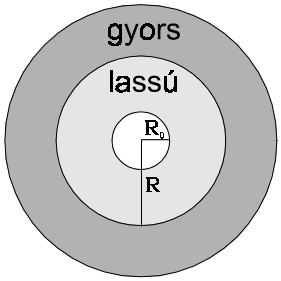
Mint már említettem, Zsabotyinszkíj és Epstein [71] figyelték meg először, hogy BZ hullámok törése létrejöhet különböző oxigénkoncentrációval rendelkező géllapok határán. Felmerül a kérdés, hogy mennyire jogosan hanyagoltuk el az oxigén hatását, igaz-e, hogy a fent említett okok miatt lassul illetve gyorsul a hullám sebessége, és az oxigén befolyását elhanyagolhatjuk. Ahhoz, hogy kizárhassuk ezt a hatást, megismételtük kísérleteinket oxigénmentes atmoszférában. Mint a 42. ábrán látható, nitrogénnel öblített reaktorban is megfigyelhetjük a hullámok lelassulását a fóliával szeparált rész felett. Így nem az oxigénből származó hatás a fő okozója a hullámsebesség megváltozásának.



42. ábra : Nitrogén atmoszféra hatása a hullámsebesség változásra
A nitrogénnel öblített rektorban felvett sebességtérkép bizonyítja a hullámok lelassulását oxigénmentes közegben.

3.5 Inhomogén közeg, koncentrikus elrendezés

A továbbiakban folytattuk kísérleteinket kör akadály esetén. Két homogén közeget alakítottunk ki olyan módon, hogy az akadály körüli gyűrűben a hullámterjedés sebessége lassabb volt, mint a külső gyűrűben [77]. (A kísérleti megvalósítást lásd a 72. oldalon.)



43. ábra : Koncentrikus elrendezés

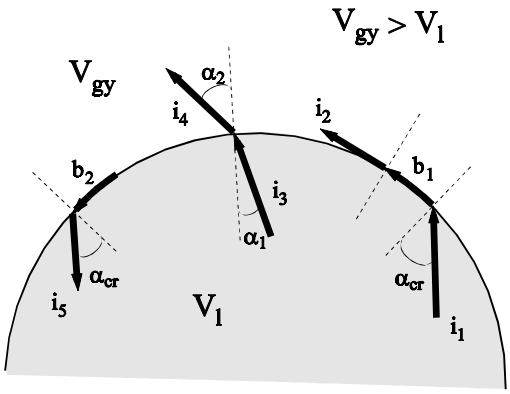
3.5.1 A stacionárius frontalakok kialakulása

A geometriai hullámelméletet felhasználva, inhomogén közeg esetén a sugarak most is a következő elemekből állhatnak:

- *Belső sugár* (i_1, i_2, i_3, i_4, i_5): ez megegyezik a homogén esetnél tárgyalt belső sugarakkal.
- *Határ sugár* (b_1, b_2): az akadály, vagy a két közeg határát követi.

Ezen sugarak a következő módokon kapcsolódhatnak:

- Törési (Snellius-Descartes) törvény alapján: két belső sugár $\{i_3,i_4\}$ esetén $\frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2}=\frac{v_l}{v_{gy}}$



44. ábra : Sugarak és kapcsolódásaik két különböző hullámsebességű közeg határánál

- Érintő irányú leválás szerint: $\{b_1, i_2\}$ az akadályról vagy a két közeg határáról leváló sugár a gyorsabb közegben érintőlegesen folytatja útját.
- Teljes visszaverődés határszögével: $\{i_1, b_1\},\{b_2, i_5\}$ $\sin\alpha_{cr} = v_l/v_{gy}$, a gyors és lassú közeg határán fekvő sugár egy, a lassú közegben levő belső sugárhoz a teljes visszaverődés határszögével kapcsolódhat.

Ebben az elrendezésben a kezdeti egyenes frontszakaszból kiinduló sugarakat 5 csoportra oszthatjuk (46. ábra):

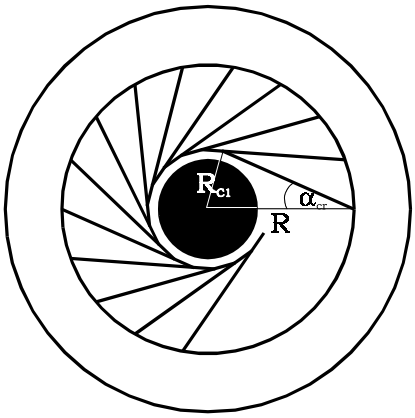
a) Az akadályon haladó, majd arról érintőlegesen leváló sugarak, melyek az akadály evolvensét alkotják.
b) A lassú közegben a kiindulási frontra merőlegesen induló sugarak, amelyek a kiindulási fronttal párhuzamos frontszakaszt hoznak létre.

c) A lassú és a gyors közeg határán haladó és onnan a teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak, melyek inverzevolvenst alkotnak. A levált sugarak burkolóját kausztikának hívjuk. A 45. ábrán láthatóan:

$$\sin\alpha_{cr} = \frac{R_{C1}}{R} \qquad (3.5.1)$$

továbbá

$$\sin\alpha_{cr} = \frac{v_l}{v_{gy}} \qquad (3.5.2)$$

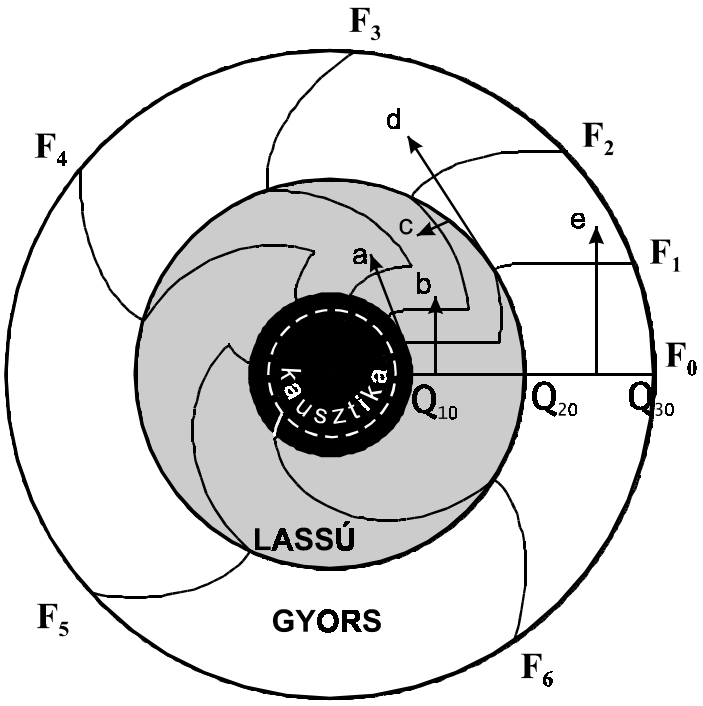


45. ábra : Teljes visszaverődés határszögével levált sugarak által alkotott kausztika

Ezek alapján könnyen belátható, hogy ez a kausztika az origó körüli, $R_{c1}=Rv_l/v_{gy}$ sugarú kör (R a közeghatár sugara). A kausztikához húzott inverzevolvens lesz a sugarak által generált frontszakasz.

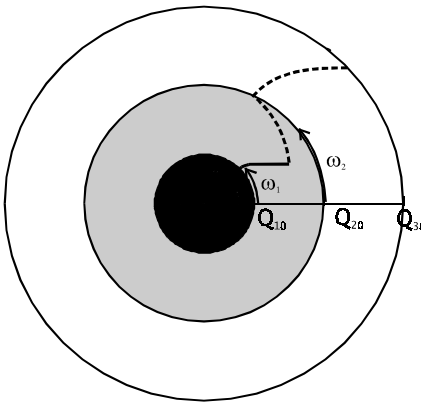
d) A lassú és a gyors közeg határán haladó és onnan a gyorsabb közeg irányába érintőlegesen leváló sugarak, melyek közeghatárhoz húzott evolvens frontot alkotnak.

e) A gyors közegben a kiindulási frontra merőlegesen induló sugarak, melyek a kiindulási fronttal párhuzamos frontszakaszt generálnak.



46. ábra : Koncentrikus inhomogén közeg, egyenes frontszakasz fejlődése $\omega_l < \omega_{gy}$ esetben

Kétféle stabil stacionárius frontalak alakulhat ki a gyors és lassú közegbeli sebességek értékeitől, és az akadály, közeghatár sugarától függően. Az állandósult frontalak eldöntéséhez bevezetjük a *minimális hurok* fogalmát. Minimális hurok olyan zárt görbe az akadály körül, melyen a körbefordulási idő minimális. A minimális hurkon haladó *vezetőpont* generálja a stacionárius frontalakot. Ilyen feltételek mellett a minimális hurok vagy a két közeg határa, ahol a *vezetőpont* a gyorsabb közeg terjedési sebességével halad körbe (46. ábra), vagy az akadály határa, ahol a vezetőpont a lassabb közeg terjedési sebességével halad körbe (48. ábra). Kezdetben mindkét vezetőpont létezik és generálják a hullámfront egy-egy részét a Q_{10}, illetve a Q_{20} pontból (47. ábra). Az adott irányba haladó *b*, *e* sugárcsalád kihal, ugyanúgy mint a homogén közegben, és csak a vezetőpontokhoz tartozó *a* illetve *c, d* sugarak maradhatnak meg. A két vezetőpont versenyez egymással, a versenyt az nyeri, melyiknek kevesebb időre van szüksége egy teljes kör megtételéhez (melynek körfrekvenciája nagyobb) így a másik pontot lehagyja. A két vezetőpont körfrekvenciái:

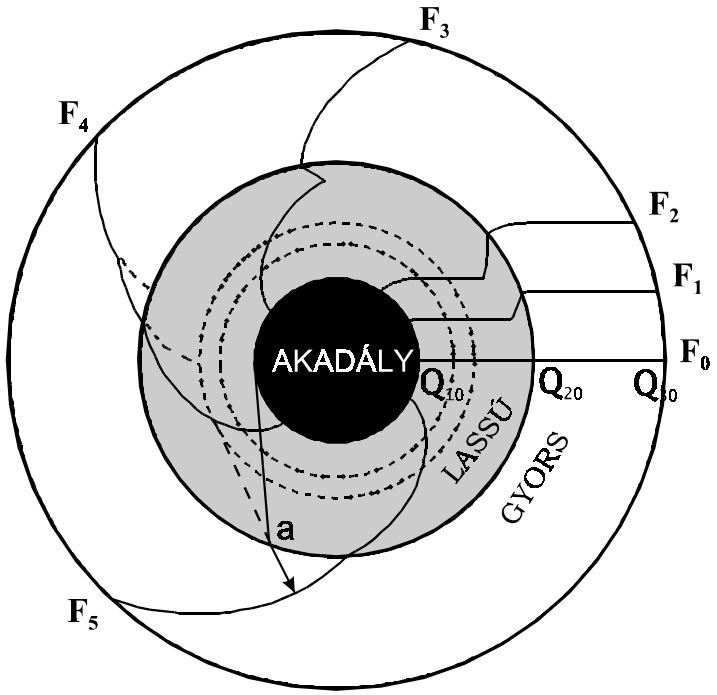


47. ábra : Vezetőpontok

$$\omega_{gy} = \frac{v_{gy}}{R} \qquad \omega_l = \frac{v_l}{R_0} \tag{3.5.3}$$

ahol R_0: az akadály sugara, R: a gyors és lassú közeg határának sugara, v_{gy}: a terjedési sebesség a gyors közegben, v_l: a terjedési sebesség a lassú közegben. A körfrekvenciák ismeretében pedig meghatározhatjuk a stacionárius frontalakot.

$\omega_l < \omega_{gy}$ esetben a minimális hurok a lassú és a gyors közeg határa (46. ábra). A közeghatáron haladó, majd arról a gyors közeg felé érintőlegesen, a lassú közeg felé pedig a teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak generálják a stacionárius frontalakot, mely a közeghatárhoz (R) húzott evolvensből illetve az $R_{c1}=Rv_l/v_{gy}$ sugarú kausztikához húzott inverzevolvensből áll. Ebben az esetben az R_{c1} sugarú kausztika kisebb az akadálynál.



48. ábra : Koncentrikus inhomogén közeg, egyenes frontszakasz fejlődése $\omega_l > \omega_{gy}$ esetben

$\omega_l > \omega_{gy}$ esetben a minimális hurok az akadály (48. ábra). A stacionárius frontalakot csak az akadályról érintőlegesen leváló sugarak generálják. Ezek az *a* típusú sugarak a közeghatáron megtörve a gyors közegben folytatják útjukat (48. ábrán *a*-val jelölt sugarak), és evolvenst generálnak. Így egy másik kausztika is létezik (a megtört *a* sugarak burkolója) R_{c2} sugárral. E sugarat kiszámolhatjuk a következőképp (49. ábra):

Az *a)* típusú sugár beesési szöge a közeghatárra:

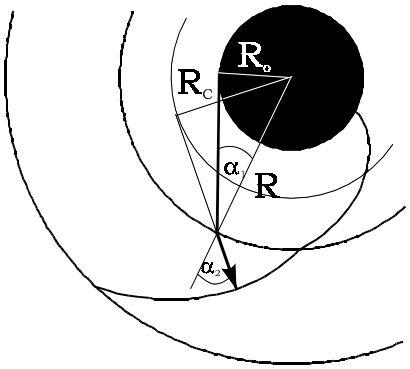
$$\sin\alpha_1 = \frac{R_0}{R} \qquad (3.5.4)$$

A megtört szög (49. ábra):

$$\sin\alpha_2 = \frac{R_{C2}}{R} \qquad (3.5.5)$$

A törési törvényből a két szög aránya:

$$\frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2} = \frac{v_l}{v_{gy}} \qquad (3.5.6)$$



49. ábra : Megtört sugarak alkotta kausztika számolása

Ezek alapján:

$$R_{c2} = R\sin\alpha_2 = R\sin\alpha_1 \frac{v_{gy}}{v_l} = R\frac{R_0}{R}\frac{v_{gy}}{v_l} = R_0\frac{v_{gy}}{v_l} \tag{3.5.7}$$

(R: közeghatár sugara, R_0: akadály sugara, α_1: beesési szög, α_2: megtört szög.) Érdekes megemlíteni, hogy a korábban említett R_{c1} sugarú kausztika most az akadálynál nagyobb lesz.

Mi történik $\omega_l = \omega_{gy}$ esetben? Ekkor a kiindulási állapotra nagyon érzékennyé válik a rendszer. Ha a kiindulási frontban a gyors közegben töréspont volt, akkor az nem marad meg, kisodródik. Amennyiben a kiindulási állapotban a lassú közegben egy töréspont volt, úgy ez megmarad, mivel az akadályhoz húzott evolvens és az R_{c1} sugarú kausztikához húzott inverzevolvens frontszakasz nem tudja egymást megelőzni. A gyors közegben pedig a gyors és lassú közeg határához húzott evolvens lesz a stacionárius frontalak.

Fontos megjegyeznem, hogy a két hullámkép nem folytonosan megy át egymásba. Nézzük meg ezt az átmenetet, ahogy ω_{gy} közelít ω_l-hez!

Az akadályról érintőlegesen leváló és a közeghatáron törést szenvedő sugarak által burkolt kausztika, R_{C2} sugara a közeghatárhoz tart:

$$R_{C2} = R_0\frac{v_{gy}}{v_l} = R\frac{\omega_{gy}}{\omega_l} \tag{3.5.8}$$

Ez azt jelenti, hogy a külső közegben a front evolvens alakjának átmenete folytonosan történik. A megtört sugarakhoz tartozó kausztika evolvense átalakul a közeghatárhoz tartozó evolvensbe.

