

Chemische Wellen und Fronten
in nichtlinearen
Reaktions-Diffusions-Systemen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Michael Seipel

aus

Aschaffenburg

Würzburg 2002

Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeine Grundlagen nichtlinearer Dynamik	5
2.1 Grundkonzepte der Kinetik	5
2.2 Nichtlineare Systeme und deren Beschreibung	9
2.2.1 Bifurkationen (Verzweigungen)	15
3. Reaktions-Diffusions-Systeme	19
3.1 Transportvorgänge	19
3.2 Erregbarkeit und Musterbildung	22
3.2.1 Muster in einer Raumdimension: Pulswellen	26
3.2.2 Muster in zwei Raumdimensionen: Ringe und Spiralen	28
3.2.3 Muster in drei Raumdimensionen	41
3.2.4 Stationäre Muster: Turing-Strukturen	44
3.2.5 Räumliche Musterbildung in nichtchemischen Systemen	45
4. Kontrolle und Kopplung von Spiralwellen	49
4.1 Die Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion	50
4.2 Kontrolle von Spiralwellen	57
4.2.1 Experimenteller Aufbau	62
4.2.2 Experimentelle Ergebnisse	63
4.2.3 Modellrechnungen zur Kontrolle chemischer Wellen	78
4.3 Kopplung von Spiralwellen	84
4.3.1 Experimenteller Aufbau	84
4.3.2 Experimentelle Ergebnisse	86
4.3.3 Modellrechnungen zur Kontrolle chemischer Wellen	100

5. pH-Oszillatoren in Hydrogelen	107
5.1 pH-Oszillations-Systeme	107
5.1.1 Bromat-Sulfit-System ($\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$)	109
5.1.2 Bromat-Sulfit-Hexacyanoferrat(II)-System ($\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)	111
5.1.3 Chlorit-Tetrathionat-System ($\text{ClO}_2^-/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	113
5.1.4 pH-Fronten	114
5.2 Gelsysteme	114
5.3 Untersuchung von pH-Systemen in Gelen	118
5.3.1 pH-Fronten im Gel	120
5.3.2 Gelkontraktion	124
6. Zusammenfassung	131
7. Summary	137
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Bei jedem chemischen oder physikalischen Prozess spielen Änderungen der Energie eine wichtige Rolle. Das wissenschaftliche Gebiet, welches sich mit den Abläufen in solchen Systemen beschäftigt, ist die Thermodynamik. Die klassische Thermodynamik untersucht Systeme, die ihren Endzustand erreicht haben. Für eine chemische Reaktion ist dies der Zustand des Gleichgewichts.

Weitaus interessanter sind jedoch Systeme, die sich weit entfernt vom Gleichgewicht befinden. Eine wesentliche Eigenschaft dabei ist die Dissipation. Dabei handelt es sich um die Verteilung der ursprünglich in einem System vorhandenen Energie in dem System selbst und um dessen Energieabgabe an die Umgebung. In dissipativen Systemen kann die Entropie lokal abnehmen, ohne dass der zweite Hauptsatz der Thermodynamik verletzt würde.

Existieren stabile Zustände fern vom Gleichgewicht, die ein hohes Maß an Ordnung aufweisen, so besitzt das System die Fähigkeit der *Selbstorganisation*. Damit aus einem ungeordneten Zustand ein Zustand höherer Ordnung entsteht, muss die Entropie in der Umgebung des Systems wachsen, um die lokal erniedrigte Entropie zu kompensieren.

Eine Basis zum Verständnis solcher Phänomene legte 1967 Ilya Prigogine [1] durch die Entwicklung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik, wofür er 1977 den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Die Tatsache, dass sich ein System weit entfernt vom chemischen Gleichgewicht befindet, ist eine Voraussetzung für das Auftreten von nichtlinearem Verhalten. Eine weitere Bedingung ist das Zusammenwirken von nichtlinearen Reaktionsschritten, wie Autokatalyse oder Inhibierung [2]. Sind diese beiden Grundvoraussetzungen erfüllt, können nichtlineare Phänomene auftreten, wie zum Beispiel oszillierende chemische Reaktionen. In solchen Reaktionen zeigen sich zeitliche Muster durch periodische Änderung der Konzentration.

Alle bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts bekannten chemischen Oszillatoren waren heterogene Systeme [3-5]. Die erste in homogener Lösung oszillierende Reaktion wurde 1921 von W. C. Bray entdeckt und ist heute als Bray-Liebafsky-Reaktion bekannt [6]. Dabei handelt es sich um die von Iodat katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser.

In dieser Reaktion oszilliert die Iod-Konzentration und gleichzeitig findet eine pulsartige Bildung von Sauerstoff statt.

Das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel für eine oszillierende Reaktion ist die nach ihren Entdeckern benannte Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) [7-9]. Es ist die durch Cer-Ionen katalysierte Oxidation von Malonsäure durch Bromat in schwefelsaurer Lösung. Bei dieser Reaktion sind durch zeitliche Oszillation des $Ce^{4+}:Ce^{3+}$ -Verhältnisses periodische Farbwechsel des Redoxindikators in der Reaktionslösung zu beobachten.

Unter geeigneten Bedingungen zeigt die BZ-Reaktion auch räumliche Strukturbildung. Die sich bildenden Muster sind - in zwei Raumdimensionen - konzentrische Ringe, sogenannte target-Muster, und Spiralwellen [10-12]. Der erste, der chemische Wellen in zweidimensionalen Medien untersuchte war A. Zaikin 1964. Er beobachtete kreisförmige Oxidationswellen in der BZ-Reaktion [13]. Experimentell können solche Strukturen erhalten werden, indem die Reaktionslösungen geeigneter Konzentration zusammen mit einem Indikator, wie zum Beispiel Ferroin, in eine Petrischale gegossen werden. Ferroin kann auch anstelle von Cer als Katalysator eingesetzt werden.

Entscheidend für das Auftreten von Mustern ist die Kopplung der chemischen Reaktion an einen räumlichen Transportprozess, z. B. die molekulare Diffusion. Systeme, denen solche Wechselwirkungen zugrunde liegen, werden als Reaktions-Diffusions-Systeme bezeichnet. Experimente in dünnen Flüssigkeitsschichten in geschlossenen Systemen bringen jedoch einige Nachteile mit sich. Die Reaktion kann nicht über längere Zeit bei gleichbleibenden Bedingungen beobachtet werden, da die Reagentien verbraucht werden bzw. relativ schnell altern. Außerdem kann der störende Effekt der Konvektion und der hydrodynamischen Bewegung nicht klar von den Reaktions-Diffusions-Phänomenen unterschieden werden.

Um diese störenden Effekte auszuschließen, wurde von Z. Noszticzius eine Technik entwickelt, bei der der Katalysator auf einer Polysulfonmembranoberfläche immobilisiert wird [14]. Auf solchen Membranen können chemische Wellen über einige Stunden hinweg beobachtet werden. Außerdem bieten sie den Vorteil, mehrere Monate verwendbar zu sein.

Auch die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit BZ-Wellen auf Polysulfonmembranen. Gegenstand der Untersuchung ist der Einfluss elektrischer Felder auf Spiralmuster. Das elektrische Feld wirkt dabei nicht innerhalb des Reaktionsmediums, sondern senkrecht zur Membranfläche. Dazu wird ein spezieller Reaktor verwendet, der es erlaubt, ein elektrisches Feld von außen anzulegen und die Membran gleichzeitig mit einer CCD-Kamera zu

beobachten. Das Feld nimmt Einfluss auf die Bewegung des Spiralursprungs, die Rotationsfrequenz und das Erscheinungsbild der Spirale selbst. Ein weiterer Teil der Arbeit beschreibt die gegenseitige Kopplung von zwei Reaktoren. Untersucht wird dabei der Einfluss eines Spiralmusters in einem Reaktor auf das Muster im anderen. Als Kontrollparameter dient wiederum die elektrische Feldstärke.

Eine weitere Möglichkeit, Reaktions-Diffusions-Systeme konvektionsfrei zu untersuchen, ist die Verwendung von Gelen [15-20]. Beispiele dafür sind Agar-Agar-Gele [21], Silicagel [22] oder Polyacrylamidgele [23,24]. Wiederum ist die BZ-Reaktion ein häufig untersuchtes System in solchen Medien [25,26].

In dieser Arbeit wird ebenfalls ein Gel auf Polyacrylamidbasis zur Untersuchung nichtlinearer Systeme verwendet. In diesem Fall handelt es sich um Systeme, die pH-Oszillationen zeigen. Die Untersuchung von pH-Änderungen in oszillierenden chemischen Reaktionen ist seit Mitte der achtziger Jahre Gegenstand intensiver Forschung. Nach der Entdeckung des ersten pH-Oszillators im Jahre 1985 [27] ist die Zahl solcher Systeme enorm gewachsen [28-35]. Wesentlich für die Oszillation des pH-Wertes ist die autokatalytische Bildung des H^+ -Ions. Im Reaktionszyklus muss außerdem ein Schritt vorhanden sein, der das gebildete H^+ wieder verbraucht. Auf dieser Grundlage ist es möglich, pH-Oszillatoren theoretisch zu entwickeln [36].