A belső közegben ez már nem mondható el. Ha megnézzük a teljes visszaverődés határszögéhez tartozó kausztika sugarát (R_{C1}), akkor láthatjuk, hogy az akadály sugarához tart (R_o):

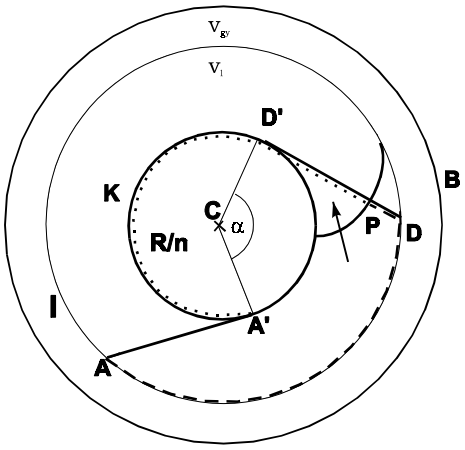
$$R_{C1} = R\frac{v_l}{v_{gy}} = R_0\frac{\omega_l}{\omega_{gy}} \tag{3.5.9}$$

Ám ennek ellenére sem folytonos az átmenet, mert bár ugyanahhoz a görbéhez tartozik mindkét frontalak, de az egyik evolvens, míg a másik inverzevolvens. Az akadály sugarához húzott evolvens és inverzevolvens nem tud folytonosan átalakulni egymásba.

A Kausztika szerepe

A két közeg határáról teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak burkolójaként adódó kausztika segítségével (45. ábra) belátható, hogy ezen sugarak által generált frontszakasz a kausztika inverzevolvense. Továbbá, mint látni fogjuk, a kausztika segítségével gyorsan eldönthető a minimális hurok helyzete.

Ezen állítások bizonyításához vegyünk a közeghatáron egy AD ívet. Az A illetve D pontokhoz húzzuk meg a teljes visszaverődés határszögével leváló sugarat, melynek kausztikán levő érintési pontja legyen A' ill. D' (50. ábra). Jelöljünk ki a DD' szakaszon egy P pontot. Az ADP terjedési idő (szaggatott vonal), szoros kapcsolatban van a PD'A' görbén vett terjedési idővel (pontozott vonal).



50. ábra : Kausztika felhasználása időátszámításra.

Fejtsük ki a terjedési időt az ADP görbe mentén (az AD íven v_{gy} sebességgel, a DP szakaszon v_l sebességgel):

$$\tau(ADP) = AD / v_{gy} + DP / v_1 \tag{3.5.1}$$

A két közeg közötti törésmutatót felhasználva: $n = \dfrac{v_{gy}}{v_l}$

$$\tau(ADP) = (AD / n + DP) / v_l \tag{3.5.2}$$

Az AD ív kifejezhető az A'D' ívvel, mivel azonos nagyságú központi szöghöz (α) tartoznak:

$$AD = \alpha R \quad \text{és} \quad A'D' = \alpha R / n \;\Rightarrow\; \frac{AD}{A'D'} = n \tag{3.5.3}$$

Így:

$$\tau(ADP) = (A'D' + DP) / v_l \tag{3.5.4}$$

Felhasználva, hogy A'D'= 2Rπ/n –D'A' ahol a D'A' ívet az óramutató járásával ellentétesen tesszük meg:

$$\tau(ADP) = (2R\pi / n - D'A' + DD' - PD') / v_l \tag{3.5.5}$$

Bevezetve:

$$L = 2\,R\pi/n + DD' \tag{3.5.6}$$

Megkapjuk (50. ábra), hogy

$$\tau(ADP) = (L - PD'A')/v_l = L/v_l - \tau(PD'A') \tag{3.5.7}$$

Eredményünk szerint az A pontból induló sugarak, melyek a közeghatárról teljes visszaverődés határszögével válhatnak le, megfeleltethetők az A' pontból induló sugaraknak, melyek a kausztikán haladnak az óramutató járásával egyezően, majd onnan érintőlegesen leválnak. Ez szemléletesen olyan, mintha a kausztikára az óramutató járásával megegyezően cérnát tekertünk volna fel, és azt a cérna állandó feszesen tartása mellett tekernénk le. Az így létrejött görbe (a front terjedési irányából) figyelve inverzevolvens.

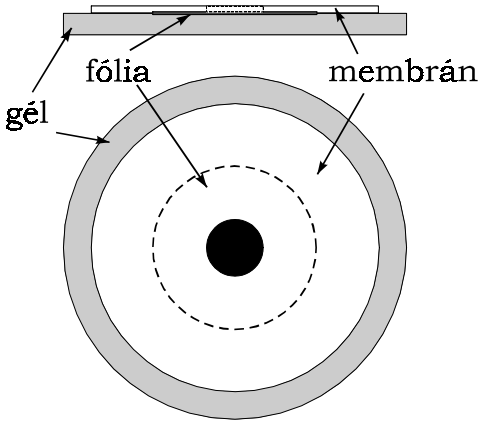
Most, hogy beláttuk, hogy a közeghatárról induló, teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak a kausztikához húzott inverzevolvens frontot generálnak, lássuk milyen további információt tudhatunk meg a kausztika segítségével.

Felhasználjuk a kausztikát, hogy a gyorsabb közegbeli terjedési időt a lassabb közegbeli úthosszra konvertáljuk. Mint korábban láttuk, az AD íven v_{gy} sebességgel haladó pont megfeleltethető az A'D' íven v_l sebességgel haladó pontnak. Így a terjedési időt az AD íven az A'D' úthosszra konvertáltuk. Ezek alapján a közeghatáron fekvő minimális hurok periódusidejének a kausztika felel meg. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a közeghatáron fekvő minimális hurok periódusideje megegyezik a kausztika kerületén a lassabb közeghez tartozó terjedési sebességgel haladó pont periódusidejével. Így a minimális hurok eldöntése két kör összevetésére egyszerűsödik. Amennyiben a kausztika kisebb, mint az akadály, ekkor a kausztikán v_l sebességgel mozgó pont periódusideje kisebb lesz, mint az akadály kerületén v_l sebességgel körbejáró ponté. A minimális hurok a közeghatár lesz. Ellentétes esetben a minimális hurok az akadály.

3.5.2 Kísérleti eredmények

Kísérleti elrendezés

A koncentrikus inhomogén elrendezést a következőképp valósítottuk meg: CFUR reaktorban a membrán és a tápoldatot tartalmazó gél közé 10 μm vastagságú polietilén fóliát helyeztünk. A fóliát és a membránt egymással koncentrikusan helyeztük el. Mint azt már korábban említettem, a fólia lelassítja a keletkezett termékek diffúzióját, így a fölötte haladó frontok sebessége lelassul.

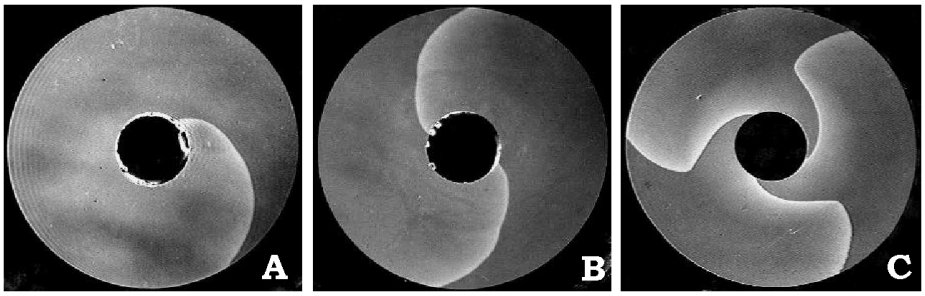


51. ábra : Koncentrikus elrendezésű inhomogén közeg kísérleti megvalósítása. Oldal- és felülnézeti kép.

Végeredményül reaktorunk két egymással koncentrikus gyűrűből állt. Egy belső gyűrűből (belső átmérő 10 mm, külső átmérő 24 mm), melyben a hullám terjedési sebessége lassabb, és egy külső gyűrűből (belső átmérő 24 mm, külső átmérő 40 mm), melyben a hullám terjedési sebessége gyorsabb volt. Ebben a reaktorban 1, 2 illetve 3 karú forgófrontokat indítottunk és vizsgáltuk a stacionárius frontalakokat 5-6 óra eltelte után.

Stacionárius frontalakok

A kísérletek során a forgófront karszámának növelésével a kép drasztikusan változott. Míg egy illetve két front esetén csak egy apró törés figyelhető meg a fronton (52. A, B ábra), háromkarú forgófront esetén ez a töréspont nagyon is szembetűnő (C. ábra). Az első két esetben a minimális hurok az akadály határán van, a harmadik esetben pedig a lassú és a gyors közeg határán. Felmerül a kérdés, hogy miért változik meg a minimális hurok helyzete a hullámfrontok számának növelésével.



52. ábra : Koncentrikus inhomogén közeg kísérleti eredmények
A: egykarú, **B:** kétkarú, **C:** háromkarú forgófront

A frontok számának növelése az intermedierek egyensúlyi koncentrációját a fólia felett sokkal jobban növeli mint egyéb területeken, mivel itt csak laterális diffúzió megengedett. Ezért a belső, lassú közegben a hullám terjedési sebessége lelassul. A minimális hurok helyzetét pedig az akadály sugara, a közeghatár sugara és a két közeg terjedési sebességének aránya szabja meg (3.5.3. egyenlet). Mivel esetünkben a reaktor geometriáját nem változtattuk, a sebességek arányának megváltozása okozza a minimális hurok változását. A 52. A, B ábrán látható kísérletek az $\omega_l > \omega_{gy}$ esetnek, a C. ábrán látható kísérlet pedig esetén az $\omega_l < \omega_{gy}$ esetnek felel meg. Látható, hogy a kísérleti eredmények az elméleti megfontolásokkal szépen egyeznek.

Az $\omega_l = \omega_{gy}$ esetet a kísérletek során csak tranziens állapotként sikerült megvalósítani.

Kvantitatív eredmények

Mint láthattuk, kapcsolat van a stacionárius frontalak és a terjedési sebesség között. Ez a kapcsolat azonban nem merül ki a minimális hurok által megszabott frontalakokban. Ennél többet is mondhatunk. Eddig a terjedési sebességből számoltuk a stacionárius frontalakot. A kapcsolat azonban lehetővé teszi, hogy a stacionárius front görbületéből határozzuk meg a terjedési sebességet.

Vegyünk először homogén közeget (53. ábra). Adott kiindulási frontból Δt idő elteltével a frontalakot két módszerrel adhatjuk meg:

A. A front minden pontjában meghúzva a $v\Delta\tau$ hosszú sugarakat, majd ezekre merőlegest állítva.

B. A frontot elforgatva $\omega\Delta\tau$ szöggel, ahol ω a vezetőpont szögsebessége.

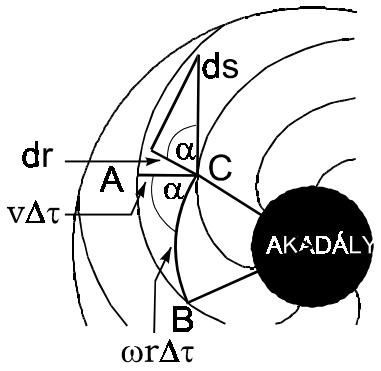
Δt-t infinitezimálisan kicsinek véve ABC derékszögű háromszögnek tekinthető. Így:

$$\frac{v\Delta\tau}{\omega r\Delta\tau} = \cos\alpha \qquad (3.5.1)$$

$$\omega r\cos\alpha = v \qquad (3.5.2)$$

ahol r az adott ponthoz húzott sugár, α pedig a front és a sugár által bezárt szög.

A frontot polárkoordinátákkal megadva $\varphi = \varphi(r)$, a frontra érintőlegesen infinitezimálisan kicsit elmozdulva (ds) (a 53. ábrán kinagyítva láthatjuk ezt az elmozdulást), megkaphatjuk az α szög koszinuszát:



53. ábra : Hullámfront terjedése homogén közegben

$$\cos\alpha = \frac{dr}{ds} \tag{3.5.3}$$

Az érintő irányú elmozdulást kifejezve sugár irányú és sugárra merőleges irányú komponensekkel:

$$ds^2 = (rd\varphi)^2 + dr^2 \tag{3.5.4}$$

E két utolsó egyenletet felhasználva kapjuk:

$$\cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2}} \tag{3.5.5}$$

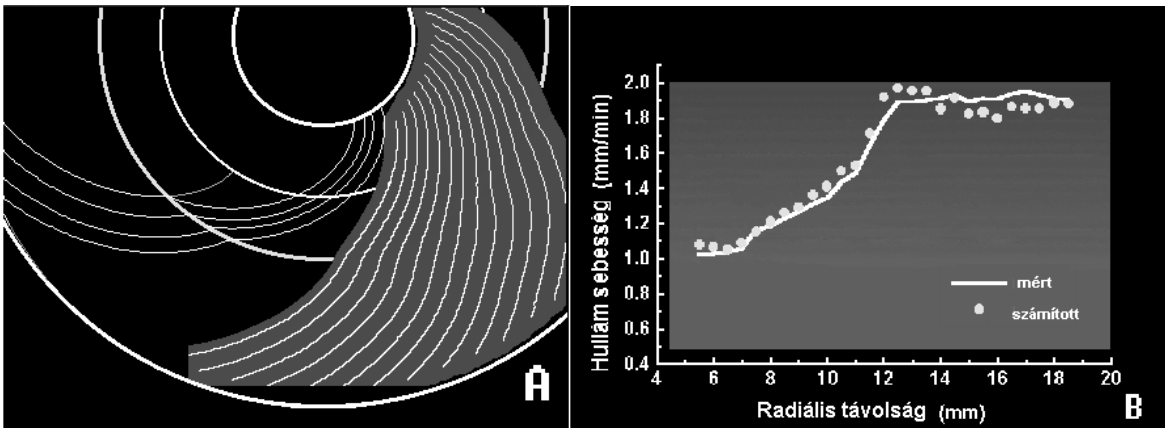
Koncentrikus elrendezés esetén a sebesség csak a sugár függvénye lehet *v=v(r)*. Így a fenti levezetés érvényes inhomogén közegre koncentrikus elrendezés esetén. A hullám terjedési sebessége a frontalakból a következőképp kapható:

$$v = \omega r \frac{1}{\sqrt{1 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2}} \tag{3.5.6}$$

ahol ω a front forgásának szögsebessége.

Ezek alapján a front görbületéből számíthatjuk a terjedési sebességet.

A front terjedési sebességét megmértük kettő illetve négykarú forgófront esetén egymás utáni frontokat véve (A. módszer), és sebességtérképet készítettünk.



54. ábra : Inhomogén koncentrikus közegben kétkarú forgófront hullámsebesség térképe.

A 54. ábrán látható a kétkarú forgófront hullámsebesség térképe, piros színnel a gyors, kék színnel a lassú terjedési sebességet színezve. Az *A)* ábrán a membrán egy felülnézeti részlete látható. A terjedési sebesség fölött vastag fehér vonallal a hullámfrontokat is megjelenítettük, melyeket felhasználva a mérést végeztük. Az ábrán továbbá feltüntettük vastag sárga vonallal a lassú és gyors közeg határát, vékony fehér vonallal az elméletből kapott hullámfrontokat, a megtört sugarakhoz tartozó kausztikát és az egyik frontnál vékony narancssárga

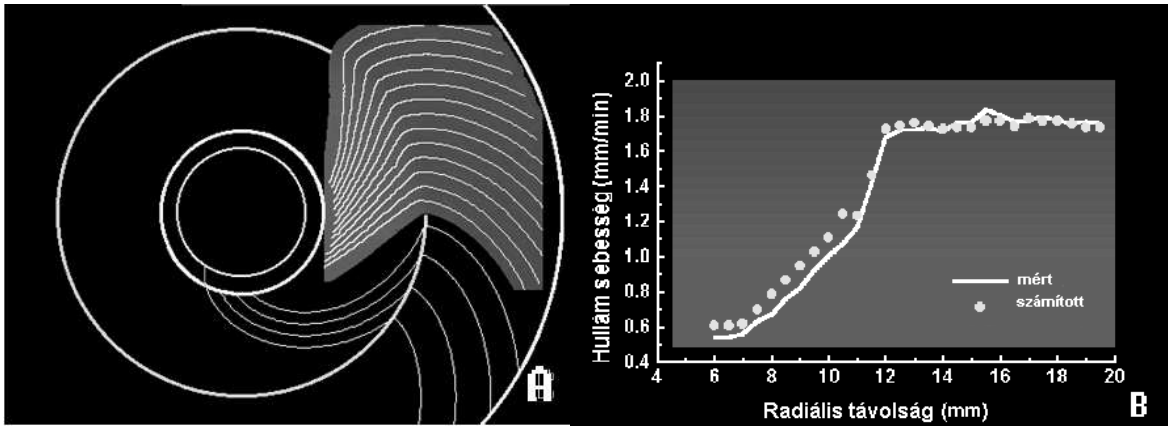
vonallal meghosszabbítottuk a frontot, egészen a kausztikáig (a valóságban ez a meghosszabbított frontszakasz sohasem látszik). A kausztika sugara

$$R_{c2} = R_0 \frac{v_{gy}}{v_l} = 9 \text{ mm}$$

ahol R_0 =5 mm, $v_{gy} \cong$ 1,8 mm/min, $v_l \cong$1,0 mm/min a 54. *B)* ábráról leolvasva.