Die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse verschiedener pH-Oszillations-Systeme in einer Gelmatrix beschäftigen sich im Wesentlichen mit zwei Aspekten: Zum Einen wird die Ausbreitung des Reaktionssystems im Gel untersucht. Es bilden sich sogenannte pH-Fronten, die aufgrund von Diffusion und Autokatalyse mit einer bestimmten Geschwindigkeit im Medium propagieren. Zum Anderen gilt das Interesse der Wechselwirkung des H^+ -Ions mit der Gelmatrix. Da die Acidität der Reaktionslösungen Einfluss auf die funktionellen Gruppen in der Gelstruktur hat, kommt es zu einer Änderung des Schwellverhaltens des Gels bei einer Änderung des pH-Wertes. Damit ist es möglich, die chemische Energie der Protonierung oder Deprotonierung in die mechanische Energie einer Kontraktion oder Expansion des Gels umzuwandeln.

Neben experimentellen Untersuchungen nichtlinearer Reaktions-Diffusions-Systeme ist es auch wichtig, theoretische Erklärungen für die beobachteten Phänomene zu finden. Dazu ist es notwendig, geeignete mathematische Methoden und Modelle zu verwenden. Da die mathematischen Beschreibungen nichtlinearer Zusammenhänge sehr komplex sind, ist erst in

den letzten Jahren durch den Einsatz leistungsfähiger Rechner ein sinnvoller Umgang mit solchen Systemen möglich geworden.

Die Modellrechnungen dieser Arbeit zeigen die Simulation von Spiralwellen und deren Verhalten bei Einfluss einer externen Störung. Außerdem werden Kopplungsexperimente von Spiralwellen simuliert. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment kann schließlich zu einer befriedigenden Erklärung verschiedener Phänomene in den untersuchten Systemen führen.

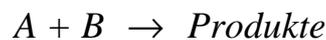
2. Allgemeine Grundlagen nichtlinearer Dynamik

Zum theoretischen Verständnis experimenteller Ergebnisse ist es wichtig, ein Modell oder einen *Mechanismus* eines chemischen Systems zu entwerfen.

Für chemische Reaktionen dient dazu die Kinetik. Wie für jede chemische Reaktion bildet sie auch die Basis für nichtlineare chemische Reaktionsverläufe. Im Folgenden sollen nun kurz einige allgemeine Konzepte der Kinetik und darauf aufbauende Grundlagen der nichtlinearen Dynamik beschrieben werden.

2.1 Grundkonzepte der Kinetik

Die Kinetik beschäftigt sich mit dem Zeitverlauf chemischer Reaktionen. Für eine Reaktion



kann mit den Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ der Reaktanten folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (2.1)$$

Der Änderung der Konzentration mit der Zeit $-\frac{d[A]}{dt} = R$ bezeichnet die Rate oder Geschwindigkeit der Reaktion. R hängt im Allgemeinen von der Konzentration der Ausgangsstoffe ab.

Die Konstante k ist die *Geschwindigkeitskonstante* der Reaktion. Sie hat für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur einen charakteristischen, konstanten Wert. Das negative

Vorzeichen in Gleichung (2.1) beschreibt die Tatsache, dass die Reaktanten A und B im Verlauf der Reaktion verschwinden.

Im obigen Beispiel hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von zwei Ausgangsstoffen A und B ab. Es liegt somit eine Reaktion zweiter Ordnung vor.

Im Falle einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich die Geschwindigkeit aus der Abhängigkeit von der Konzentration nur eines der Edukte. Seien A und B die Ausgangsstoffe, so kann man schreiben:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A] \quad (2.2)$$

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Konzentration einer Spezies während einer Reaktion, erhält man den in Abbildung 2.1 gezeigten Verlauf.

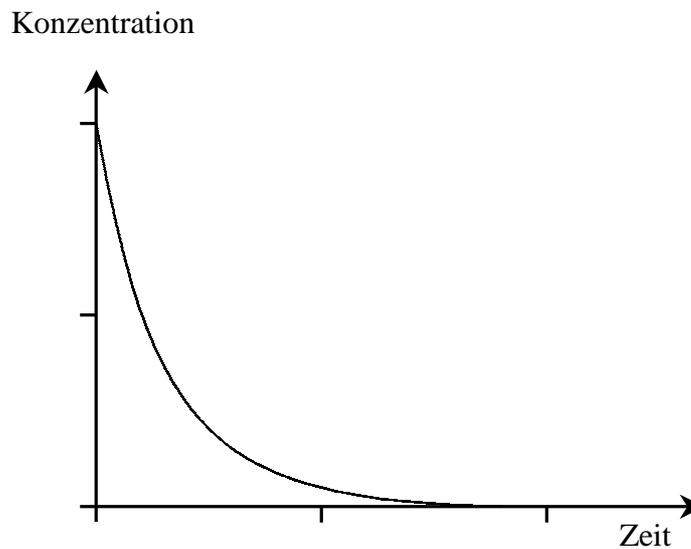


Abb. 2.1: Qualitativer Zeitverlauf für die Konzentration eines Edukts

Dieser Zeitverlauf ist rein qualitativ für Reaktionen erster Ordnung und für solche höherer Ordnung der gleiche, die Verlaufskurve ist für einfache Reaktionen stetig und monoton.

Um das sehr allgemeine Phänomen der Nichtlinearität in der chemischen Kinetik zu zeigen, soll ein Elementarschritt einer chemischen Reaktion betrachtet werden. Dies ist die einfachste Darstellung in einem kinetischen Modell und hat die allgemeine Form:



Daraus ergeben sich die Ratengleichungen

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[BC]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = -k[A][BC] \quad (2.4)$$

In vielen Fällen liegt einer der Reaktionspartner A oder BC im Überschuss vor. Das bedeutet, dass dessen Konzentration als konstant angesehen werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von einem Edukt ab. Es liegt eine Reaktion pseudo-erster Ordnung vor.

Reaktionen erster bzw. pseudo-erster Ordnung sind die einzigen Beispiele für lineare Systeme in der chemischen Kinetik. Alle anderen Prozesse, die nicht erster Ordnung sind, sind daher *nichtlinear*.

Trägt man die Änderung der Reaktionsrate (R/R_{max}) gegen das Konzentrationsverhältnis ξ (Laufzahl) auf, zeigen sich für verschiedene Reaktionsordnungen unterschiedliche Kurvenverläufe (Abb. 2.2 und 2.3). $\xi = \frac{[Produkt]}{[Produkt]_{max}}$ beschreibt den Anteil der

Umsetzung zum Produkt. Dieser bewegt sich zwischen 0 (noch kein Produkt vorhanden) und 1 (vollständige Umsetzung zum Produkt).

Für obige Reaktion (2.3) gilt für $\xi = \frac{([A]_0 - [A])}{[A]_0}$, wobei $[A]_0$ die Anfangskonzentration bezeichnet.

Das bedeutet für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung: $\frac{d\xi}{dt} = k(1 - \xi)$.

In der graphischen Darstellung ergibt sich der in Abbildung 2.2 gezeigte Kurvenverlauf. Die lineare Beziehung wird durch eine Gerade charakterisiert.

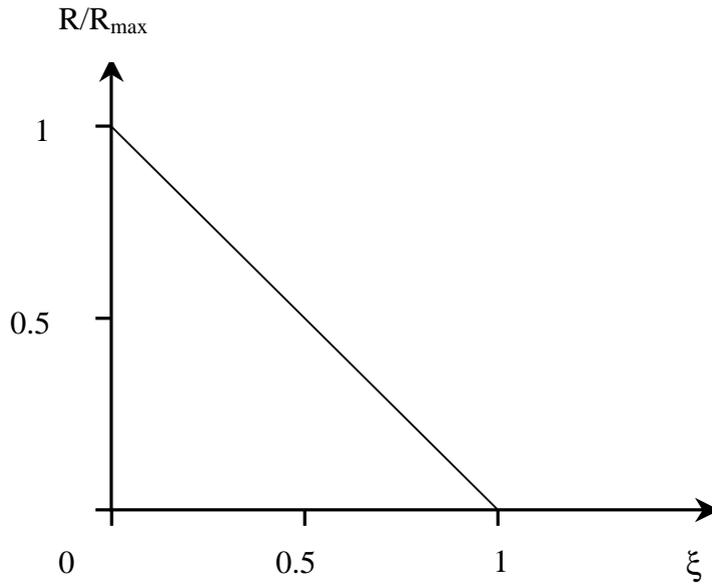


Abb. 2.2: Linearer Verlauf der Reaktionsrate für Reaktionen erster Ordnung

Liegt keiner der beiden Reaktionspartner A und BC im Überschuss vor, starten beide mit der gleichen Konzentration, woraus eine Kinetik zweiter Ordnung resultiert. Diese wird durch die Gleichung $\frac{d\xi}{dt} = k(1-\xi)^2$ beschrieben. Die Kurve wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist eine Parabel, beschreibt also einen nichtlinearen Verlauf.