A *B)* ábrán a terjedési sebesség látható a sugár függvényében. Folytonos fehér vonallal a mért értékek, sárga pontokkal a 3.5.6. egyenletből számított értékek. Ezen az ábrán látható az is, hogy az A) ábrán mely színnek milyen sebesség felel meg.

Négykarú forgófront hullámsebesség térképe a 55. ábrán látható. Itt is az előző ábrának



55. ábra : Inhomogén koncentrikus közegben négykarú forgófront hullámsebesség térképe.

megfelelően láthatók a hullámfrontok, sebességek, azzal a különbséggel, hogy az *A)* ábrán a teljes visszaverődés határszögéhez húzott kausztika látható illetve az ehhez meghosszabbított hullámfront narancssárga színnel (ami a valóságban szintén nem látszik, hiszen az akadályon belül helyezkedik el). A kausztika sugara

$$R_{c1}=R_{hat}v_l/v_{gy}= \text{ 4 mm}$$

ahol R_{hat}=12 mm, $v_l \cong$ 0,6 mm/min, $v_{gy} \cong$ 1,8 mm/min a 55. *B)* ábráról leolvasva.

Ahogy mindkét ábrán látható volt, az elméleti és kísérleti eredmények jól egyeznek, habár kis eltérések a frontalakban tapasztalhatók. Ennek oka főleg abban keresendő, hogy míg elméletileg a sebességet sugárirányban lépcsőfüggvényként tételeztünk fel, a kísérleti megvalósításban ezt csak folytonos függvény szerint tudtuk közelíteni (54-55. *B)* ábra). A sebesség folytonos változása a köztitermékek fólia feletti radiális diffúziójából fakad. A diffúzió miatt ezen koncentráció nem hirtelen vált nullára, hanem fokozatosan éri el a nulla szintet. Vagyis a radiális irányban mért folytonos sebességprofil az ugyancsak radiális irányú folytonos koncentrációprofil következménye. Mivel azonban e függvény csak a sugártól függ, a középponti szögtől nem, ezért kaptunk a front haladásából mért és a frontalakból számolt sebességekre olyan szépen egyező értékeket (54-55. *B)* ábra).

3.6 Inhomogén közeg, aszimmetrikus elrendezés

3.6.1 Elmélet

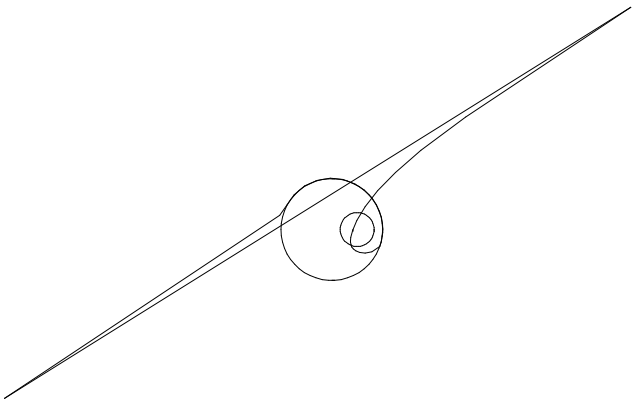
Excentrikus elhelyezés esetén az aszimptotikus hullámalak nemcsak a szögsebességek arányától, de a teljes visszaverődés határszöge által meghatározott kausztika (C) és az akadály relatív helyzetétől is függni fog. Ezek alapján három fajta esetről beszélhetünk: gyenge, közepes és erős aszimmetriáról [78]. (A későbbiekben kausztika (C) alatt a teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak által meghatározott R_{C1} sugarú kört értem. A korábban R_{C2} sugarú kausztika most nem kör alakú lesz, erre később kitérek.)

Gyenge aszimmetria

Az elrendezést gyengén aszimmetrikusnak nevezzük, abban az esetben, ha az akadály a kausztikában helyezkedik el, vagy ha a kausztika az akadályban. Ebben az esetben a rendszer viselkedése a szimmetrikus esettel egyezik meg. A stacionárius frontalakot a vezetőpontok versenye határozza meg.

Amennyiben a kausztika az akadályon belül helyezkedik el, a minimális hurok a közeghatár lesz. A stacionárius frontalakok a 46, 48 ábráknak megfelelően alakulnak, azzal a különbséggel, hogy az akadály most nem pontosan középen helyezkedik el.

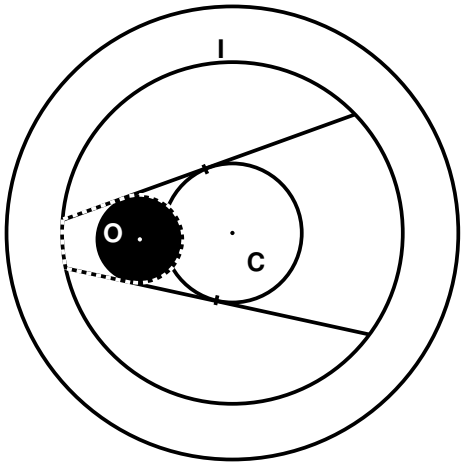
Ha az akadály a kausztikán belül helyezkedik el, a minimális hurok az akadály lesz. A stacionárius frontalak az akadályról érintőlegesen leváló és a közeghatáron megtört sugarakra merőleges frontból fog állni. Érdekes megfigyelni, hogy a megtört sugarak kausztikája most nem kör lesz. (Ez természetesen a közepesen és erősen aszimmetrikus esetben is igaz.) Ennek oka, hogy az excentrikus elrendezés miatt az akadályról érintőlegesen levált sugarak beesési szöge a közeghatáron minden irányban más és más lesz, így a megtört szög sem lesz konstans.



56. ábra: Megtört sugarak alkotta kausztika
Külső kör: közeghatár, belső kör: akadály.

Közepes aszimmetria

Amennyiben a kausztika (C) és az akadály (O) metszi egymást, az elrendezést közepesen aszimmetrikusnak nevezzük. A szimmetrikus esettel ellentétben most nincs abszolút nyerő vezetőpont. A leelőzött vezetőpont újból és újból megjelenik minden körben és „zárványt" épít.



57. ábra : Kevert minimális hurok

További eltérés a szimmetrikus esettől, hogy egy harmadik fajta, kevert minimális hurok is létrejöhet. Korábban a minimális hurok csak az akadály, vagy a közeghatár lehetett. Most azonban az aszimmetria miatt előfordulhat, hogy a minimális hurok egy része az akadályon, egy másik része pedig a közeghatáron fekszik. Az akadály és közeghatár egy-egy részének összekapcsolása csak a lassú közegen keresztül valósulhat meg. Ha a minimális huroknak van a lassú közeg belsejében haladó része, ez csak a közös érintőkön haladhat a sugarak korábban említett lehetséges csatlakozásai miatt (3.5.1. fejezet). Ekkor teljesíti ugyanis az akadályról való érintőleges leválás és a közeghatárra teljes visszaverődés határszögével történő megérkezés kritériumát. A kevert minimális hurok tehát az akadály határán fekvő, másrészt a közeghatáron fekvő görbéből, valamint az akadály és kausztika közös érintőinek egy-egy szakaszából áll (57. ábra).

A korábbiakkal egyezően most is a vezetőpontok alapján határozzuk meg az aszimptotikus hullámalakot, míg kiindulási egyenes fronttal párhuzamos frontszakaszokat generáló sugarak kihalnak.

Vezessük be a Z_O, Z_I zónákat attól függően, hogy a frontot ebben a zónában az akadályról (O), vagy a közeghatárról (I) induló sugarak határozzák meg. Ezeket a zónákat felosztjuk további két részre (S és F) attól függően, hogy a lassú (S) vagy a gyors (F) közegben vannak (65-67. ábrák). E négy rész (S_O, F_O, S_I, F_I) határát meghatározva megadható az aszimptotikus frontalak. Ezen határokon a frontnak töréspontja van, és ez a töréspont a front mozgása során a határon marad. A töréspontok pályája adja meg a határokat. Ahhoz, hogy a határokat meghatározzuk, vizsgáljuk meg, hogy általános esetben hogyan mozoghat a töréspont.

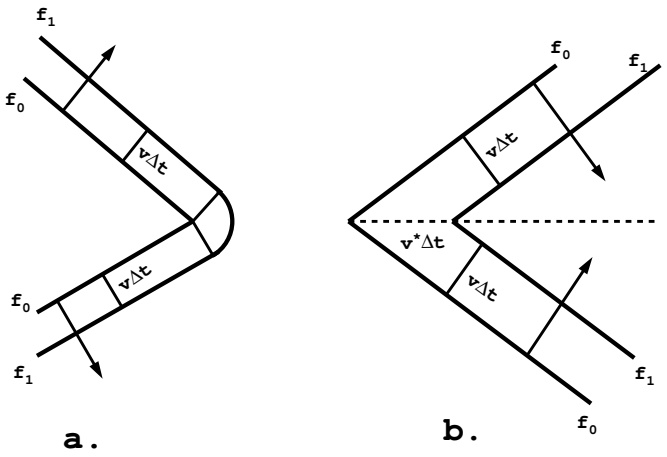
Töréspont dinamika

A töréspont mozgását lokálisan a frontok törésponthoz közeli részei határozzák meg. A töréspont környezetében a két frontszakaszt egyenes szakasszal közelíthetjük. A töréspont mozgása csak a két frontszakasz szögétől függ, görbületétől nem.

Homogén közeg

Két esetet kell megkülönböztetnünk homogén közegben a front mögötti rész konvexitásának függvényében.

Amennyiben a front mögötti rész konvex, úgy a töréspont megszűnik és a két frontszakaszt körív köti össze, mely mindkét frontszakaszba belesimul.

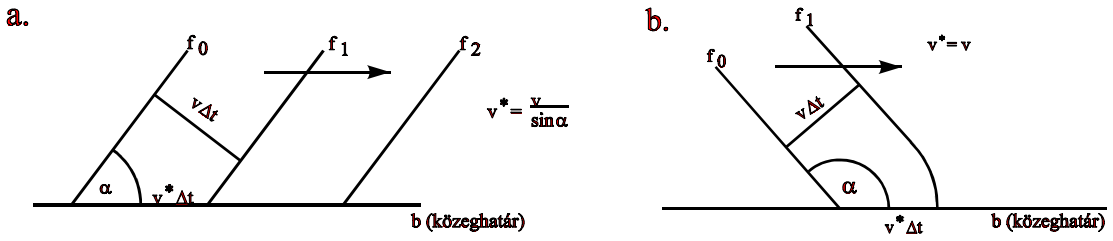


58. ábra : Töréspont mozgása

Konkáv esetben a két egyenes frontszakasz az új töréspontot épp megegyező idő alatt éri el, ezért a töréspont fennmarad és a szögfelező mentén mozog.

Heterogén közeg

Vizsgáljuk meg hogyan mozog egy félegyenes front azon pontja, amely kezdetben két homogén közeg határán fekszik.



59. ábra : Virtuális sebesség közeghatáron.
A) Hegyes szög B) Tompa szög esetén

A pont mozgása ilyenkor a frontszakasz úgynevezett virtuális sebességétől függ. Vegyünk egy frontszakaszt amely α szöget zár be a közeghatárral (59. ábra).

A *virtuális sebesség* a front mozgási sebessége az adott közeghatáron:

$$v^* = \begin{cases} v/\sin(\alpha) & \text{ha} \quad 0 < \alpha \le \pi/2 \\ v & \quad\quad\; \pi/2 < \alpha \le \pi \end{cases} \tag{3.6.1}$$

Ezek után vegyünk egy frontot, melynek töréspontja épp a közeghatáron fekszik. Legyen α_1 és α_2 a két frontszakasz közeghatárral bezárt szöge. Ezek a szögek megegyeznek a fronthoz tartozó sugarak közeghatárra eső beesési szögével (merőleges szárú szögek).

A fentiek alapján a töréspont

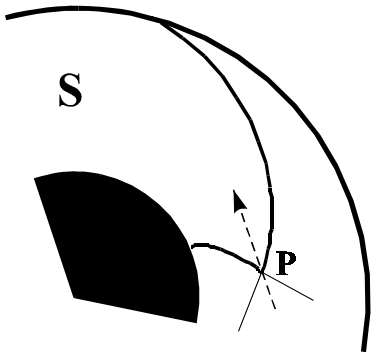
- a közeghatáron marad, ha a frontszakaszokhoz tartozó virtuális sebesség megegyezik:

$$v_1 / \sin\alpha_1 = v_2 / \sin\alpha_2 \tag{3.6.2}$$

- vagy a kisebb virtuális sebességgel mozgó frontszakasz közegébe behatol.

Ekkor a nagyobb virtuális sebességgel mozgó frontszakasz, a közeghatáron a Snellius-Descartes törvény alapján megtörve folytatja útját a másik közegben. Így létrejön egy újabb töréspont a behatolt front, és az eredetileg kisebb virtuális sebességű front között. Ez a töréspont homogén közegben van, így (mint az előző fejezetben említettem) a töréspontbeli szögfelező mentén mozog. A virtuális sebességek és a frontszakaszok határral bezárt szögeinek függvényében különböző szituációk fordulhatnak elő, melyeket nem tárgyalok.

Térjünk vissza aszimmetrikus elrendezésű szakaszosan folytonos, inhomogén közeghez, és vizsgáljuk a töréspont mozgását. Vegyünk egy tetszőleges P töréspontot a lassú S közegben. Tegyük fel, hogy a frontok az óramutató járásával ellentétesen forognak. Mivel az S közeg S_O és S_I részre bontható, a töréspont egy (akadályhoz tartozó) evolvens és egy (kausztikához tartozó) inverzevolvens metszéspontjában lesz. A P töréspont egyértelműen meghatározza az evolvens és az inverzevolvens helyzetét. A töréspont az evolvenshez illetve az inverzevolvenshez húzott érintők szögfelezőjének irányában mozog (60. ábra.).

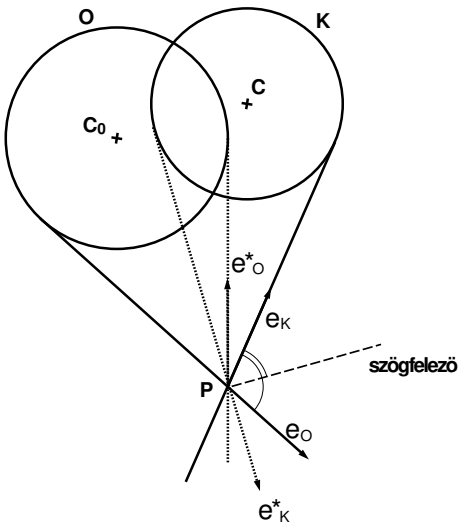


60. ábra : Evolvens és inverzevolvens töréspontjának haladási iránya

Húzzuk meg ebben az adott P pontban az akadályhoz (e_o, e_o^*) és a kausztikához (e_k, e_k^*) húzott érintő irányú egységvektorokat a 61. ábrán látható módon. Mivel a kausztikához inverzevolvens, az akadályhoz evolvens frontszakasz tartozik, a töréspont az e_o és e_k egységvektorok szögfelezője mentén mozog.

Ezek alapján az S közeg minden pontjában megszerkeszthetjük a töréspont mozgási irányát, amiből megkapjuk a töréspont iránymezőjét. A töréspont iránymezője egy fázissík lesz, melynek trajektóriái a töréspont lehetséges mozgását adják meg.