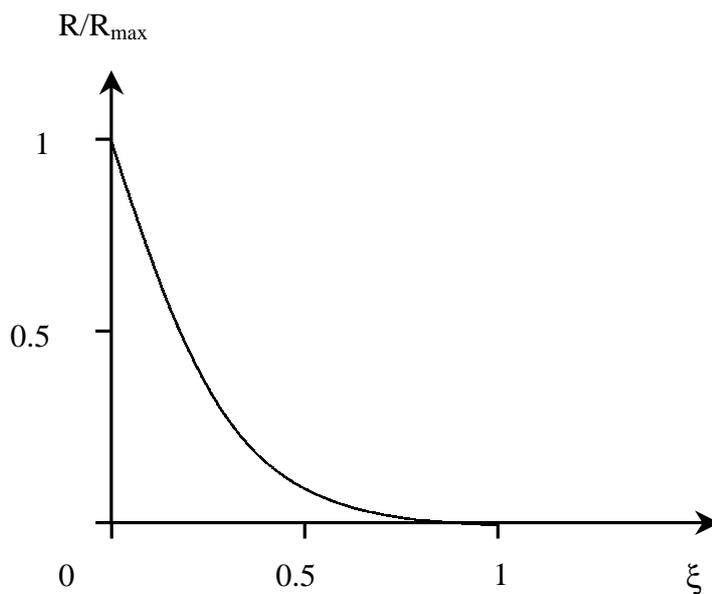


Abb. 2.3: Nichtlinearer Verlauf der Reaktionsrate für Reaktion höherer Ordnung

2.2 Nichtlineare Systeme und deren Beschreibung

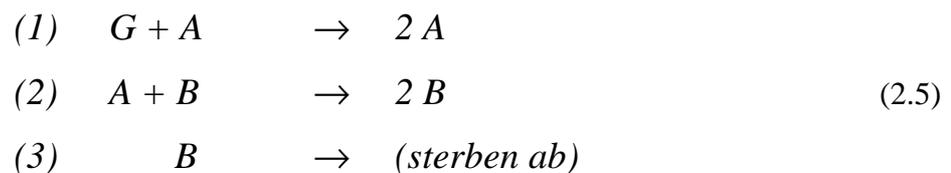
Das im vorigen Abschnitt beschriebene Phänomen stellt einen sehr allgemeinen Fall der Nichtlinearität dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit nichtlinearen chemischen Prozessen, in denen eine Rückkopplung auftritt. Wirkt in einer chemischen Reaktion ein Produkt als Katalysator für seine eigene Bildung, so spricht man von positiver Rückkopplung oder *Autokatalyse*. Eine negative Rückkopplung oder Inhibierung, tritt auf, wenn das Produkt seine eigene Entstehung hemmt.

Befindet sich ein System weit entfernt vom Gleichgewicht und ist außerdem ein Rückkopplungsschritt beteiligt, gibt es eine Reihe von dynamischen Zuständen, die als „nichtlineare Phänomene“ beobachtet werden können. Solche Phänomene sind zum Beispiel Bistabilität, oszillierendes Verhalten, Chaos oder räumliche Musterbildung.

Der erste Mechanismus für eine gedämpfte Oszillation wurde 1910 von Alfred Lotka entwickelt [37]. Notwendige Bedingungen für das Auftreten von oszillierendem Verhalten sind ein offenes System und ein autokatalytischer Schritt im Mechanismus.

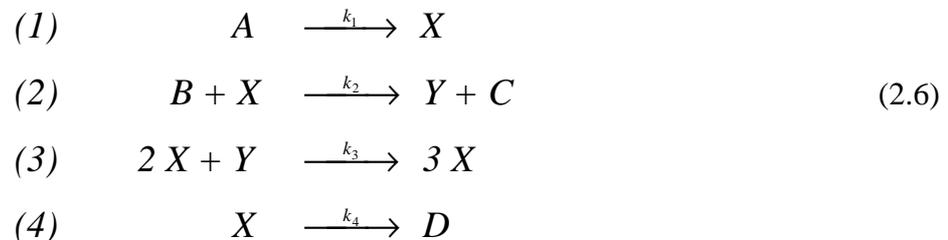
Im Jahre 1920 veröffentlichte Lotka eine Weiterentwicklung seines Reaktionsschemas, das später unter dem Namen „Schweine-Bauern-Zyklus“ bekannt wurde [38]:



Im ersten Schritt bedeutet G die (konstante) Menge an verfügbarem Gras, das von den Tieren A gefressen wird. Die Tiere A vermehren sich und dienen im zweiten Schritt dem Räuber B als Nahrung, dessen Population auf Kosten von A anwächst. Schließlich sterben die Räuber B im letzten Schritt ab, wodurch die Population von A wieder anwachsen kann.

Ein klassisches Beispiel eines dissipativen Oszillators stammt von Ilya Prigogine und Rene Lefever aus Brüssel aus dem Jahr 1968 [2]. Das Modell erhielt später den Namen „Brüsselator“.

Der Brüsselator ist ein idealisiertes System, in dem zwei chemische Spezies A und B zu zwei Produkten C und D reagieren. Damit nichtlineare Effekte auftreten können, bedarf es vier einfacher Zwischenstufen, bei denen zwei Intermediate X und Y beteiligt sind.



Zunächst wird ein Molekül A in ein Molekül X umgewandelt, das im zweiten Schritt mit einem Molekül B reagiert und dabei Y und das Produkt C bildet. In der dritten Reaktion verbinden sich zwei Moleküle X mit einem Y zu drei Molekülen X. Die vierte und letzte Reaktion schließlich ist die direkte Umwandlung von X in das Reaktionsprodukt D. Der Ausgangspunkt der Nichtlinearität im Brüsselator liegt in der dritten Reaktion, in der aus zwei Molekülen X mittels Reaktion mit einem Intermediat Y drei Moleküle X werden. Die Rückkopplung entsteht, weil ein Molekül (X) an seiner eigenen Bildung beteiligt ist. Aufgrund der Stöchiometrie $2X + Y \rightarrow 3X$ spricht man von einer Autokatalyse zweiter Ordnung.

Der Brüsselator soll nun fern vom Gleichgewicht gehalten werden. Dies geschieht dadurch, dass A und B ständig von außen nachgeliefert werden, bevor sie aufgebraucht sind. Dazu lässt man die Reaktion in einem offenen Reaktionsgefäß ablaufen und sorgt ständig für eine gute Durchmischung. Indem man den Zufluss für A und B regelt, ist gewährleistet, dass die Konzentrationen der beiden Stoffe konstant gehalten werden. Ähnliches gilt für C und D, die man laufend aus dem Reaktionssystem entfernt. Damit können sich nur noch die Konzentrationen von X und Y verändern. Um herauszufinden, in welcher Weise diese Änderung eintritt, müssen die mathematischen Gleichungen, die den Brüsselator beschreiben, gelöst werden. Diese sind zwei gekoppelte Differentialgleichungen, die den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von X und Y darstellen.

Die Lösungen der Gleichungen ergeben zeitabhängige Funktionen. Diese beschreiben die zeitliche Entwicklung des Systems und werden daher als *Zeitreihen* oder *Zeitreihen* der Variablen bezeichnet. Jeder Zustand des Systems wird durch die n Werte der Systemvariablen

eindeutig festgelegt. Die Gesamtheit aller möglichen Zustände spannt den *Zustands-* oder *Phasenraum* des Systems auf. Der Brüsselator in Schema (2.6) wird durch die folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned}\frac{dX}{d\tau} &= A - (B + 1)X + X^2Y \\ \frac{dY}{d\tau} &= BX - X^2Y\end{aligned}\quad (2.7)$$

In den kinetischen Gleichungen tauchen typische nichtlineare Terme der Form X^2Y auf. Diese ergeben sich aus autokatalytischen Schritten im Mechanismus. Die Gleichungen geben die zeitliche Änderung der dimensionslosen Konzentrationen von X und Y wieder. Die Dimension des Zustands- oder Phasenraumes, in dem sich der Brüsselator bewegt, ist also gleich zwei. Jedes Paar von X- und Y-Werten, das die Gleichungen (2.7) erfüllt, bezeichnet einen Zustand des Systems. Durch eine numerische Integration der Gleichungen (2.7) ergeben sich die Zeitreihen der Variablen X(t) und Y(t) bei vorgegebenen Parametern für A und B. Die Dynamik des Systems kann nun beschrieben werden, indem man die Variablen X(t) und Y(t) gegen die Zeit aufträgt. Der Verlauf einer solchen Auftragung ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

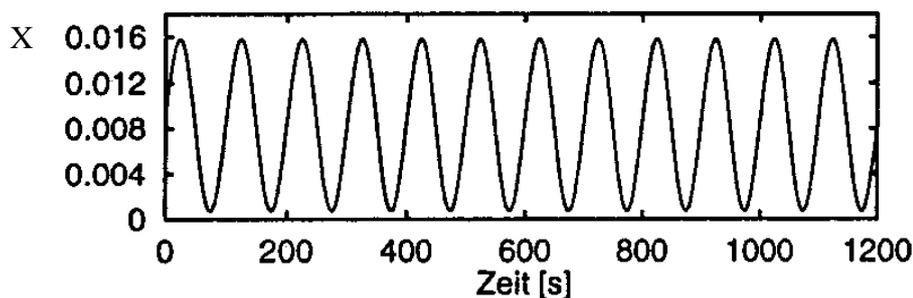


Abb. 2.4: Zeitreihe von X

In der Zeitreihe ist zu erkennen, dass sich der Wert für X periodisch mit der Zeit ändert; dasselbe gilt für die zweite Variable Y.

Eine zweite Art, das System zu betrachten, ist die Darstellung als geometrisches Objekt im Phasenraum. Dazu wird zu jedem Zeitpunkt $X(t)$ gegen $Y(t)$ aufgetragen. Die Bahn, die ein System in seinem Phasenraum beschreibt, wird *Trajektorie* genannt. Eine solche Trajektorie des Brusselators im Phasenraum ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

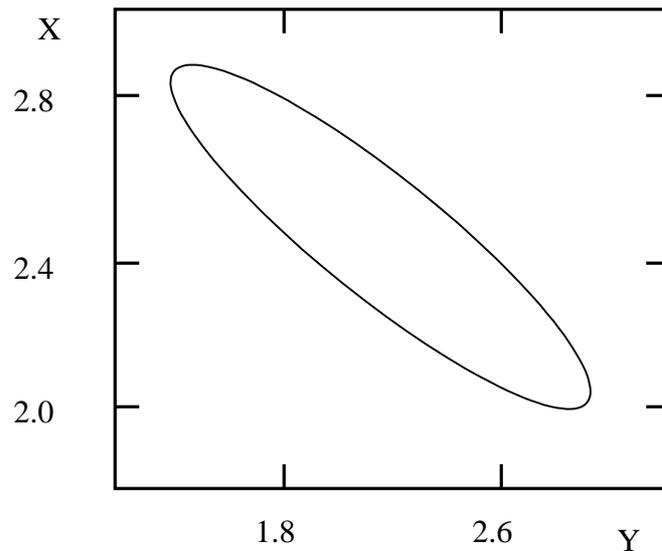


Abb. 2.5: Trajektorie des Brusselators

Trajektorien dissipativer Systeme bewegen sich stets innerhalb eines begrenzten Volumens des Phasenraums. Dabei spielt es keine Rolle, aus welchem Anfangszustand das System gestartet wurde. Eine nichtlineare, oszillierende chemische Reaktion kann als Punkt im ständigen Kreislauf um einen Zyklus betrachtet werden. Selbst wenn man in einer Reaktion die zugeführten Mengen der Reaktionspartner leicht ändert, wird der Punkt zu seiner Bahn auf dem Zyklus zurückkehren. Ein geometrisches Objekt im Phasenraum, auf dem sich die Trajektorie nach einer gewissen *Transienzzzeit* bewegt, nennt man *Attraktor*. Dabei bezeichnet die Transienzzzeit die Zeitspanne, welche das System benötigt, um von einem gegebenen Startpunkt aus den Attraktor zu erreichen. Einen Attraktor, der eine geschlossene Linie beschreibt, wird auch als *stabiler Grenzzyklus* bezeichnet und ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Er ist äquivalent mit dem Attraktor des Brusselators aus Abbildung 2.5, zeigt aber darüber hinaus noch die Trajektorien, die spiralförmig auf den Grenzzyklus zulaufen.

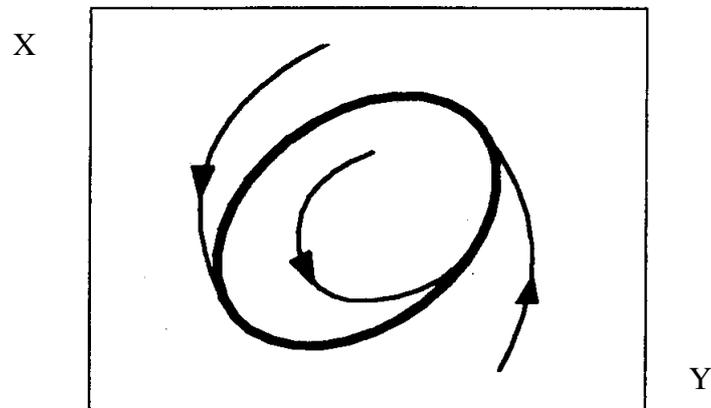


Abb. 2.6: Stabiler Grenzzyklus

In den bisher beschriebenen zweidimensionalen Systemen kann es nur Punkte oder geschlossene Kurven als Attraktoren geben. In höherdimensionalen Systemen findet man zusätzlich auch komplexeres Verhalten. Indem das System in die weitere Dimension ausweicht, können Schnittpunkte vermieden werden. Daraus resultierende Attraktoren sind beispielsweise gefaltete Grenzzyklen, quasiperiodische oder chaotische (seltsame) Attraktoren.

Gefaltete Grenzzyklen, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, besitzen mindestens zwei Hauptfrequenzen ω_1 und ω_2 , die zueinander in einem rationalen Zahlenverhältnis stehen: $\omega_1/\omega_2 = p/q$; p und q sind ganze Zahlen. Die korrespondierenden Zeitreihen beschreiben sogenannte *mixed-mode* Oszillationen, bei denen sich in Abhängigkeit von der Anzahl der Frequenzen eine oder mehrere Schwingungen kleiner und großer Amplitude abwechseln.

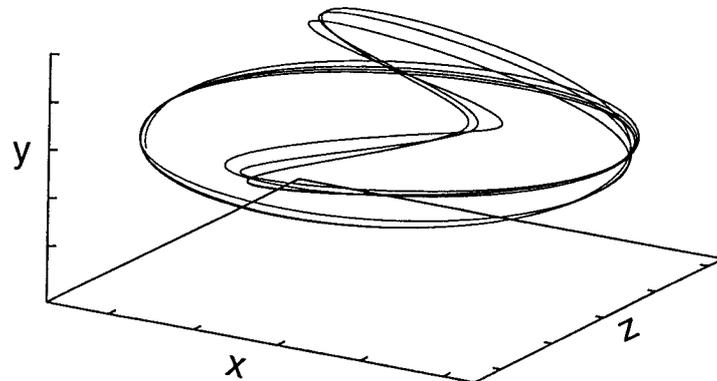


Abb. 2.7: Gefalteter Grenzzyklus

Quasiperiodische Attraktoren sind durch zwei Hauptfrequenzen gekennzeichnet, die in einem irrationalen Verhältnis zueinander stehen. Das Verhältnis kann also nicht durch gemeine Brüche oder endliche bzw. unendlich periodische Dezimalbrüche dargestellt werden. Im Phasenraum füllen die Trajektorien die Oberfläche eines Torus aus, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Eine der beiden Frequenzen beschreibt die Bewegung in Richtung der Hauptachse des Torus, während die zweite eine dazu senkrechte Kreisbewegung ausführt.

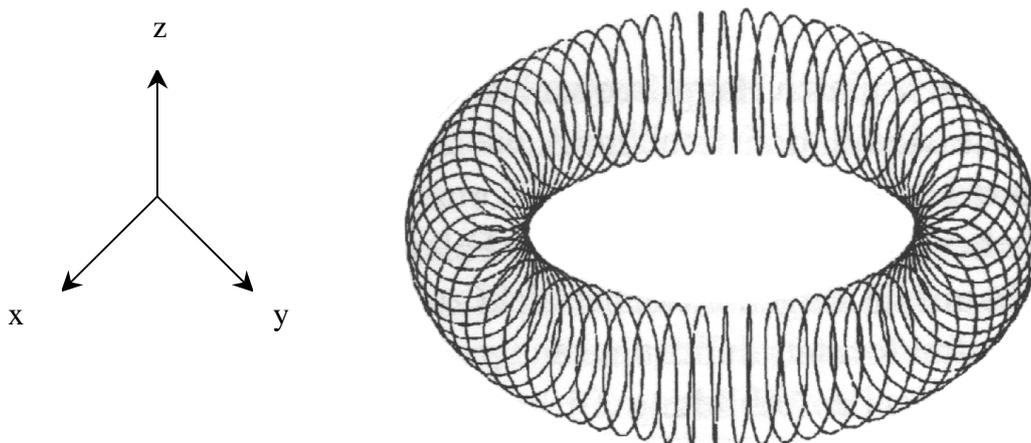


Abb. 2.8: Torus

Liegen mehr als zwei Frequenzen vor, beginnt das System völlig unvorhersagbar *chaotisch* zu oszillieren (Ruelle-Takens-Theorem). Chaos ist grundsätzlich nicht exakt vorherbestimmbar, aber dennoch deterministisch. *Deterministisches Chaos* beschreibt irreguläres Verhalten eines Systems, das vollständig und eindeutig durch Gleichungen (wie zum Beispiel kinetische Differentialgleichungen) definiert ist.

Die Attraktoren, die Chaos beschreiben werden *chaotische* oder *seltene Attraktoren* genannt. Der Lorenz-Attraktor in Abbildung 2.9 stellt ein Beispiel eines solchen Attraktors dar. Die Trajektorien eines chaotischen Attraktors werden in mindestens einer Richtung abgestoßen, während sie aus allen anderen Richtungen angezogen werden. Dieses Verhalten bewirkt eine Bewegung der Trajektorien auf den Attraktor zu, ohne jedoch auf diesem zu konvergieren. Vielmehr divergieren sie, ohne den chaotischen Attraktor zu verlassen. Aus diesem Grund sind chaotische Systeme überaus empfindlich gegenüber ihren Anfangsbedingungen.