- A töréspont az akadályhoz közeledni fog ha az e_o^* vektor szögfelezővel bezárt szöge kisebb, mint az e_k vektoré.
- A töréspont a kausztikához fog közeledni, ha az e_o vektor szögfelezővel bezárt szöge nagyobb, mint az e_k^* vektoré.

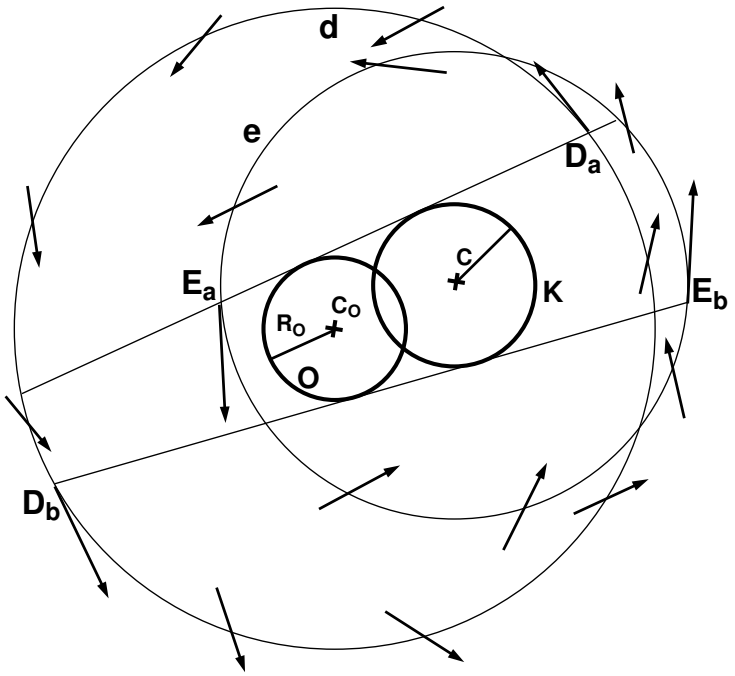


61. ábra : Szögfelezők szerkesztése óramutató járásával ellentétesen forgó frontok esetén

A 61. ábrán látható esetben e_k e_o^* „előtt" van, így az akadálytól távolodni fog a töréspont, míg e_k^* előbb van mint e_o (pozitív irányból nézzük), így a kausztikához közeledni fog a töréspont.

Szemléletesen, a töréspontból vizsgálva azt mondhatjuk, hogy amennyiben az akadály hátsó része a kausztika mögött kilóg, úgy a töréspont a kausztikához közeledni fog. Az akadályhoz pedig abban az esetben fog közeledni a töréspont, ha az akadály „eleje" a töréspontból a kausztika előtt látható.

Ezek alapján az akadály és a kausztika körüli koncentrikus körök pontjaiban könnyen meghatározhatjuk a töréspont mozgását (62. ábra). Látható, hogy az akadály és kausztika közös érintői a köröket két részre választják. Az egyik íven (E_aE_b, D_aD_b) a töréspontok befelé, míg a másik íven (E_bE_a, D_bD_a) kifelé haladnak.



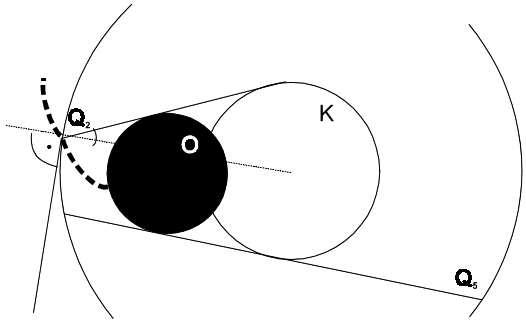
62. ábra : A töréspont mozgási iránya akadály illetve kausztika középpontú körökön.

Zárványok keletkezése

Tekintsünk továbbra is az óramutató járásával ellentétes irányban forgó frontokat:

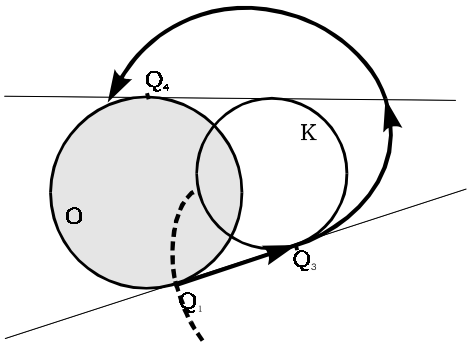
- Vizsgáljuk a 63. ábrán látható esetet.

  Amennyiben az akadályhoz húzott evolvens eléri az Q_2 pontot, úgy ebben a pontban megszületik egy új töréspont. Itt ugyanis az akadály által generált front és a közeghatár által generált front virtuális sebessége éppen megegyezik. A Q_2 ponttól kezdődően egy vezetőpont fut végig a közeghatáron egyre növekvő saját zónát építve fel. Ennek a zónának és az akadály generálta zónának határán egy töréspont lesz, mely a Q_2 pontból indul és a lassú közeg belsejében halad. A 62. ábrához kapcsolódó gondolatmenetből következően a töréspont az Q_5 pont után hagyja el a lassabb közeget.



63. ábra : Töréspont megszületése a közeghatáron

- Vizsgáljuk ezután a 64. ábrán látható esetet. Amennyiben a Q_1 ponthoz érő front inverzevolvens, úgy ebben a pontban megszületik egy új töréspont. (A Q_1Q_3 szakasz felett elhelyezkedő részbe és a kausztikán belülre mindenképpen a Q_1 pontból jutnak el a sugarak, mint a 37. ábrán.) Ezek után a töréspont a közös érintő mentén halad egészen a Q_3 pontig. Az érintő két kör közötti szakaszán (Q_1Q_3) a korábban említett e_k és e_o sugár egybeesik, így erről a töréspont nem tud letérni. A Q_1Q_3 szakasz az akadály és a kausztika által generált frontszakasz zónáinak határvonala. Ezen a szakaszon a két frontszakasz érintkezési pontjában nincs szögkülönbség (a két front normálisa egybeesik), így ott igazi „töréspont" nincs. A Q_3 pont után a töréspont az akadálytól továbbra is távolodva eléri a másik közös érintő egyenesét, amely után az akadályhoz folyamatosan közeledik, míg végül a Q_4 pont után beleütközve elhal.



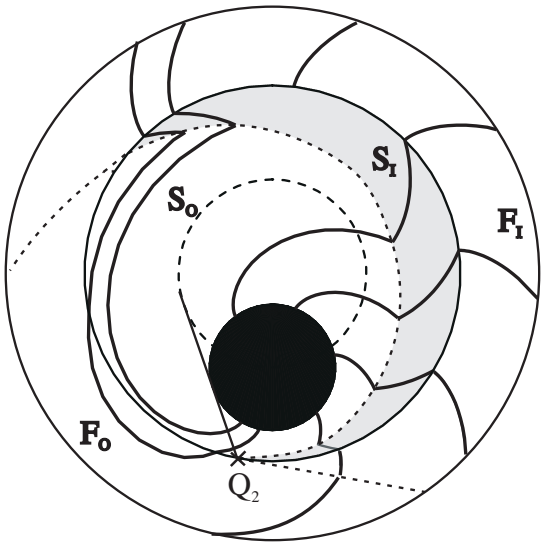
64. ábra : Töréspont megszületése az akadályon

Ezek alapján a töréspont mozgási törvényeit felhasználva közepesen aszimmetrikus esetben is megadhatjuk az aszimptotikus hullámalakokat.

Közepesen aszimmetrikus esetek csoportosítása

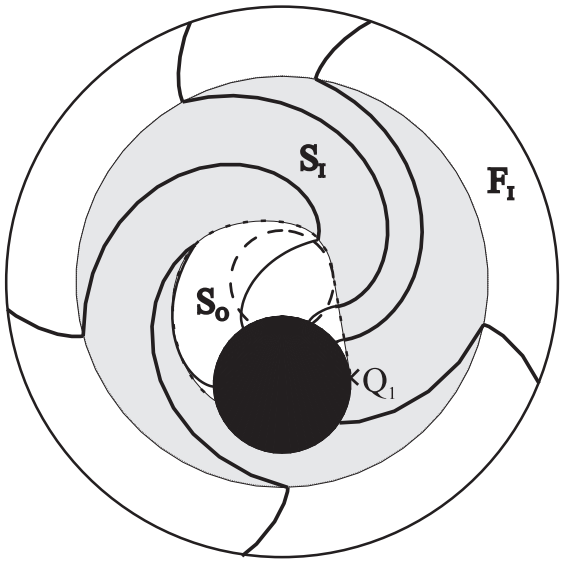
A minimális hurok alapján az aszimptotikus hullámkép a következő három csoportba eshet:

- Minimális hurok az akadály (65. ábra). S_O körülveszi az akadályt, itt a frontok az akadály evolvensei. A vezetőpont az akadály körül forogva generálja az S_O és az F_O zónát, de megjelenik egy másik vezetőpont is a közeghatáron a Q_2 pontban (ahol a kausztika és akadály közös érintője metszi a közeghatárt), amely azonban később elhal. Ez a második vezetőpont inverzevolvenst generál a lassú közegben (S_I) és a közeghatárhoz húzott evolvenst a gyors közegben (F_I). A gyors közegben tehát a második vezetőpont által generált F_I és az akadályról érintőlegesen leváló, a közeghatáron megtört sugarak által generált F_O zóna található. A lassú közegben az akadályon körbeforgó vezetőpont generálja az S_O zónát, amelybe belenyúlik a közeghatárról teljes visszaverődés határszögével leváló sugarak által generált S_I zóna.



65. ábra : Minimális hurok az akadály

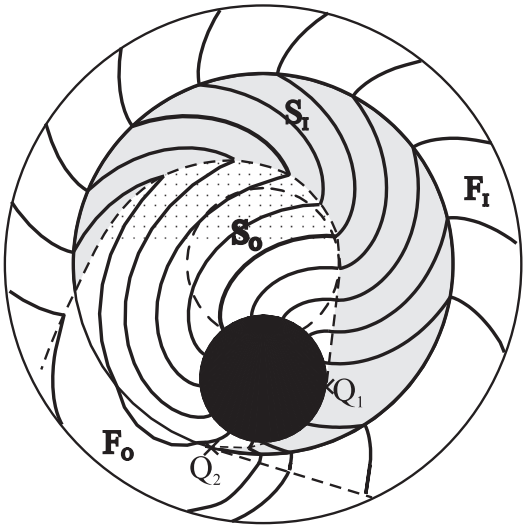
- Minimális hurok a közeghatár (66. ábra). A vezetőpont a közeghatáron forog körbe, így a külső közegben a hullámfrontok a közeghatár (I) evolvensei lesznek ($F=F_I$, $F_O=\varnothing$). A belső közegben a frontok a kausztikához húzott inverzevolvensek lesznek, de lesz egy zóna (S_O) ahol a frontok az akadály evolvensei. Az S_O zóna a Q_1 pontban kezdődik (amely a kausztika és az akadály közös érintőjén fekszik), mivel ebben a pontban jelenik meg az új



66. ábra : Minimális hurok a közeghatár

töréspont, amint az feljebb láttuk. Az S_O zóna csak részlegesen veszi körül az akadályt.

- Kevert minimális hurok (67. ábra). A vezető pontok sem az akadályon, sem a közeghatáron nem képesek megtenni egy teljes kört, mivel a másik vezetőpont eléjük gyújt az útjuk során. A vezetőpontok a Q_1 illetve Q_2 pontokban születnek. (Az első esettől annyiban tér el, hogy most az akadályt nem veszi teljesen körbe az S_O zóna.)



67. ábra : Minimális hurok kevert

Erős aszimmetria

Az elrendezést erősen aszimmetrikusnak nevezzük, ha a kausztika (C) teljes egészében az akadályon kívül esik. Ebben az esetben a hullámalakok még komplikáltabbak lehetnek.
Itt csak annyit említenék, hogy a kausztika és akadály közötti érintők az előző esetekben is fontosak voltak a hullámkép meghatározásában, ebben az esetben összesen négy darab érintőt húzhatunk az akadály és a kausztika közé, mivel két belső érintő is lehetséges.
Ennek tanulmányozása azonban jövőbeli kutatás témáját képezi.

3.6.2 Kísérleti elrendezés

Oldatok

Az oldatokhoz felhasznált vegyületek és tisztaságuk a 3.1.3. fejezetben látható. Négy különböző oldatot használtunk, kétféle oldatot a lassú közegben (S1, S2) és kétféle oldatot a gyors közegben (F1, F2). Először a törzsoldatot készítettük el a következő módon:

0,5 dm^3 lezárható lombikban

4,16 g (0,04 mol) malonsavat,

6,04 g (0,04 mol) nátrium-bromátot és

3,04 g (0,05 mol) nátrium-bromidot

110 ml desztillált vízben feloldottunk,

majd 20 ml 5 M-os kénsavat adunk az oldathoz. A keletkező bróm jellemző sárgásbarna színének eltűnése után a következő módon készítettük a kísérletek során használt oldatokat.

F1: 15 ml törzsoldatot 2 ml desztillált vízzel higítottunk.

F2: 14 ml törzsoldatot 3 ml desztillált vízzel higítottunk.

S1: 8 g ammónium-szulfátot 30 ml vízben hígítva 65 ml törzsoldathoz adtunk.

S2: 20 ml S1 oldathoz további 1,4 g ammónium-szulfátot adtunk.

Az oldatok lassan öregedtek, így a hullámsebességek egy nap eltelte után 4-5%-ot csökkentek. Mivel a kísérletek egy óránál kevesebb ideig tartottak, ez a hatás elhanyagolható volt egy kísérlet alatt. Az oldatok öregedését a brómozott vegyületek lebomlása, illetve a savas bróm és a malonsav lassú reakciója okozta.

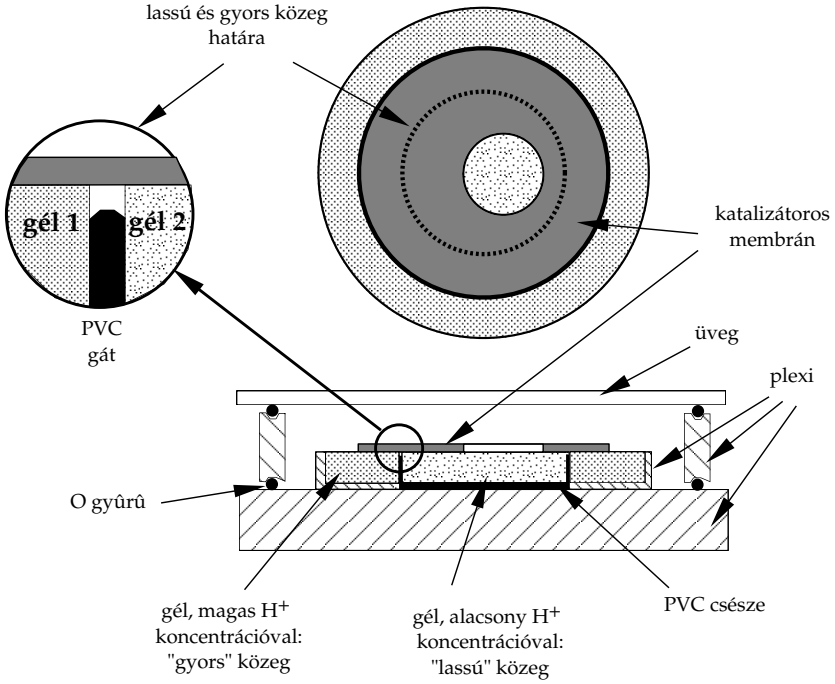
A katalizátorral festett membránok és a gél lapok előállítását a 3.1.4, 3.1.5. fejezetekben tárgyaltam.

Reaktor

Kétdimenziós, szakaszosan homogén, acentrikus elrendezésű reaktort a korábban használt fólia technikával nem sikerült megvalósítani. Bár a fólia fölött a frontok sebessége lassabb volt, a laterális diffúzió miatt a gyors és a lassú közeg közötti átmenet nem volt elég éles (54, 55. ábrák). További hátrányai is voltak ennek a technikának:

- az állandósult állapot beállásáig órákat kellett várni,
- nem tudtuk finoman és széles határok között szabályozni a belső közegben a hullám terjedés sebességét.

Az éles határ megvalósításához és a hátrányok kiküszöbölésére új típusú reaktort terveztünk.



68. ábra : A reaktor keresztmetszeti képe.

Az új reaktorban az akadályt továbbra is a membránon vágott lyuk valósította meg. A lassú és a gyors közeget viszont itt különböző koncentrációjú oldatok adják. Ezeket az oldatokat 4 mm vastag gélekben itatjuk fel. A két különböző gélt egymástól 0,3 mm széles PVC gát választja el. A katalitikus membrán a gélekre fekszik és a gát fölött hidat képez. A két gél csak a membránon keresztül érintkezik egymással, ezért a koncentrációugrás éles. A vékony membrán híd csak igen kis transzportot tesz lehetővé, ezért a két gélben a koncentráció különbség hosszú ideig fennmarad. A gélek több napra elegendő mennyiségű oldatot tárolnak. A kísérletek előtt és után a géleket a megfelelő koncentrációjú oldatban tároltuk. Több hét után a géleket elkezdte lebontani a savas oldat, ekkor a géleket lecseréltük. (A gél keresztkötéseket adó biszakrilamid C–N kötését bontja a kis koncentrációban jelenlevő hipobrómossav.)

A belső gél korongot (lassú közeg) és a külső gél gyűrűt (gyors közeg) a reaktorban egymással koncentrikusan helyeztük el, majd ennek tetejére fektettük a katalizátorral festett membránt. A membránon az akadály aszimmetrikusan helyezkedett el (a lassú és a gyors közegek határát jelentő körhöz és a membrán széléhez képest is, 68. ábra). A reaktor zárt, így a párolgásból adódó hatásokat kiküszöböltük. Az állandó hőmérséklet fenntartásához a reaktor 25 °C-on termosztált fémlapon állt.

Az új reaktor előnyei:

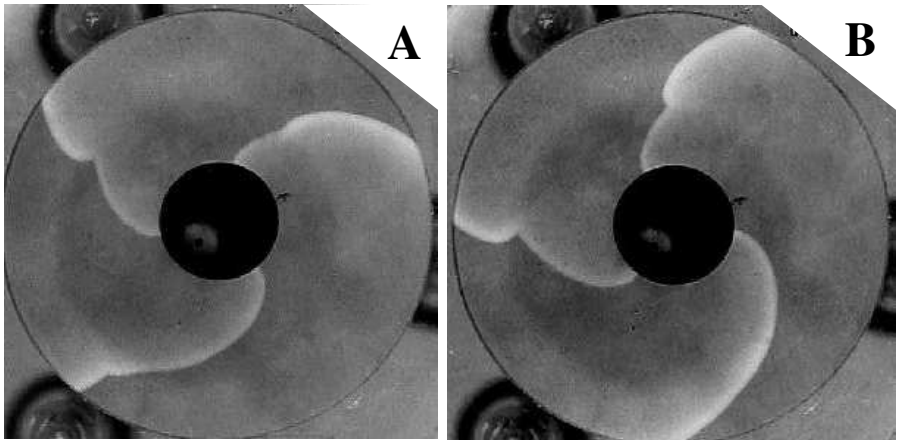
- A koncentráció változása vékony helyre korlátozódik, ezért az ugrásfüggvény jobb közelítése valósul meg.
- A stacionárius állapot néhány perc alatt beáll.
- A hullámok sebességét folytonosan és egymástól függetlenül szabhatjuk meg a két közegben.
- A gélekben a reagens-koncentrációk változtatása könnyű.

A membránon a 3.1.6. fejezetben leírtak alapján kémiai forgófrontokat hoztunk létre.

A kísérletek videóra rögzítését a reaktor lezárása után 20 perc elteltével kezdtük. A létrejött állandósult állapot észrevehető változás nélkül több órán át fennmaradt.

3.6.3 Kísérleti eredmények

Az elméletileg megjósolt, 65-67. ábrákon látható közepesen aszimmetrikus eset kísérleti megvalósítását láthatjuk a 69-70. ábrákon [79].

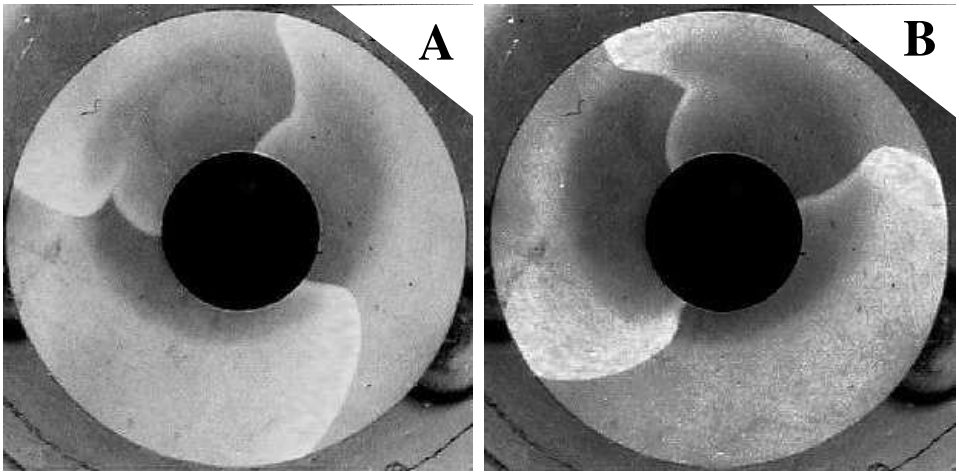


69. ábra : Kémiai hullámok közepesen aszimmetrikus elrendezésben. Minimális hurok az akadály. Az A és B ábra egymás után 70 másodperccel később készült felvétel.

A 69. ábrán a minimális hurok az akadály. Az ábrán jól látható, hogy az akadály körül csak evolvens forog körbe. A koncentrikus esettel ellentétben itt megjelenik a közeghatárhoz tartozó inverzevolvens is. Bár ez csak rövid görbe, az éles töréspont a létezését jól kiemeli, mivel itt találkozik az inverzevolvens és az akadályhoz húzott evolvens. Ez a hatás az elméleti 65. ábrán is megfigyelhető, amint a megjelenő második vezetőpont a lassú közegbe ideiglenesen behatol. Ez a második vezetőpont azonban mozgása során nem alkot zárt görbét, hanem periodikusan megjelenik és eltűnik. A vezérpont eltűnése után az akadályról érintőlegesen levált sugarak a közeghatáron megtörve evolvenst generálnak. A kísérleti

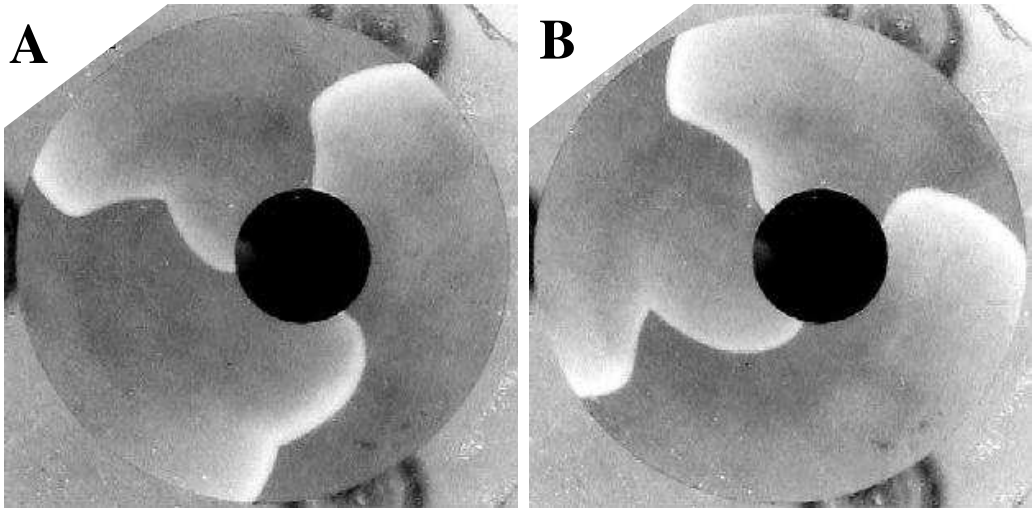
ábrákon enyhén megkülönböztethető a lassabb közeg, amely sötétebb színben látszik. Ennek oka a két közeg savasságbeli különbsége és a képek kontrasztjának növelése.

A 71. ábrán a minimális hurok a közeghatár. A külső gyors közegben a közeghatárhoz húzott evolvensek a hullámfrontok. A belső lassú közegben a frontok nagyrészt a közeghatárhoz húzott evolvensekből állnak, de az éles töréspont mutatja, hogy az akadályhoz húzott evolvens is néhol része a frontnak. A 66. ábrán látható az eset elméleti leírása. A közeghatáron haladó vezetőpont zárt pályán halad, míg az akadályon periodikusan megjelenik és eltűnik a második vezetőpont.



71. ábra : Kémiai hullámok közepesen aszimmetrikus elrendezésben. Minimális hurok a közeghatár. Az A és B ábra két egymás utáni állapot. A két kép közt 70 másodperc telt el.

Végezetül a 70. ábrán látható a kevert minimális hurok kísérleti megvalósítása. Észrevehető, hogy ekkor sem a közeghatáron, sem az akadályon nem halad zárt görbén a vezetőpont. A 70. *A* ábra alsó hullámfrontjánál csak a határon haladó, míg a *B* ábra jobb oldali hullámfrontjánál csak a közeghatáron haladó vezetőpont létezik. Ez az elméletileg jósolt 67. ábrán is látható.



70. ábra : Kémiai hullámok közepesen aszimmetrikus elrendezésben. Kevert minimális hurok. Az A és B ábra egymás után 131 másodperccel később készült felvétel

A kvalitatív eredmények alátámasztására kísérletileg megvalósított közepesen aszimmetrikus esetekhez tartozó adatokat, számított sebességeket, a lehetséges minimális hurokra számított körbefordulási időtartamokat az 4. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban látható, hogy mindhárom esetre teljesül a közepes aszimmetria (*a* az akadály és a kausztika középpontjának távolsága azaz az aszimmetria):

$$|R_C - R_O| < a < R_C + R_O$$

	69. ábra	**71. ábra**	**70. ábra**
Belső oldat	S1	S2	S2
Külső oldat	F1	F1	F2
Oldat kora (nap)	2	7	14
v_s (mm/perc)	2,50±0,01	2,05±0,02	1,28±0,02
v_f (mm/perc)	5,19±0,01	4,50±0,01	3,06±0,01
a (mm)	3,40±0,05	3,05±0,05	4,55±0,05
R_0 (mm)	4,00±0,05	5,00±0,05	4,00±0,05
R_I (mm)	9,75±0,05	9,75±0,05	9,75±0,05
R_C (mm)	4,68	4,44	4,07
τ_0 (perc)	10,0	15,3	19,6
τ_I (perc)	11,8	13,6	20,0
τ_M (perc)	11,0	15,3	19,3

4. táblázat : Kísérleti körülmények és a potenciális minimális hurkok periódusideje

v_s, v_f : hullám terjedési sebesség a lassú, illetve gyors közegben.
a: aszimmetria; a kausztika és akadály középpontjának távolsága.
R_O, R_I, R_C: akadály, közeghatár, kausztika sugara.
τ_0, τ_I, τ_M,: akadályra, közeghatárra, kausztikára számolt virtuális körülfordulási idő.

A lehetséges minimális hurkon történő körbefordulási időkből pedig látszik, hogy mely elméletileg tárgyalt esetbe tartozik az adott kísérlet. Példának okáért a 69. ábrához tartozó három lehetséges minimális hurok közül az akadályhoz tartozó idő a legrövidebb, mint ahogy az a kísérletek során megvalósul. Míg az akadályhoz és a közeghatárhoz tartozó körbefordulási időt könnyű kiszámolni, ez a kevert hurokra egyáltalán nem triviális.

Körülfordulási idő a kevert minimális hurkon

A kevert minimális hurkon történő körbefordulási idő számítását arra az esetre mutatom be, amikor a kausztika sugara az akadályénál nagyobb ($R_{C1} \geq R_o$).

A számoláshoz tekintsük a 72. ábrát. Legyen $C_oC=a$, $I_bO_b=e$ és $I_aC=R$. A kevert minimális hurok az akadályon fekvő O_aO_b ívből, O_bI_b érintő szakaszból, a közeghatáron fekvő I_bI_a ívből, és az I_aO_a érintő szakaszból áll.

Ezek alapján:

$$\tau_M = 2\left[\frac{(\pi-\beta)R_O + e}{v_2} + \frac{\alpha R}{v_1}\right] \qquad (3.6.1)$$

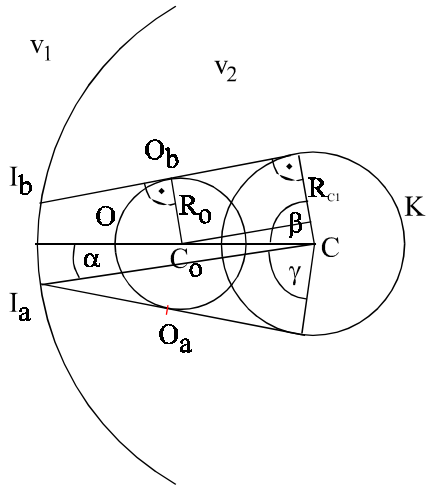
Felhasználva, hogy:

$$\frac{R_{C1}}{R} = \frac{v_2}{v_1} \qquad (3.6.2)$$

Megkapjuk a kevert hurok periódusidejét:

$$\tau_M = 2\frac{(\pi-\beta)R_O + e + \alpha R_{C1}}{v_2} \qquad (3.6.3)$$

ahol:



72. ábra : Minimális hurok periódusidejének számolása

$$\cos\beta = \frac{R_{C1}-R_O}{a},\ \alpha = \beta-\gamma,\ \cos\gamma = \frac{R_{C1}}{R},$$

$$e = \sqrt{R^2 - R_{C1}^2} - \sqrt{a^2 - (R_{C1}-R_O)^2} \qquad (3.6.4)$$

Ha a kausztika sugara kisebb mint az akadály sugara ($R_o > R_{C1}$), akkor a fentihez hasonló számolással kapjuk:

$$\tau_M = 2\frac{\beta R_O + e + \alpha R_{C1}}{v_2} \qquad (3.6.5)$$

ahol:

$$\cos\beta = \frac{R_O - R_{C1}}{a},\ \alpha = \pi-\beta-\gamma,\ \cos\gamma = \frac{R_{C1}}{R},\ e = \sqrt{R^2 - R_{C1}^2} - \sqrt{a^2 - (R_O - R_{C1})^2} \qquad (3.6.6)$$

Vizsgáljuk meg hogyan változik az aszimmetria függvényében a minimális körülfordulási idő (τ_M). Differenciáljuk τ_M-et *a* szerint:

$R_o < R_{C1}$ esetben:

$$\frac{\partial\tau_M}{\partial a} = 2\frac{-\sqrt{a^2 - (R_{C1}-R_O)^2}}{v_2 a} \qquad (3.6.7)$$

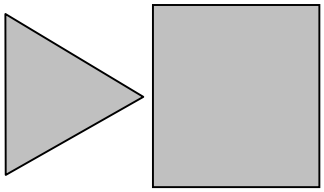
$R_o > R_{C1}$ esetben:

$$\frac{\partial\tau_M}{\partial a} = 2\frac{-\sqrt{a^2 - (R_{C1}+R_O)^2}}{v_2 a} \qquad (3.6.8)$$

Ezek alapján látható, hogy $R_o > R_{C1}$ és $R_{C1} \geq R_o$ esetén is τ_M csökken ahogy az aszimmetria (*a*) nő. A R_O, R_C R és a paraméterek függvényében mind a három minimális hurok megvalósulhat (4. táblázat). Maximális aszimmetriát feltételezve, a további paraméterek (R_O, R_C, R) terében, a kevert minimális hurokhoz tartozó halmaz nehezen áttekinthető egyenlőtlenségekkel adható meg.