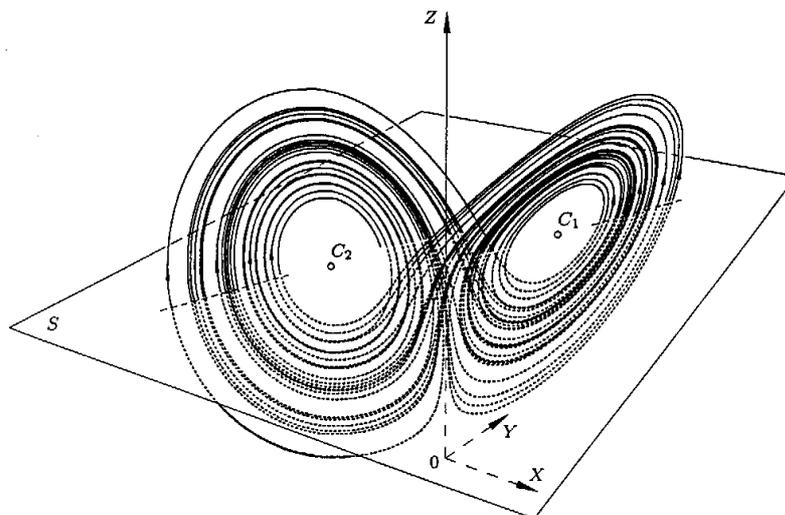


Abb. 2.9: Chaotischer Attraktor (Lorenz-Attraktor)

2.2.1 Bifurkationen (Verzweigungen)

Ein nichtlineares System kann durch Variation eines äußeren Parameters sein qualitatives Verhalten sprunghaft ändern. Solche Übergänge zwischen unterschiedlichen dynamischen

Zuständen nennt man *Bifurkationen*. Der Parameter, der sich dabei ändert, heißt *Bifurkationsparameter*. Durch Auftragung des Bifurkationsparameters gegen das Antwortverhalten des Systems erhält man das Bifurkationsdiagramm. Zur Klassifizierung der Bifurkationen wird der Begriff der *Kodimension* eingeführt. Unter der Kodimension versteht man die kleinste Dimension des Parameterraums, bei der eine Bifurkation noch zu beobachten ist.

Bifurkationen von stationären Zuständen aus haben immer die Kodimension eins, d. h. sie können in eindimensionalen Parameterräumen beobachtet werden. In chemischen Systemen sind im Wesentlichen vier Bifurkationen mit der Kodimension eins von Bedeutung.

(1) Pitchfork-Bifurkation

Die Pitchfork- oder „Mistgabel-Bifurkation“ beschreibt die Verzweigung einer stationären Lösung in drei stationäre Lösungen, von denen eine oder zwei stabil sein müssen. Man unterscheidet die *subkritische* von der *superkritischen Pitchfork-Bifurkation*. Bei der subkritischen Pitchfork-Bifurkation mündet die Verzweigung in zwei neue instabile Äste und einen stabilen Ast. In Falle der superkritischen geht der stationäre Zustand in zwei neue stabile und einen nicht stabilen Ast über.

(2) Transkritische Bifurkation

Bei der *Transkritischen-Bifurkation* kreuzen sich ein stabiler und ein instabiler stationärer Zustand und tauschen am Schnittpunkt ihre Stabilitäten aus.

(3) Sattel-Knoten-Bifurkation

Bei der *Sattel-Knoten-Bifurkation* (auch limit- oder turning point) kommt es zur Verknüpfung eines stabilen stationären Zustandes (Knoten) mit einem instabilen stationären Zustand (Sattel).

(4) Hopf-Bifurkation

Die *Hopf-Bifurkation* ist eine auf dem Gebiet der chemischen Oszillationen besonders wichtige Bifurkation. Sie verbindet einen stationären Zustand mit einem Grenzzyklus. Ähnlich wie bei der Pitchfork-Bifurkation wird auch hier zwischen *super-* und *subkritischer* Bifurkation unterschieden. Die grafischen Darstellungen sind in Abbildung 2.10 gezeigt.

Bei der superkritischen Hopf-Bifurkation nimmt die Amplitude der Oszillationen bei Variation des Bifurkationsparameters langsam zu. Man spricht dabei von einem "weichen" Verlust der Stabilität ($A \sim (\lambda - \lambda_0)^{1/2}$).

Bei der subkritischen Bifurkation entsteht am Bifurkationspunkt aus dem stabilen stationären Zustand ein instabiler Grenzzyklus. Dieser koexistiert mit dem stabilen stationären Zustand und mit einem stabilen Grenzzyklus. Bei Annäherung an den Bifurkationspunkt *a* vom stationären Ast aus setzen die Oszillationen schlagartig mit großer Amplitude ein. Man bezeichnet dies als "harte" Erzeugung von Oszillationen. Nähert man sich dagegen von der Seite des stabilen Grenzzyklus, so brechen die Oszillationen erst bei Erreichen des Punktes *b* zusammen. Das beobachtete Verhalten im Intervall [*a*,*b*] hängt von den jeweils gewählten Startbedingungen ab. Dieses Phänomen wird als *Hysterese* bezeichnet.

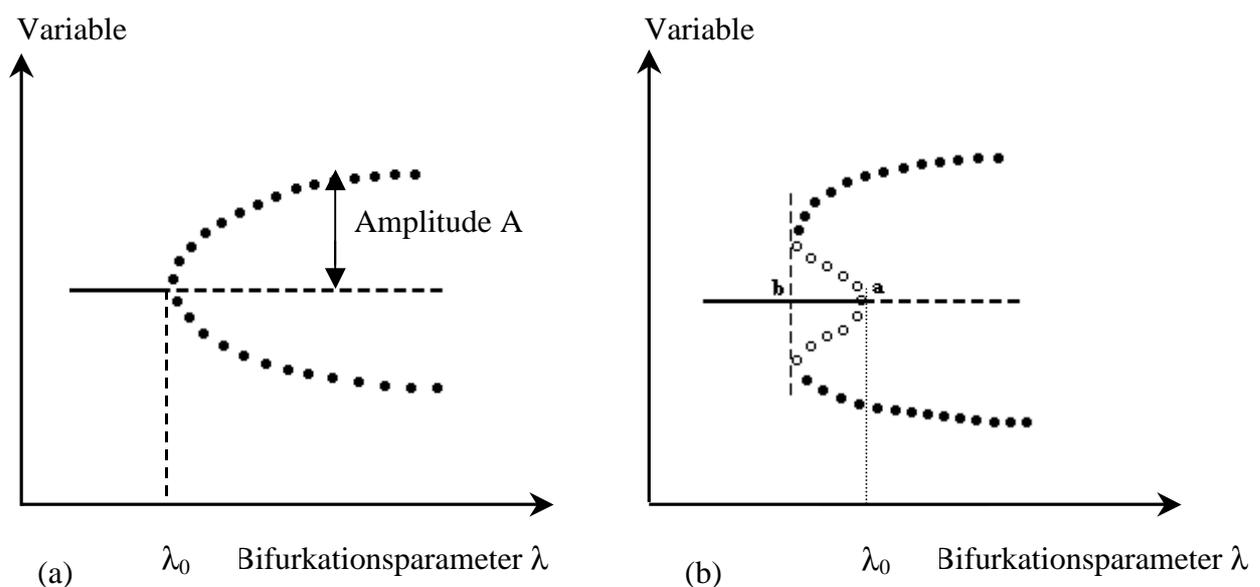


Abb. 2.10: Superkritische (a) und subkritische (b) Hopf-Bifurkation

3. Reaktions-Diffusions-Systeme

Neben zeitlichen Mustern treten in nicht gerührten nichtlinearen Reaktionen auch Selbstorganisationsprozesse im Raum auf. Wichtig ist dabei die Diffusion der Reaktionspartner und die Wechselwirkung mit nichtlinearen Prozessen. Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der sogenannten Reaktions-Diffusions-Systeme näher beschrieben werden. Außerdem werden einige Beispiele für strukturbildende Systeme vorgestellt.

3.1 Transportvorgänge

Für das Auftreten zeitlicher Muster, wie zum Beispiel periodischer Farbwechsel oder pH-Änderungen, ist die Durchmischung im Reaktionsgefäß von entscheidender Bedeutung. Damit aber räumliche Muster entstehen können, muss die nichtlineare chemische Reaktion mit Transportprozessen gekoppelt sein. Ein solcher Prozess ist die *molekulare Diffusion*.

Unter Diffusion versteht man die Wanderung von Teilchen gegen einen Konzentrationsgradienten. Kommt der Konzentrationsgradient durch inhomogene Verteilung eines Stoffes (z. B. ein Tropfen Tinte in einem Wasserglas) zustande, so spricht man von *gerichteter Diffusion*. Treten in makroskopisch homogener Phase lokale Schwankungen der Temperatur, der Dichte oder der Konzentration auf, so liegt *Selbstdiffusion* vor.