3.7 Hullámok amplitúdójának szabályozása

Sokan foglalkoztak a kémiai hullámok különböző tulajdonságaival, hullámok sebességének meghatározásával, diszperziós reláció meghatározásával, de a hullámok amplitúdójának szabályozásáról ez eddig nincs ismeretem. Valószínűleg azért nem vizsgálták a hullámok amplitúdóját, mert nem sikerült kísérletileg különböző amplitúdójú hullámokat létrehozni. Mi is tulajdonképpen úgy jutottunk el a különböző amplitúdójú hullámokhoz, hogy egy korábban már megvalósított ötletet másképp készültünk megvalósítani, nevezetesen a diódahatást. Ezt korábban Agladze, Aliev, Yamaguchi és Yoshikawa valósították meg geometriai alapon. Két fixált katalizátort tartalmazó pórusos üvegdarabkát (Corning, Vycor) helyeztek el katalizátormentes BZ oldatban. Az egyik üvegdarab sík oldalával szemközt a másik csúcsa helyezkedett el, a kettő között pedig apró rés volt. Megfelelő körülmények között a geometriai viszonyok következtében a csúcs felől érkező frontok nem tudtak frontot iniciálni a sík felületen, fordítva viszont igen. A csúcsból szétdiffundáló autokatalizátor ugyanis a rés túloldalán már annyira felhígul, hogy az csak a gerjeszthetőségi küszöb alatti perturbációt jelent. A sík forrás viszont képes a csúcs környezetében a küszöb feletti értékre emelni az autokatalizátor koncentrációját. Ez megfeleltethető a vákuum dióda működési elvének, amikor a forró katódból kiszakadó elektronok vezetést biztosítanak a vákuumon keresztül, míg a hideg anódból nagyságrendekkel kevesebb elektron kerül a vákuumba, így vezetésről sem igazán beszélhetünk. Mi szerettük volna ennek a diódahatásnak félvezető diódával analóg megoldását megvalósítani. Mint ismeretes, a félvezető diódában nincs rés, a két rész tökéletesen érintkezik egymással és adalékanyag segítségével, *p* illetve *n* zónákkal valósul meg a diódahatás.



73. ábra : Geometriai elrendezés

A hullámok amplitúdójának szabályozásával kísérleteinkben frekvenciafüggő diódahatást sikerült megvalósítanunk [80]. Két membrán különböző erősségű megfestésével különböző amplitúdójú hullámokat hoztunk létre. A nagy amplitúdójú hullámok ezek után előbb tudtak hullámot indítani a kis amplitúdójú közegben, mint fordítva.

3.7.1 Kísérleti összeállítás

Kísérleteink során két különböző erősséggel megfestett membrán szendvicsét alkalmaztuk: egy erősen festett membránt és egy gyengén festett membránt.

Gyengén festett membrán:

„Bato" oldat I: 20 mg batofenantrolin /10 ml jégecet

Ezzel az oldattal a membránfestésnél 3.1.4. fejezetben leírtak szerint jártam el.

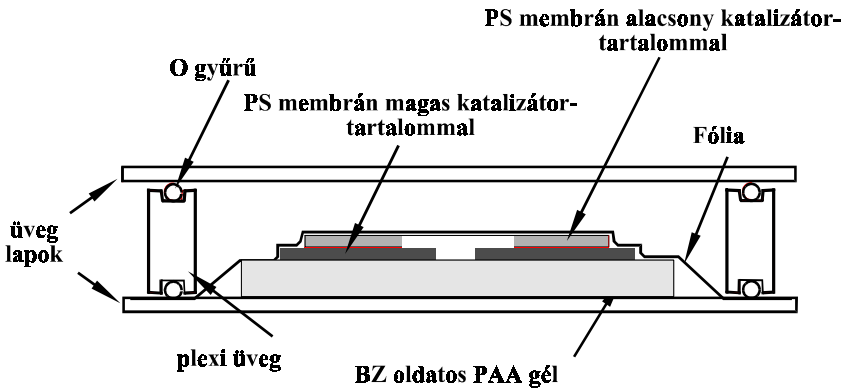
Erősen festett membrán:

„Bato" oldat II: 250 mg Batofenantrolin /10 ml jégecet

Ebben az esetben a Bato oldatból kivéve a membránt először egy közbenső (0,01 M Fe(II), 0,5 M kénsav) oldatban tartottuk 1 percig, majd ebből helyeztük át a mosó oldatba a 3.1.4. fejezetben leírtak szerint.

Reaktor

A reaktor keresztmetszeti ábrája látható a 74. ábrán. 2 mm vastag géllemezt kísérletek előtt két órával BZ oldatban áztattunk így biztosítva, hogy a koncentrációk homogenizálódjanak,

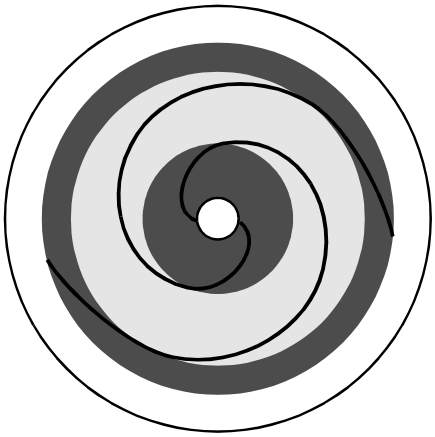


74. ábra : Gyengén és erősen festett membránok elrendezése

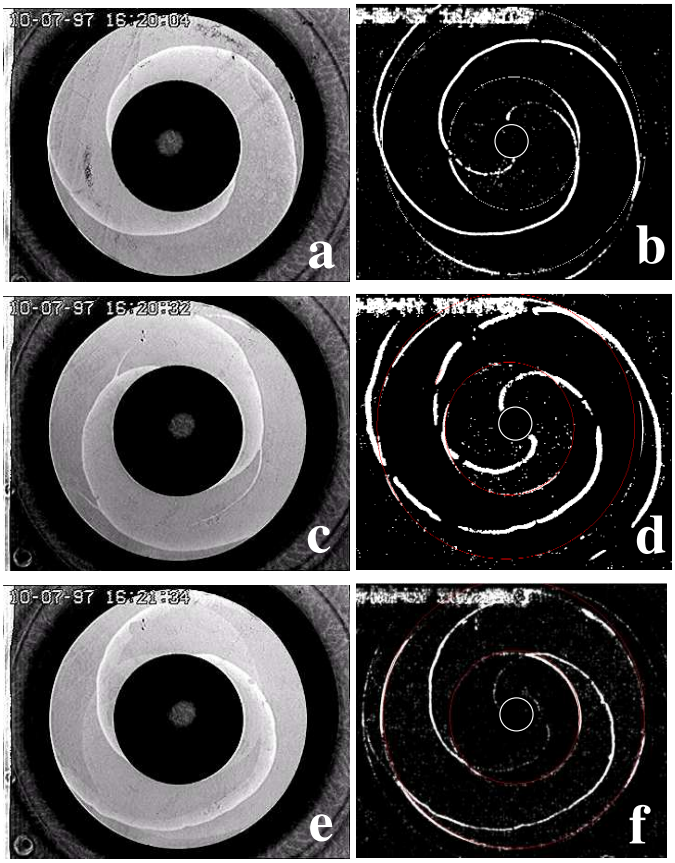
kiegyenlítődjenek a gélben. Mivel a reakció során a kiindulási anyagok fogyása elhanyagolható, a gélben tárolt viszonylag nagy anyagmennyiség a párolgási veszteségek pufferolására szolgál. Erre a gél lapra helyeztük az erősen festett membránt, és ennek tetejére pedig a gyengén festett membránt. Az így elkészült szendvicset azután műanyag fóliával takartuk le, ezzel biztosítva a jó érintkezést a gél és a membránok között. Az elrendezés előnye, hogy míg a sötét membránon levő frontok szabad szemmel nagyon gyengén láthatók, a világos membránnal láthatóvá tudjuk azokat tenni; a sötét membránon haladó frontok ugyanis „átütnek" a világos membránra.

3.7.2 Diódahatás

A diódahatás kimutatására kiindulási állapotként kétkarú forgófrontot hoztam létre a membrán-szendvicsen. (A forgófrontok használatának előnyeit a 3.1.6. fejezetben már említettem.) Ez a forgófront az óramutató járásával ellenkező irányban forgott mindkettő membránon. Aszimptotikus állapotban a frontok egyenletesen eltávolodva egymástól, 180 fokos szögben eltolva forogtak (76. a ábra). Ezen kiindulási állapot után a felső, világos membránt átfordítjuk.



75. ábra : Kiindulási állapot a diódahatás megfigyelésére.
(A reaktor felülnézeti képe)



76. ábra : Egyirányú hullámterjedés az erősen festett membrántól a gyengén festett membrán felé.
Bal oldalon a szabad szemmel látható képek, jobb oldalon a kivont képek (lásd szövegben)
a, b - kiindulási állapot
c, d - közvetlen a világos membrán megfordítása utáni állapot
e, f – végső állapot

Miután „fejjel lefelé” vissza-helyeztük a sötét membránra, a korábban sötét membránon fekvő része most fölfelé néz (76. c ábra). A világos membránon most már az óramutató járásával megegyező irányban haladó hullámnak kellene terjedni. Ez a hullám azonban nem mozog tovább, megáll, illetve elhal. A sötét membránon az óramutató járásával ellentétesen mozgó front pedig lassan megjelenik a világos membránon, miközben az azon álló front eltűnik. Végül ismét mindkét membránon együtt forog a sötét membránon haladó hullám (76. e ábra). A 76. ábra bal oldalán a szabad szemmel látható képeket, jobb oldalán két egymás utáni pillanatban készült felvétel

kivonásából kapott képet láthatjuk. Ezzel a technikával a számunkra fontos mozgó részeket kiemelhetjük, míg az eredeti kép álló részei nem jelennek meg az ábrán. Ezért van tehát, hogy mind a három esetben (76. ábra *b*, *d*, *f* kép) csak az erősen festett membránon haladó hullámot látjuk. (A membránok széleit berajzoltuk, illetve néhol valószínűleg a megvilágítás ingadozása miatt váltak láthatóvá.)

A jelenséget a következőképp értelmezhetjük. A sötét membránban haladó front amplitúdója magasabb, mint a világos membránon haladó fronté. Ez könnyen érthető, mivel itt nagyobb a katalizátor koncentrációja. Ebben a membránban a nem gerjesztett részen viszont magasabb az inhibitor koncentrációja is. Ahhoz, hogy ezt a részt gerjeszteni tudjuk, nagy mennyiségű autokatalitikus intermedierre van szükség. Így a nagy amplitúdójú hullám inicializálni tudja a kis inhibitor koncentrációjú gyengén festett membrán nem gerjesztett részét, míg a gyengén festett membránon terjedő hullám nem tud hullámot indítani az erősen festett membránon. Ez a kísérlet tökéletes egyenirányítást sugall, ami igaz is ebben az esetben, mert a sötétre festett membrán sohasem kerül teljesen regenerált állapotba (a hullám az előtte haladó hullám hátába gyújt). Ha viszont a sötét membránt elég hosszan hagynánk „pihenni”, akkor már kisebb amplitúdójú hullámok is képesek lennének a sötét membránt begyújtani. Ennek bizonyítására kvantitatív mérésekre volt szükség.

3.7.3 Diódahatás kvantitatív mérése

Olyan kísérleti összeállítást valósítottunk meg, amelyben két különböző közeg közötti úgynevezett minimális átgyújtási időt lehetett mérni. Minimális átgyújtási idő alatt *A* és *B* közeg között azt a legrövidebb időt értjük, amennyi idő múlva már ismételten tudunk hullámokat inicializálni *A* közegből érkező hullámokkal a *B* közegben. Eddig a regenerálódási időt csak egy közegen belül értelmeztük. Továbbiakban bevezetjük a két közeg közötti kereszt-regenerálódási időt, amely a közegek közötti minimális átgyújtási idővel egyezik meg. Ezek alapján egy adott közegre az önregenerálódási idő azzal a legrövidebb idővel egyezik, amely idő múlva a közegben ismét hullámot gerjeszthetünk ugyanezzel a közeggel (a fenti definícióban szereplő *A* és *B* megegyezik).

Két különböző közeg között kétféle kereszt-regenerálódási időről beszélhetünk:

- R(L→H) Gyengén festett közeg minimális átgyújtási ideje az erősen festett közegbe.
- R(H→L) Erősen festett közeg minimális átgyújtási ideje a gyengén festett közegbe.

R(L→H) > R(H→L) minden esetben fennáll. Az erősen festett membrán mindig hamarabb tud a gyengébben festett membránon hullámot indítani, mint viszont.

Két, Δt idővel egymás után haladó hullám közeghatárra érkezése esetén háromféle szituáció fordulhat elő:

- $\Delta t > R(L \rightarrow H)$: ekkor függetlenül attól, hogy melyik közegből érkeztek a hullámok, a másik közegbe átgyújtanak. Semmilyen diódahatás nem figyelhető meg.
- $\Delta t < R(H \rightarrow L)$: a második hullám egyik közegben sem tud terjedni. Előfordulhat, hogy az erősebb közeg hullámot indít a gyengébb közegben, ennek ellenére sem tud a kialakult hullámfront terjedni.
- $R(H \rightarrow L) < \Delta t < R(L \rightarrow H)$: a második hullám átgyújt az erősen festett közegből a gyengén festett közegbe, fordítva viszont nem. Ilyenkor figyelhető meg a diódahatás.

Célunk kimérni a $R(H \rightarrow L)$ és $R(L \rightarrow H)$ regenerálódási időket. Ennek megvalósítása legegyszerűbben úgy képzelhető el, ha adott közegben különböző frekvenciával hullámokat gerjesztünk, majd vizsgáljuk, hogy egy másik közegbe milyen frekvenciánál kezd el átjutni minden hullám. Ezt a kísérletet elvégezve gyengén festett membránon generálva a hullámokat és vizsgálva az átgyújtást erősen festett membránra, illetve fordítva, megkaphatnánk a regenerálódási időket. Ha azonban az erősen festett membránon generáljuk a hullámokat egyre nagyobb frekvenciával, akkor azt tapasztaljuk, hogy a gyengén festett membránra minden hullám áthalad, és már nem tudunk gyorsabban egymás után indítani hullámokat, mivel elértük a közeg önregenerálódási idejét. A kereszt- és önregenerálódási idők viszonya:

- $R(L \rightarrow H) > R(L \rightarrow L)$
- $R(H \rightarrow H) > R(H \rightarrow L)$

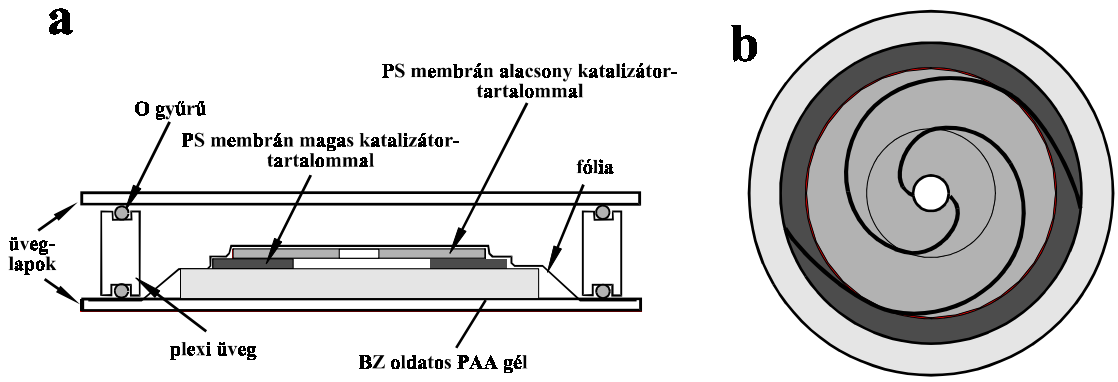
Látható, hogy az első esetben mérni tudjuk a regenerálódási időt, míg a második esetben a keresett időt a fent említett módszerrel nem tudjuk elérni.

Megjegyzendő, hogy $R(H \rightarrow L) \cong R(L \rightarrow L)$, tehát a kereszt és önregenerálódási idő a gyengén festett közegben megegyezik az erősen festett közegből gyengén festett közegbe gyújtás esetén. Mivel nagyobb amplitúdóval gyújtunk, ezért $R(H \rightarrow L)$ $R(L \rightarrow L)$-nél nagyobb semmiféleképp nem lehet. Kisebb pedig azért nem lehet, mert akkor átgyújtás után a hullám nem tudna terjedni.