Herrschen in zwei Volumenelementen, mit einer Kontaktfläche F unterschiedliche Konzentrationen, so gilt für den Diffusionsfluss $J_i = \frac{N_i}{F}$. Dabei bezeichnet N_i die Anzahl der

Teilchen der Sorte A_i , die in der Zeiteinheit durch die Fläche hindurchdiffundiert sind, vermindert um die Zahl der Teilchen, die F im gleichen Zeitraum in „Gegenrichtung“ passiert haben. Für ein infinitesimales Zeitintervall dt ergibt sich:

$$\vec{J}_i = \frac{1}{F} \frac{dN_i}{dt} \quad (3.1)$$

Der Diffusionsfluss ist dem Konzentrationsgefälle von A_i proportional und diesem entgegengerichtet. Dies kommt im ersten Fickschen Gesetz zum Ausdruck:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_{A_i} \quad (3.2)$$

Die Proportionalitätskonstante D_i wird als *Diffusionskoeffizient* bezeichnet. Der Nabla-Operator ∇ dient als Abkürzung für die Ableitung einer Spezies A_i nach den Raumkoordinaten (Gradient). In einem eindimensionalen System mit der Ortskoordinate z ist $\nabla = e \partial / \partial z$, mit e als Einheitsvektor; in einem zweidimensionalen Raum ist $\nabla = e_1 \partial / \partial x + e_2 \partial / \partial y$ und in einem räumlich dreidimensionalen System gilt $\nabla = e_1 \partial / \partial x + e_2 \partial / \partial y + e_3 \partial / \partial z$. Die Vektoren e_1 , e_2 und e_3 sind Einheitsvektoren, die in die drei Raumrichtungen x , y und z weisen.

Um die Zeitabhängigkeit der Diffusion zu beschreiben, muss das Zweite Ficksche Gesetz verwendet werden:

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = D_i \Delta c_{A_i} \quad (3.3)$$

Der Laplace-Operator Δ steht für die zweite Ableitung nach den Ortskoordinaten. In einem eindimensionalen System ist $\Delta = \partial^2 / \partial z^2$, im zweidimensionalen gilt $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ und in drei Raumdimensionen ist $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$.

Das Zweite Ficksche Gesetz stellt die allgemeine Differentialgleichung für das Diffusionsproblem dar. Durch Einsetzen der jeweiligen Randbedingungen erhält man die Lösungen der betreffenden Gleichung. Für eine Raumdimension (z) ergibt sich die Lösung:

$$c_{A_i}(t, z) = c_{A_i}(0, z) \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-z^2 / 4Dt} \quad (3.4)$$

Die grafische Darstellung dieser Lösung ist ein sich mit fortschreitender Zeit verbreiterndes Gaussprofil, wie es in Abbildung 3.1 zu erkennen ist.

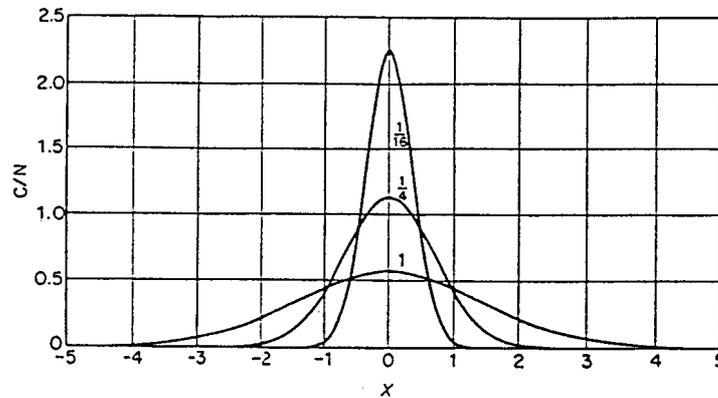


Abb. 3.1: Gaussprofil für verschiedene t

Die Nernst-Planck-Gleichung

Eine weitere Möglichkeit für den Transport von Ionen in Lösungen oder Gelen neben der gerichteten bzw. ungerichteten Diffusion ist die Migration. Während bei der Diffusion die Wanderung der Ionen durch den Einfluss eines chemischen Potentialgradienten (Konzentrationsgradient) verursacht wird, versteht man unter Migration die Wanderung von Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes (Gradient des elektrischen Potentials). Für den Fall, dass sich die betrachteten Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und eines Konzentrationsgradienten befinden, muss das Erste Ficksche Gesetz um einen Term erweitert werden, der den Beitrag der Ionenmigration zum Fluss beschreibt. Damit ergibt sich folgende Transportgleichung, die auch *Nernst-Planck-Gleichung* genannt wird:

$$\vec{J}_i = -D_i \left(\nabla c_{A_i} - \frac{z_i F}{RT} c_{A_i} \vec{E} \right) \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet E die lokale elektrische Feldstärke, die ebenso wie der Fluss und der Konzentrationsgradient von A_i eine vektorielle Größe ist. Mit z_i wird die Ladungszahl des

betrachteten Ions bezeichnet, R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die Faradaykonstante.

3.2. Erregbarkeit und Musterbildung

Nullklinen

Eine Vielzahl chemischer Systeme kann durch ein einfaches Zwei-Variablen-Modell beschrieben werden. Grundlage für das im Folgenden verwendete Modell ist der Oregonator [39], der im Abschnitt 4.1 näher erläutert wird.

Es ist von praktischem Nutzen, diejenigen Punkte im Phasenraum zu betrachten, an denen die zeitliche Änderung für je eine der beiden Variablen Null ist. Man erhält zwei Kurven im Phasenraum, die als *Nullklinen* bezeichnet werden. An deren Schnittpunkt ist die Reaktionsgeschwindigkeit beider Komponenten gleich Null und das System befindet sich in einem stationären Zustand.

Die Nullklinen des Oregonators, z. B., sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$x(1-x) + \frac{f(q-x)z}{q+x} = 0$$

$$x - z = 0 \tag{3.6}$$

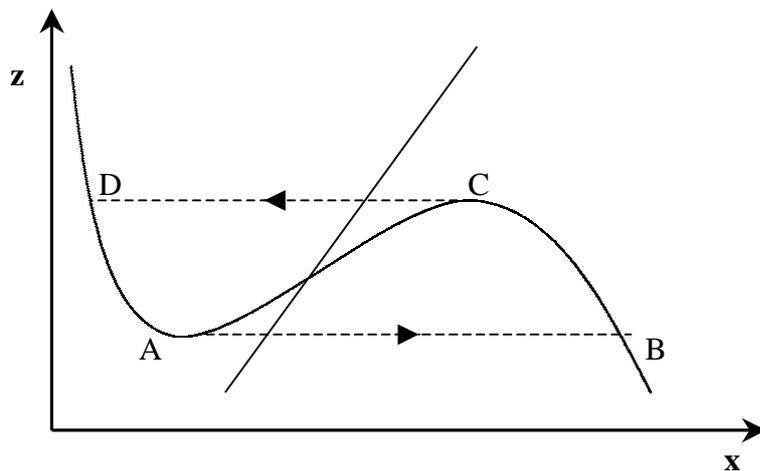
Durch Umstellen der Gleichung (3.6) ergibt sich:

$$z = -\frac{qx + (1-q)x^2 - x^3}{f(x-q)}$$

$$x = z \tag{3.7}$$

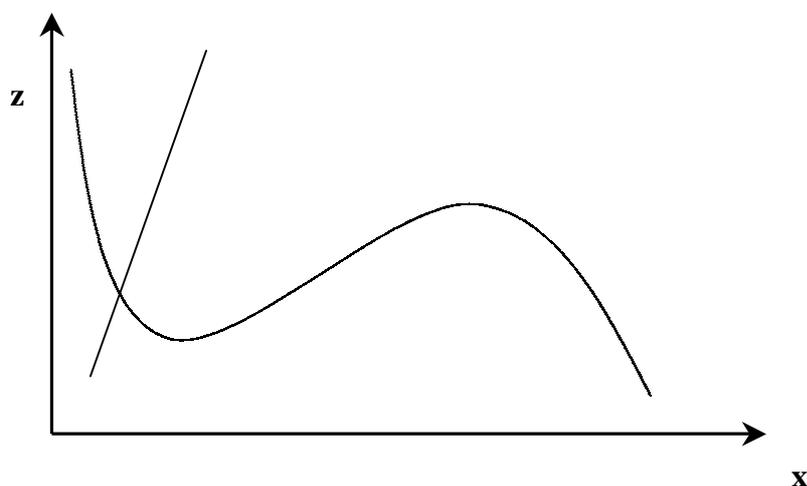
Die Nullkline von z ist eine Gerade, die von x enthält ein Polynom dritten Grades. Für die Schnittpunkte der beiden Nullklinien müssen vier Fälle unterschieden werden.

1. Der Schnittpunkt liegt zwischen Minimum und Maximum der x -Nullkline:



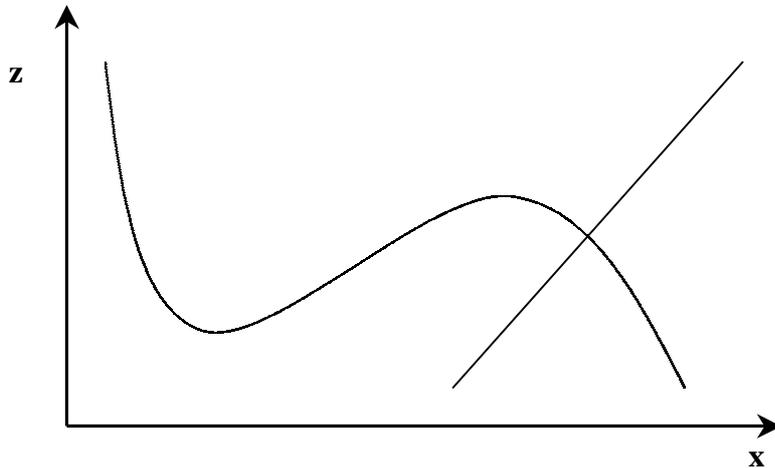
In diesem Fall liegt ein instabiler stationärer Zustand vor. Bereits eine kleine Störung treibt das System von diesem Zustand weg und veranlasst es, Oszillationen auszuführen. Der Zustandspunkt springt von A nach B und bewegt sich auf das Maximum der z -Nullkline zu. Dies geschieht sehr langsam, da eine Variable fast stationär ist. Am Maximum verlässt er die x -Nullkline von C in Richtung D sehr schnell, weil beide Nullklinien weit weg sind. Von D kehrt das System zum Ausgangspunkt A zurück. Die Schleife A-B-C-D beschreibt einen Grenzzyklus.

2. Der Schnittpunkt liegt links vom Minimum der x -Nullkline:



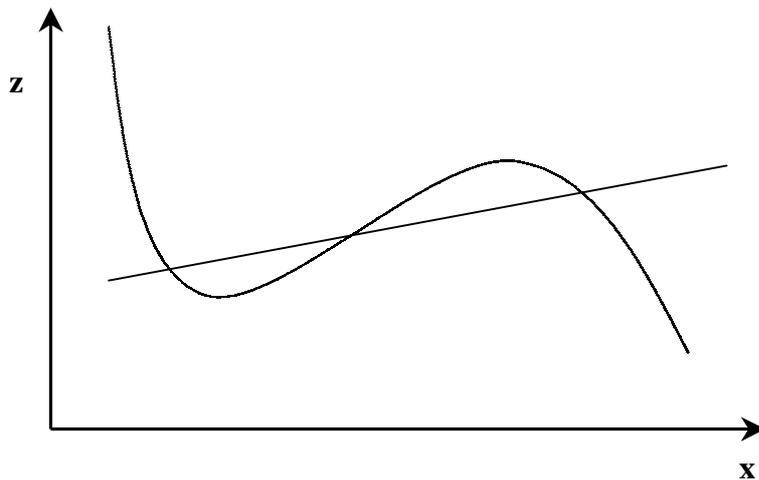
Hier handelt es sich um einen stabilen stationären Zustand bei geringer Konzentration von x .

3. Der Schnittpunkt liegt rechts vom Maximum der x -Nullkline:



In diesem Fall besitzt das System einen stabilen stationären Zustand bei hoher Konzentration von x .

4. Die Nullkline von z schneidet die Nullkline von x in allen drei Kurvenabschnitten:



In dieser Situation ergeben sich zwei stabile (und ein instabiler) stationäre Zustände, d. h. das System zeigt Bistabilität. In welchem Zustand das System letztendlich vorliegt hängt von den Anfangsbedingungen ab.

Das Konzept der Nullklinen eignet sich gut zur qualitativen Erklärung der *Erregbarkeit* von Systemen. Von den vier oben beschriebenen Fällen sind die beiden stabilen stationären Zustände erregbar. Eine Störung des stationären Zustandes hat keine Auswirkung, wenn der Zustandspunkt den als *Separatrix* bezeichneten Kurvenabschnitt A-C nicht überschreitet. Wird jedoch der Schwellenwert, der durch die Separatrix markiert wird, überschritten, folgt das System dem Zyklus A-B-C-D und führt dabei eine große Exkursion durch den Phasenraum aus.

Erregbarkeit

Wichtig bei der Untersuchung räumlicher Strukturen in dieser Arbeit ist die Tatsache, dass das System unter erregbaren Bedingungen betrachtet werden muss. Ein erregbares System befindet sich in einem stationären Zustand, der gegenüber einer kleinen Störung stabil ist. Wird jedoch ein bestimmter Schwellenwert durch eine ausreichend große Amplitude der Störung überschritten, bewegt sich das System auf einer Schleife durch den Phasenraum und kehrt wieder zum ursprünglichen erregbaren Ausgangszustand zurück. Ein erregbares System kann sich in drei unterscheidbaren Zuständen befinden. Diese werden als „erregbar“, „erregt“ und „refraktär“ bezeichnet. Im stationären Grundzustand ist das System erregbar, die Reaktionsgeschwindigkeit der beteiligten Komponenten ist gleich Null. Nach einer Störung befindet es sich im erregten Zustand. Auf dem Weg von diesem zum stationären Zustand ist das System nicht mehr erregbar. Diesen Zeitraum, in dem die Erregbarkeit wiederhergestellt wird, bezeichnet man als *Refraktärphase*.

Muster in erregbaren Systemen entstehen, wenn der stabile stationäre Zustand eines im Raum verteilten Reaktions-Diffusions-Systems lokal über seinen Schwellenwert hinaus gestört wird. Dort wo die Störung wirksam war, geht das System in den erregten Zustand über. Durch die Autokatalyse steigt die Konzentration der autokatalytischen Spezies lokal an. Zwischen dem stabilen (erregbaren) und dem erregten Zustand bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Auf Grund dessen setzt ein diffusiver Stofftransport zwischen der erregten und der umgebenden erregbaren Region ein. Der resultierende Diffusionsstrom bewirkt eine Störung des erregbaren Systems. Dadurch wird das System auch in den angrenzenden Bereichen der ursprünglichen Störung in den erregten Zustand getrieben, und die lokale Störung breitet sich

so im Raum aus. Währenddessen klingt der erregte Zustand am Ort der anfänglichen Störung wieder ab und das System geht dort in seine refraktäre Phase über. Nach einer gewissen Zeit ist das System am Ort der ursprünglichen Störung wieder in seinem (erregbaren) Ausgangszustand. Durch die Ausbreitung der Störung im Raum haben sich während dieser Zeit charakteristische Strukturen gebildet. Dies sind Pulswellen in einer Raumdimension, kreisförmige Wellen (Ringe) und Spiralen in einem zweidimensionalen System und kugelschalen- und schraubenförmige Wellen in drei Raumdimensionen.

Im Folgenden sollen einige dieser Strukturen näher beschrieben werden.

3.2.1 Muster in einer Raumdimension: Pulswellen

Ein eindimensionales chemisches System kann im Labor realisiert werden, indem eine erregbare Reaktionsmischung in eine Kapillare eingeschlossen wird. Ohne Störung befindet sich das System zunächst im stabilen stationären Zustand. Bringt man im Inneren der Kapillare eine Störung an, so kann sich diese in beide Richtungen entlang der Kapillare ausbreiten. Das erregbare System gelangt an jedem Punkt der Störung wieder zu seinem Ausgangszustand zurück. Dies bedeutet, dass sich die Störung in Form zweier Pulse ausbreitet, die sich vom Zentrum der Störung mit gleichförmiger Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fortbewegen. Die beiden Pulswellen verschwinden, wenn sie die (nicht erregbaren) Begrenzungen der Kapillare erreicht haben.

Die Abbildung 3.2 zeigt das Konzentrationsprofil einer Pulswelle. Die Welle bewegt sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit v nach rechts.