Ahhoz, hogy a regenerálódási időt mégis mindkét irányban, egy kísérleten belül mérni tudjuk, speciális reaktor összeállítást és kiindulási állapotot választottunk.

Reaktor

A reaktor csak kevéssé tér el a korábban említett összeállítástól. A membránok továbbra is jól érintkeznek egymással. Az erősen festett membrán feletti gyengén festett membrán jól

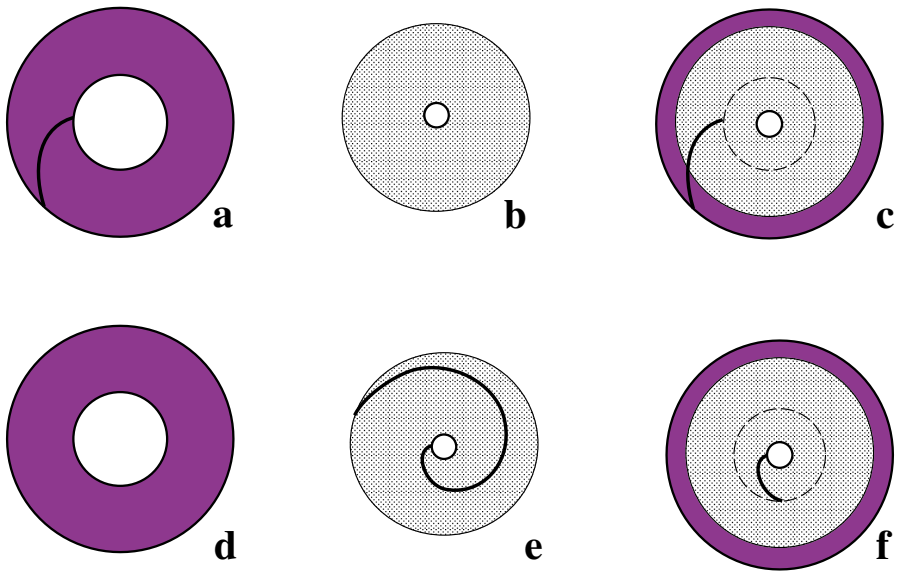


77. ábra : Reaktor különböző közegek közötti feltámadási idő méréséhez
a) keresztmetszeti kép b) felülnézet

láthatóvá teszi a sötét membránon haladó hullámokat, melyeket szemmel nehezen észlelnénk. Ilyenkor ugyanis ez a szendvics tulajdonságaiban úgy viselkedik, mintha erősen festett membrán lenne. Amennyiben nincs a gyengén festett membrán alatt erősen festett membrán, úgy a saját tulajdonságait mutatja a membrán. Így tudjuk elérni, hogy egy membránon belül erősen és gyengén festett rész legyen egymás mellett, éles határral elszeparálva egymástól. Kísérleteim során az erősen festett membrán külső átmérője 47 mm, belső átmérője 20 mm volt. A gyengén festett membrán külső átmérője 40 mm belső átmérője 5 mm volt. Az erősen festett membrán közepére festetlen membrán körlapot helyeztünk (20 mm átmérővel), így biztosítva a gyengén festett membrán egyenletes kapcsolatát a gél lappal.

Kiindulási állapotok

Itt is forgófrontokat alkalmaztunk, de a forgófrontok karjainak száma a külső erősen festett és belső gyengén festett zónában nem egyeztek meg. Az ilyen speciális kezdeti feltételek megteremtéséhez a két membránon külön-külön állítottuk elő a megfelelő kiindulási állapotokat, majd a reaktorban egymásra helyeztük őket. Ezzel a módszerrel szabad végeket hoztunk létre, melyek a kiindulási állapot miatt csak a két zóna határán mozoghattak.



78. ábra : Kiindulási állapotok

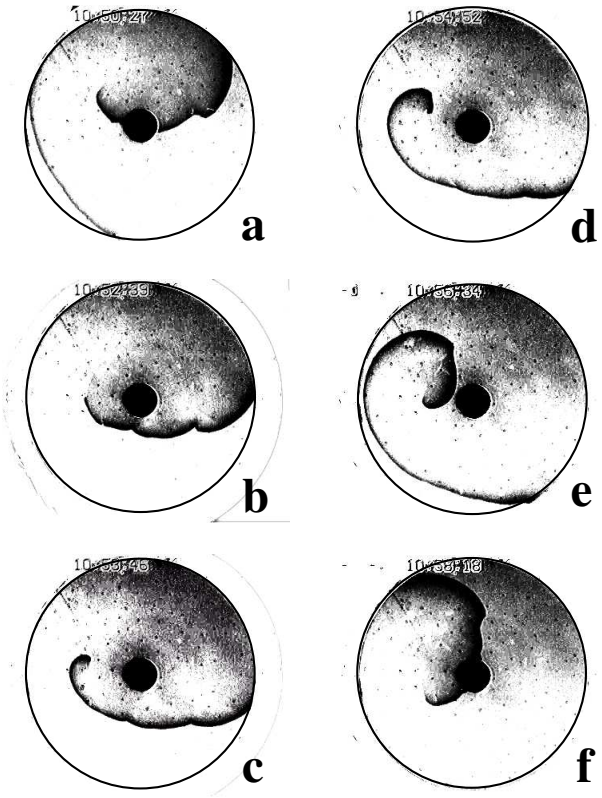
Ha a sötét membránon hoztunk csak létre frontot, akkor az érthetően átgyújtott a gyengébben festett membránra, így kapjuk a 78. *c* ábrán látható kiindulási állapotot. Ha csak a világosabb membránon akartunk létrehozni frontot, akkor a sötét membránon egy kondícionáló hullámmal állítottuk elő a regenerálódási állapotot, a világos membránon pedig egy forgófront haladt. Így a világos membrán sötét membrán feletti részén a hullám elhalt (78. *f* ábra).

Kísérleti eredmények

A kiindulási állapotban létrehozott szabad vég hullámforrásként működik, és folyamatosan próbálja begyújtani a másik közeget, miközben az erősen és gyengén festett közeg határán mozog. A szabad vég átgyújtásait használtuk fel a kereszt-regenerálódási idők meghatározásához mind az R(L→H), mind az R(H→L) esetben.

Vegyük példaként az R(L→H) kereszt-regenerálódási idő meghatározását. Ezt a 79. ábrán követhetjük nyomon. Az ehhez tartozó kiindulási állapot a 78. a-c ábrán látható.

A 79. *a* ábrán kezdetben a szabad véggel rendelkező hullámfront a HL határon halad. Ekkor a H zóna épp regenerálódási állapotban van az utolsó hullám, az úgynevezett kondícionáló hullám elhaladása után. (Ez a hullám még épp látható a 79. *a* ábra bal alsó szélén.) A szabad vég érintkezési pontjában a H közeg még nem regenerálódott eléggé. Így a szabad vég még nem képes hullámot inicializálni a H közegben. Ahogy a szabad vég a HL határon halad, elér ahhoz a ponthoz, ahol a H közeg már



79. ábra : A 78. c ábrán látható kiindulási állapothoz tartozó hullámfejlődés pillanatfelvételei. (Egy hullám halad a külső gyűrűben, és nincs hullám a belső gyűrűben.)

Az eredeti felvételek invertálva vannak a jobb láthatóság érdekében, ezért a hullámok fekete színűek, míg a háttér fehér. Az a-f pillanatfelvételen a hullámfejlődés egy ciklusát láthatjuk.

a) Három hullám látható a képen. Az első egy olyan hullám, amely szabad vége a HL határon az óramutató járásával ellentétesen mozog. A második az óramutató járásával megegyezően forog és a jobboldalon látható. Ez a két hullám kezdetben egy front volt, de az akadály ebben a pillanatban elválasztja őket. A harmadik front, amely korábban szintén a második fronthoz kapcsolódott, most az ábra bal alsó szélén épp kisodródik a reaktorból. Ez a harmadik front lesz a kondícionáló front.

b) A első és második front ismét összekapcsolódott. A harmadik front elhagyta a reaktort. A szabad vég épp elkezd átgyújtani a külső közegbe.

c) Az új hullám behatol a külső közegbe, a szabad vég forgási iránya a HL közeghatáron megfordul.

d) A szabad vég átgyújt a belső közegbe. Nehezen megállapítható a szabad vég helye.

e) A szabad vég ismételten az óramutató járással ellentétes irányban forog a közeghatáron.

f) A kiindulási állapothoz hasonló képet látunk. A frontok helyzete megközelítőleg 30 fokkal eltér az a) ábrától, és a harmadik front már kisodródott.

eléggé regenerálódott ahhoz, hogy a gyenge közegben haladó hullám is képes legyen benne hullámot indítani. Ekkor a H közegben új hullámfront alakul ki. Fel kell jegyeznünk ezt az időpontot, amikor a H zónában új hullámfrontot indít az L zónában haladó front $t_i(L\rightarrow H)$. Ezt az időpontot megkapjuk, amint a front fejlődéséből visszaextrapolálunk a front kialakulási pontjára $P_i(L\rightarrow H)$. Megjelölve ezt a kialakulási pontot, fel kell jegyeznünk azt az időt $t_c\{P_i(L\rightarrow H)\}$, amikor az utoljára áthaladt (kondícionáló) front elérte a P_i pontot. Ezek alapján $R(L\rightarrow H)$ kiszámítható:

$$R(L\rightarrow H)=t_i(L\rightarrow H)-t_c\{P_i(L\rightarrow H)\}$$

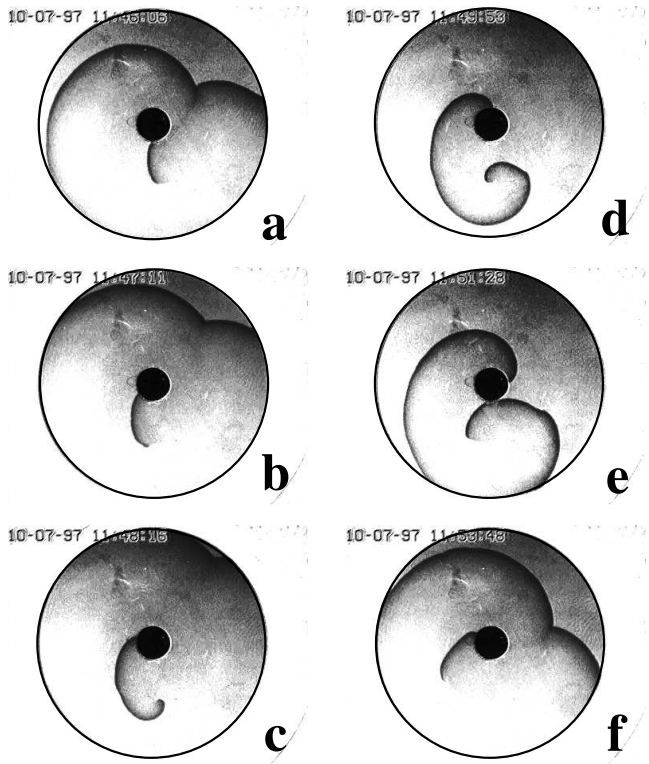
Az $R(H\rightarrow L)$ kereszt-regenerálódási időt a fentiekhez hasonló módon számíthatjuk, csak ekkor a $(H\rightarrow L)$ közegbeli átgyújtási időket és pontokat kell feljegyeznünk:

$$R(H\rightarrow L)=t_i(H\rightarrow L)-t_c\{P_i(H\rightarrow L)\}$$

A kísérletek során nehezebb volt a $H\rightarrow L$ regenerálódási időt meghatározni. Ennek oka az, hogy a kondícionáló hullám háta nagyon közel van az átgyújtási ponthoz, ezért az inhibítor koncentrációja még viszonylag magas. E miatt a szabad vég nem látható élesen, így helye is sokkalta bizonytalanabb (79. d ábra).

E két átgyújtás után a szabad vég ismételten visszatér a kezdeti kiindulási állapotába, a HL határra (79. e ábra) és a ciklus kezdődik elölről.

Három párhuzamos mérést végezve, azonos kiindulási állapotokkal a következő eredményeket kaptuk:



80. ábra : A 78. f ábrán látható kiindulási állapothoz tartozó hullámfejlődés pillanatfelvételei. (Egy hullám halad a belső gyűrűben, és nincs hullám a külső gyűrűben.) A felvételek invertáltak.

a) Egy szabad véggel rendelkező front a belső zónában forog az óramutató járásával megegyező irányban. A szabad vég a HL közeghatáron mozog. A kondícionáló hullám felfelé halad.
b) A szabad vég átgyújt a külső közegbe.
c) A külső közegben a front fejlődik, a szabad vég a közeghatáron mozog a korábbival ellentétes irányban. A kondícionáló hullám épp elhagyja a reaktort.
d) A szabad vég a belső közegbe átgyújtott, és ismételten az óramutató járásával megegyező irányban forog a közeghatáron.
e) A front eléri a reaktor szélét és a középen elhelyezkedő lyukat, három részre szakad.
f) A lyukat elért és a korábban a lyuk körül forgó front összeolvad. A belső zónában szabad véggel rendelkező front marad. A kép megfelel az a) ábrán latható szituációnak.

$R(H \rightarrow L)=329 \pm 16$ s

$R(L \rightarrow H)=193 \pm 20$ s

A keresztregenerálódási idők aszimmetriája (A):

$$A = \frac{R(L \rightarrow H)}{R(H \rightarrow L)} = 1{,}71 \pm 0{,}19$$

A méréseket megismételtük a 78. f ábrán látható kiindulási állapotot felhasználva. Így a 80. ábrán látható felvételeket kaptuk. Észrevehető, hogy a 79. és 80. ábra között a gyors és lassú közegben forgó hullámok számában van különbség. Az óramutató járásával megegyező irányban forgó frontok számából levonva az óramutató járásával ellentétes irányban forgó frontok számát megkapjuk a frontszámot az adott közegben. Így látható, hogy ez a 79. ábrán 1(H) 0(L), és a 80. ábrán 0(H) 1(L). Ezeket a frontszámokat már a kiindulási állapotban fixáltuk (a kísérlet során ezek változni nem tudnak). A 78. f ábrán látható kiindulási állapotból indított kísérletek során három párhuzamos mérésre a következő eredményeket kaptuk:

$R(H \rightarrow L)=284 \pm 17$ s

$R(L \rightarrow H)=167 \pm 13$ s

A kereszt-regenerálódási idők aszimmetriája (A):

$$A = \frac{R(L \rightarrow H)}{R(H \rightarrow L)} = 1{,}70 \pm 0{,}17$$

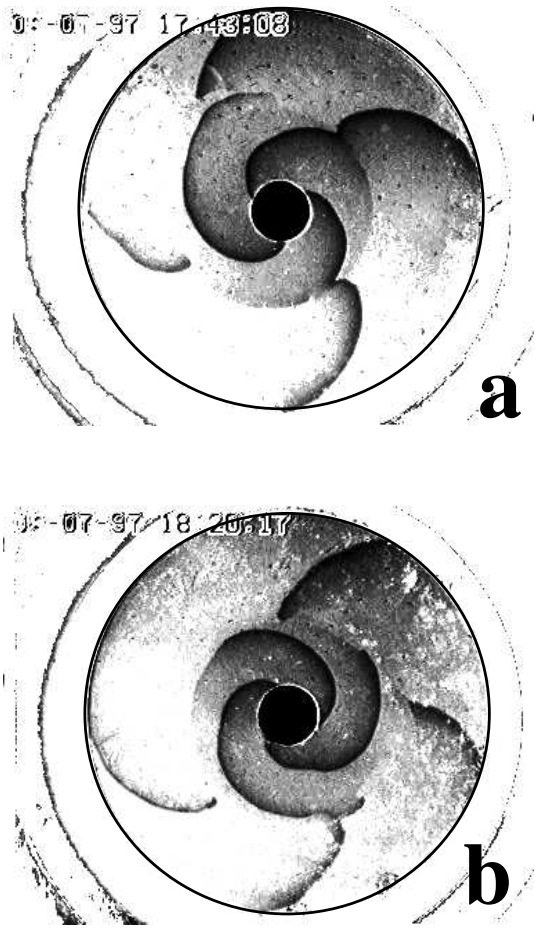
Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a mért feltámadási idők eltérnek a különböző kiindulási állapottól függően, de arányuk a mérési hibán belül marad.

Egyéb érdekességek

Ahogy az előző ábrákon láthattuk (79. és 80. ábra), a frontkarok száma a külső és belső közegben megmarad. A kiindulási állapotokkal pedig magunk meghatározhatjuk a frontkarok számát. Ez a megmaradási törvény ösztönzött minket arra, hogy bonyolultabb kiindulási állapotokkal, még komplexebb hullámképet állítsunk elő. A 81. ábrán láthatjuk, hogy sikerült létrehoznunk a reaktorban egyszerre létező három és négykarú forgófrontokat. A kiindulási állapot a 81. *a* ábrán a következő volt. Óramutató járásával ellentétes irányban forgó, négykarú forgófront az erősen festett membránon és háromkarú forgófront a gyengén festett membránon. A 81. *b* ábrán látható szituációt a 81. *a* struktúrából hoztuk létre, oly módon, hogy a felső gyengén festett membránt felemeltük, majd megfordítva visszahelyeztük a sötét membránra. Ezáltal a belső közegben az óramutató járásával

megegyező irányban haladtak a frontok, a külső közegben pedig az alsó nagy amplitúdójú hullámok képe jött elő.

Ezek az érdekes struktúrák több órán át fennmaradtak. A közeghatáron természetesen folyamatosan próbált mindkét közegbeli hullámfront a másik közegbe átgyújtani, ez azonban csak egy kis régióra korlátozódott és sikertelen volt. Mivel a forgófrontok karjainak száma viszonylag magas volt, mindkét közeg legtöbbször átmeneti állapotban tartózkodott, ilyenkor természetesen nem tud átgyújtani a másik közeg. Abban a kis időben pedig amikor nyugalmi állapotban volt a közeg és esetleg épp egy sikeres átgyújtás következett be, ezt az átgyújtást „elmosta” a közegben érkező forgófront.



81. ábra : Négykarú forgófront a külső, háromkarú forgófront a belső közegben. Invertált képek.
a forgófrontok megegyező irányban forognak
a forgófrontok ellentétes irányban forognak

4 ÖSSZEFOGLALÁS

4.1 Oszcillációs reakciók témakörében elért új eredmények

Az oszcillációs reakciók témakörében a klórdioxid-jód-aceton (CIA), és az általam újonnan felfedezett jodidbefolyatásos-klórdioxid-aceton rendszerrekkel foglalkoztam.

4.1.1 Az elektródpotenciált meghatározó redoxpár meghatározása

A klórdioxid-jód-aceton rendszerben, a platina elektródot kalibráltam a jód és klór különböző oxidációs fokú vegyületeire. Megállapítottam, hogy a platina elektród a rendszerben levő többfajta redoxrendszer közül kizárólag a klórdioxid-klorit redoxpár potenciálját méri, az összes többi redoxrendszer e redoxpáron keresztül változtatja meg a redoxpotenciált. Ezek alapján a klórdioxid alapú oszcillációs reakciókban, melyekben a klórdioxid koncentrációja viszonylag állandó, a platina elektród jól alkalmazható, mint „klorit szelektív elektród". A rendszer potenciálját meghatározó redoxpár meghatározása után felírtam a potenciál egyenletet, melynek felhasználásával az egyszerűbb Lengyel-Rábai-Epstein (LRE) és a Lengyel-Li-Kustin-Epstein (LLKE) modellekkel szimulációkat végeztem. A szimulációs és kísérleti eredmények jól egyeztek.

4.1.2 A I^- befolyásos ClO_2 – aceton rendszer

Kutatásaim során újfajta oszcillációs reakciót fedeztem fel, a jodidbefolyásos klórdioxid – aceton rendszert. Ez a reakció a CIA rendszer egy egyszerűbb változata, melynek segítségével közelebb kerülhetünk a reakció mechanizmusának tökéletesebb megértéséhez. Ezt a rendszert is modelleztem az egyszerűbb LRE és a LLKE modellekkel. A rendszer jó példának szolgált arra, hogy a rátáplálásos kevert („semibatch") reaktor, egy vagy néhány komponens befolyatással mennyire alkalmas kémiai mechanizmusok dinamikai vizsgálatára. Mivel a jodidbefolyatás változtatása ebben a rendszerben sokkalta egyszerűbb, mint a jód befolyatásé a CIA rendszerben, egyszerűvé vált a rendszer dinamikai viselkedésének meghatározása is. Ez a rendszer ugyanis a jodidbefolyatás, mint paraméter függvényében Hopf bifurkációt mutat. A Hopf bifurkációt mind kísérletileg, mind modellszámításokkal sikerült meghatározni.

Mivel, mint láthattuk ez az új rendszer rendkívül érzékeny a jodid befolyatásra, ezért elvi alapja lehet egy jodid ionra nézve igen szelektív, és nagyon alacsony koncentrációknál is érzékeny analitikai módszernek.

4.2 Kémiai hullámok témakörében elért új eredmények

4.2.1 Geometriai hullámelmélet alkalmazása a kémiai hullámokra

Megmutattam, hogy a geometriai hullámelmélet jól alkalmazható a kémiai hullámok leírására. Bevezettem a kausztika, kausztikához tartozó inverzevolvens, minimális hurok fogalmát, melyekkel a frontok alakjának leírása leegyszerűsödik. Koncentrikus szakaszosan homogén közegben megmutattam, hogy kétféle típusú stacionárius frontalak valósulhat meg. A két típus között a minimális hurok dönti el, hogy melyik valósul meg. Az átmenet a két típus között nem folytonos, hanem bifurkációszerű. Beláttam, hogy a stacionárius front alakja evolvensekből illetve inverzevolvensből állhat, melyet kísérletileg is ellenőriztem.

4.2.2 Aszimmetrikus inhomogén közeg leírása, új szakaszosan inhomogén nem kevert reaktor kifejlesztése

A geometriai hullámelméletet alkalmaztam szakaszosan inhomogén közegben aszimmetrikus elrendezés esetén. Gyenge és közepes aszimmetriánál meghatároztam, hogy a stacionárius frontalakok milyen csoportokba tartozhatnak. Megállapítottam, hogy a korábbiakhoz képest új típusú, úgynevezett kevert minimális hurok is létrejöhet. A töréspont dinamikájának vizsgálatával beláttam, hogy a frontok alakjának térbeli elhelyezkedésében úgynevezett zárványok jöhetnek létre. Egy új típusú reaktort konstruáltam, melynek segítségével az elméleti eredményeket a kísérleti mérésekkel összevetve, a frontalakok jó egyezést mutattak.

4.2.3 Kémiai hullámok amplitúdójának szabályozása

Adott gerjeszthető közegben két különböző régiót sikerült előállítanom, melyekben a kémiai hullámok nagy illetve kis amplitúdóval terjedtek. Ezzel az új módszerrel, a kémiai hullámok amplitúdójának szabályozásával sikerült aszimmetrikus hullámterjedést (diódahatást) elérnem. Az amplitúdó szabályozását a membránra rögzített katalizátor mennyiségével értem el. A kísérletekhez és a jó vizuális megjelenítéshez a katalitikus membránok szendvicsszerű elrendezését alkalmaztam. Megadtam egy módszert mely segítségével meghatározható a két közeg határához tartozó két keresztregenerálódási idő aránya. A módszer segítségével kísérletileg kétféleképpen is meghatároztam ezt az arányt.

IRODALOM

1. A. M. Turing, *Phil. Trans. R. Soc.* **237.** 37, (1952)
2. Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W. D. McCormic, H. L. Swinney and W. Y. Tam, *Nature*, **329,** 619. (1987)
3. P. De Kepper, V. Castets, J. Boissonade, *Physica D.* **49.** 161, (1991)
4. A. J. Lotka, J. Am. Chem. Soc. **42,** 1595 (1920)
5. I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **48.** 1695, (1968)
6. R. J. Field, E. Kőrös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. **94,** 8649 (1972)
7. R. J. Filed, R. M. Noyes, J. Chem. Phys. **60,** 1877 (1974)
8. H. D. Försterling, Sz. Murányi, Z. Noszticzius, J. Phys. Chem. **94,** 2915 (1990)
9. Gy. Póta, Kémiai hullámok és térbeli szerkezetek reakció-diffúzió rendszerekben, *KLTE jegyzet*.(1996)
10. J. J. Tyson and P. C. Fife, J. Chem. Phys. **73,** 2224 (1980)
11. A. S . Mikhailov and V. I. Krinsky, Physica D **9,** 346 (1983)
12. J. J. Tyson, Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems, *Wiley*, New York, (1985)
13. K. Bar-Eli and R. M. Noyes, J. Chem. Phys. **86,** 1927 (1987)
14. J. J. Tyson and J. P. Keener, Physica D **32,** 327 (1988)
15. Zs. Nagy-Ungvárai, J. J. Tyson and B. Hess, J. Phys. Chem. **93,** 707 (1989)
16. Z. Noszticzius, P. Stirling and M. Wittmann, J. Phys. Chem. **89,** 4914 (1985)
17. Z. Noszticzius, M. Wittmann and P. Stirling. J. Phys. Chem. **86,** 1922 (1987)
18. R J. Field and R. M. Noyes, Faraday Symposium of the Chemical Society No 9
19. E. C. Zeeman, Catastrophe Theory, *Addison Wesley*, London (1977)
20. P. Ruoff and R. M. Noyes, J. Chem. Phys. **84,** 1413 (1986)
21. A. Volford, H. Farkas, M. Wittmann, P. Simon, A. Lázár and Z. Noszticzius, *Research News Technical University of Budapest,* 1999/2
22. Pierre Coullet személyes közlés.
23. J-M. Flesselles, A. Belmonte, V. Gáspár *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94.** 851, (1998)
24. J. P. Keener, J. J. Tyson, *Physica D,* **21.** 307, (1986)
25 Zs. Nagy-Ungvárai, J. Ungvárai, S. C Müller, B. Hess, *J. Chem. Phys.* **97,** 1004, (1992)
26. R, Kapral, K. Showalter, Chemical Waves and Patterns *Kluwer Netherlands,* (1995)
27 Zs. Nagy-Ungvárai, A. M. Petsov, B. Hess, S. C. Müller, *Physica D.* **61,** 205, (1992)
28. D. M. Kern, C-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc* **87,** 5309 (1965)
29. T. S. Briggs, W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* **50.** 496, (1973)
30. K. R. Leopold , A. Haim, *International Journal of Chemical Kinetics* **IX.** 83. (1977)
31. P. De Kepper, I. R. Epstein, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* **103.** 2133, (1981)
32. M. Orbán, C. Dateo, P. De Kepper, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104.** 5911, (1982)
33. P. De Kepper, I. R. Epstein, K. Kustin, M. Orbán, *J. Phys. Chem.* **86**, 170, (1982)
34. J. L. Grant, P. De Kepper, I. R. Epstein, K. Kustin, M. Orbán, *Inorganic Chemistry,* **21,** 292, (1982)
35. I. R. Epstein,K. Kustin, *J. Phys. Chem,* **89.** 2275, (1985)
36. T. M. Beck, Gy. Rábai, *J. Phys. Chem,* **90**. 2204 (1986)

37. O. Citri, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem,* **91.** 6034, (1987)

38. Gy. Rábai, M. T. Beck, *Inorganic Chemistry,* **26.** 1195, (1987)

39. I. Lengyel, I. R. Epstein, *Science* **251** 650, (1991)

40. I. Lengyel, I. R. Epstein *Proc. Nat. Acad. Sci USA* **89.** 3977 (1992)

41. I. Lengyel, Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **112.** 4606, (1990)

42. I. Lengyel, Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **112.** 9104, (1990)

43. Z. Noszticzius, Q. Ouyang, W. D. McCormick, H. L. Swinney, *J. Am. Chem. Soc.* **114.** 4290, (1992)

44. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **43.** 1262, (1921)

45. M. Orbán, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **103.** 3723, (1981)

46. Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **114.** 1529, (1992)

47. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* **98.** 2592, (1994)

48. Z. Noszticzius, P. Stirling, M. Wittmann, *4th Symposium on Ion-Selective Electroldes,* Mátrafüred (1984)

49. I. Lengyel, J. Li, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **96.** 7032, (1992)

50. Z. Noszticzius, E. Nosztizcius, Z. A. Schelly, *J. Am. Chem. Soc.* **104.** 6194, (1982)

51. I. Nagypál, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **90.** 6285, (1986)

52. Z. Noszticzius, E. Nosztizcius, Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem.* **87.** 510, (1983)

53. G. Marlovits, M. Wittmann, Z. Noszticzius, V. Gáspár, *J. Phys. Chem.* **99.** 5359, (1995)

54. A. Volford, M. Wittmann, G. Marlovits and Z. Noszticzius, *J. Phis. Chem.B,* **101**, 3720 (1997)

55. LSODE : Livermore solver for ordinary differential equations, IVP solver for stiff and nonstiff problems, based on Gear packages, version of March 30, 1987, written by A. C. Hindmarch, Livermore National Laboratory, Livermore, CA.

56. I. Lengyel, J. Li, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **118.** 3708, (1996)

57. P. C. Fife, Mathematical Aspects of Reacting and Diffusing Systems, *Lect. Notes in Biomath.* **28.** (1979)

58. J. D. Murray, Mathematical Biology, *Biomathematics (Springer)* **19.** (1995)

59. J. Sainhas, R. Dilao, *Phys. Rev. Lett.* **80.** 5216 (1980)

60. J. Guckenheimer, Ph. Holmes, Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields, *Appl. Math, Sci. (Springer)* **42.** (1983)

61. N. Wiener, A. Rosenblueth, *Arch. Inst. Cardiol. Mexico*, **16.** 205, (1946)

62. E. W. Born, Principle of Optics *Pergamon, Oxford,* (1980)

63. V. I. Arnold, Singularities of Caustics and Wave Fronts, *Kluwer*, *Netherlands,* (1990)

64. A. Lázár, Z. Noszticzius, H. Farkas and H. D. Försterling, *Chaos*, **5**, 443. (1995)

65. A. Lázár, H. D. Försterling , A. Volford and Z. Noszticzius *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92,** 2903 (1996)

66. B. Neumann, Zs. Nagy-Ungvárai and S.C. Müller, *Chem Phys. Lett.* **211**, 36. (1993)

67. E. Dulos, J. Boissonade and P, De Kepper, *Physica A*, **188,** 120. (1992)

68. K. L. Lee, W. D. McCormick, Z. Noszticzius and H. L. Swinney, *J. Chem. Phys.,* **96***,* 4048. (1992)

69. J. J. Perraud, K. Agladze, E. Dulos and P. De Keppler, *Physica A,* **188,** 1. (1992)

70. T. Yamaguchi and S. C. Müller, *Physica D,* **49,** 40. (1991)

71. A. M. Zhabotinsky, M.D. Eager, abd I. R. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1526. (1993)

72. A. M. Zhabotinsky, S.C. Müller, and B. Hess, *Physica D.* **49**,47. (1991)

73. A. M. Zhabotinsky, L. Györgyi, M. Dolnik and I. R. Epstein, *J Phys. Chem.* **98**, 7981. (1994)

74. K. Showalter and J. J. Tyson, *J. Chem. Educ.* **64**, 742. (1987)

75. Zs. Nagy-Ungvárai, J. J. Tyson and B. Hess, *J. Phys. Chem.* **93**, 707. (1989)

76. E. J. Reusser and R. J. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1063. (1979)

77. A. Lázár, H. D. Försterling, H Farkas, P. Simon, A. Volford and Z. Noszticzius, *Chaos*, **7**, 731. (1997)

78. A. Volford, P. L. Simon and H. Farkas, *Banach Center Publications* **50,** 305 (1999)

79. A. Volford, P. L. Simon, H. Farkas and Z. Noszticzius, *Physica A* **274,**30 (1999)

80. A. Volford, Z. Noszticzius, V. Krinsky, C. Dupont, A. Lázár and H-D Försterling, *J. Phys. Chem. A* **102,** 8355 (1998)