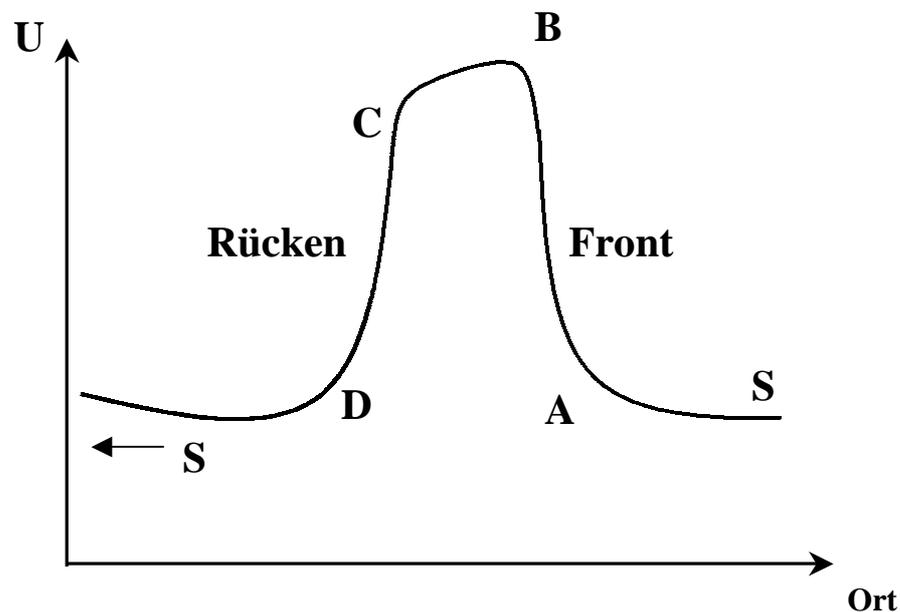


Abb. 3.2: Konzentrationsprofil einer Pulswelle

Jeder Punkt auf der Ortskoordinate folgt zu unterschiedlichen Zeitpunkten dem Weg S-A-B-C-D-S in der Ebene der Systemvariablen. Ausgehend vom stationären Ausgangszustand S entspricht jeder Punkt links von der Wellenfront (A-B) einem späteren Zustand in dem gezeigten Zyklus. Durch die zeitliche Bewegung des Zustandspunktes in der Ebene der Systemvariablen ergibt sich ein typisches Wellenprofil. Die Frontseite der Welle ist charakterisiert durch einen steilen Konzentrationsgradienten der autokatalytischen Spezies, der aus der rasch einsetzenden autokatalytischen Bildung dieser Spezies resultiert. Nach der Anregung (A-B) befindet sich das System in seinem erregten Zustand, der durch den flacheren Abschnitt B-C in der Abbildung zum Ausdruck kommt. Die Rückseite der Welle ist ebenfalls durch einen steilen Konzentrationsgradienten gekennzeichnet. Der Abschnitt D-S des Zyklus bezeichnet eine refraktäre Zone, die jeder Pulswelle nachfolgt. Bei einer stabilen Welle wandern Front- und Rückseite mit derselben Geschwindigkeit. Bewegt sich bei einer Welle die Rückseite schneller als die Front, so löscht sie sich selbst aus. Auch zwei aufeinandertreffende Wellen löschen sich aus, weil die Umgebung der Wellenfront nach deren Kollision immer nur erregt oder refraktär sein kann, niemals aber erregbar. Anders als bei Wasserwellen (Solitone) kommt es bei chemischen Wellen daher nie zu einer positiven Interferenz oder Verstärkung.

Mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit des autokatalytischen Schrittes R_{auto} und dem Diffusionskoeffizienten der autokatalytischen Spezies D_{auto} kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit v einer Pulswelle folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$v \propto \sqrt{\frac{1}{2} R_{\text{auto}} D_{\text{auto}}} \quad (3.8)$$

Gehen periodische Pulswellen von einem Schrittmacherzentrum aus, welches mit der Frequenz ω oszilliert, so hängt die Geschwindigkeit der Wellen von der Frequenz des Schrittmachers ab. Oszilliert der Schrittmacher hinreichend langsam ist der Abstand zwischen zwei Pulswellen so groß, dass eine einzelne Welle nicht von der vorausgehenden beeinflusst wird. Ist die Schrittmacherfrequenz jedoch höher, so hat der refraktäre Teil der vorausgehenden Welle Einfluss auf die Wellenfront. Das Medium, auf das die Wellenfront trifft, ist hier etwas schwächer erregbar als im Fall einer isolierten Welle. Somit sinkt die Geschwindigkeit der Wellenpulse mit steigender Schrittmacherfrequenz und entsprechend kleiner werdender Wellenlänge, d. h. $v = f(\omega)$ (normale Dispersion).

3.2.2 Muster in zwei Raumdimensionen: Ringe und Spiralen

Zweidimensionale Muster gehören zu den am besten untersuchten Systemen in der Chemie. Eine einfache experimentelle Methode zur Untersuchung solcher Systeme ist die Bereitung eines dünnen Flüssigkeitsfilms durch Eingießen der Reaktionslösung in eine Petrischale. Nachteil in solchen Flüssigkeitsschichten ist, dass durch kleine Gradienten der Temperatur und damit der Dichte, oder aufgrund von Gradienten der Oberflächenspannung, stets eine Flüssigkeitskonvektion vorhanden ist. Um diesen störenden Effekt auszuschalten, benutzt man häufig Gele [21-24] oder bestimmte Membranen, auf denen zum Beispiel ein Katalysator immobilisiert ist. In solchen Reaktions-Diffusions-Medien können sich konzentrische Ringe und Spiralen ausbilden. Kreisförmige Wellen entstehen, wenn eine kleine Störung ein räumlich zweidimensionales, erregbares Medium lokal über den Schwellenwert der Erregung treibt. Die Störung kann dem System von außen aufgeprägt sein, z. B. durch lokales Erhitzen mit einem heißen Silberdraht, sie kann spontan von einer Inhomogenität des Mediums oder

von einer lokalen statistischen Fluktuation ausgehen. Gehen die Wellen von einem oszillierenden Schrittmacherzentrum aus, so bilden sich konzentrische Kreise, die sich vom Erregerzentrum wegbewegen. Diese Muster werden in Anlehnung an das englische Wort für „Zielscheibe“ (engl. target) target-Muster genannt. Abbildung 3.3 zeigt solche Muster der BZ-Reaktion auf einer Polysulfonmembran.

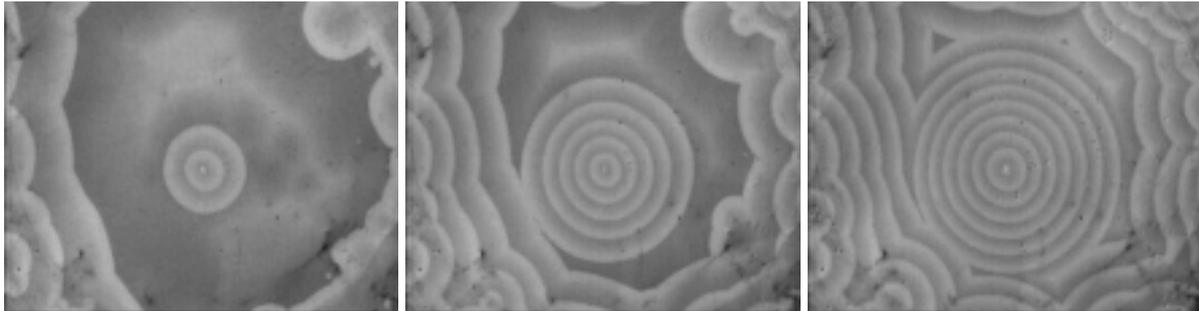


Abb. 3.3: target-Muster in der BZ-Reaktion

Zur Veranschaulichung der Entstehung von target-Mustern, dient erneut das Konzept der Nullklinien. Grundbedingung für das Entstehen von Mustern ist, dass ein erregbares System vorliegt. Dies bedeutet, dass der Schnittpunkt der Nullklinien links vom Minimum der x -Nullkline (oder rechts von deren Maximum) liegt, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. In diesem Fall liegt ein stabiler stationärer Zustand vor.

Nähert sich eine Front, nimmt der Wert von x lokal zu. Übersteigt die Zunahme eine bestimmte Schwelle, springt das System auf den rechten Abschnitt der Nullkline. Die Überschreitung des Schwellenwertes ist in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Der Wert von z bleibt während dieser Zeit nahezu konstant. Dieser Zustand beschreibt die äußere Wellenfront eines target-Musters.

Das System bewegt sich danach langsam auf dem rechten Zweig der x -Nullkline, bis es sich dem Maximum nähert. Es befindet sich dabei im erregten Zustand. In der Nähe des Maximums findet ein schneller Übergang zum linken Zweig der Nullkline statt. Dieser Verlauf beschreibt den Rücken der Front.

Im letzten Schritt befindet sich das System in der Refraktärphase und bewegt sich im linken Teil der x -Nullkline. Wie aus der Abbildung ersichtlich, nimmt dabei der Wert von z ab.

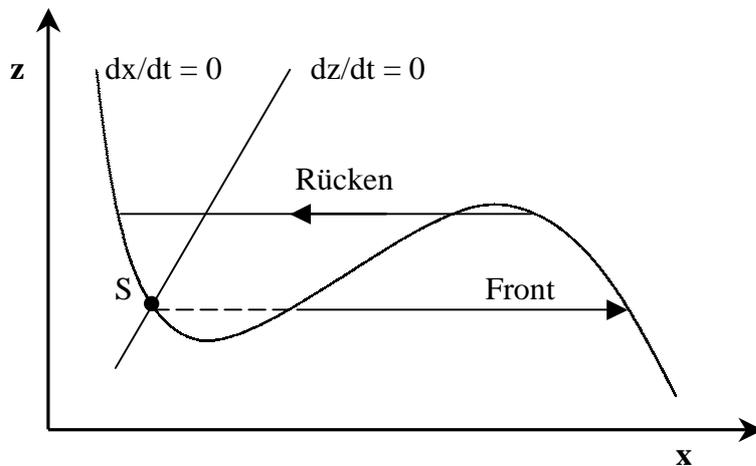


Abb. 3.4: Nullkline mit stationärem Zustand S

Wie schon erwähnt, kann die spontane Initiierung der Wellen durch Inhomogenitäten oder durch Defekte in der Oberfläche geschehen. Dabei zeigt jede target-Welle die Frequenz der Initiierung im Zentrum. Damit besitzen verschiedene Wellen unterschiedliche Wellenlänge und unterschiedliche Geschwindigkeiten. Für ein target-Muster höherer Frequenz sind die einzelnen Wellen näher beieinander, d. h. sie haben kürzere Wellenlängen. Sind Muster verschiedener Frequenz in einem gemeinsamen Medium vorhanden, so setzt sich stets die höchste durch. Target-Muster höherer Frequenz wachsen also auf Kosten solcher niedrigerer Frequenz. Dieses Phänomen ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Das Muster hoher Frequenz in den Bildern jeweils links unten, setzt sich gegenüber den target-Wellen niedrigerer Frequenz in der Bildmitte durch.

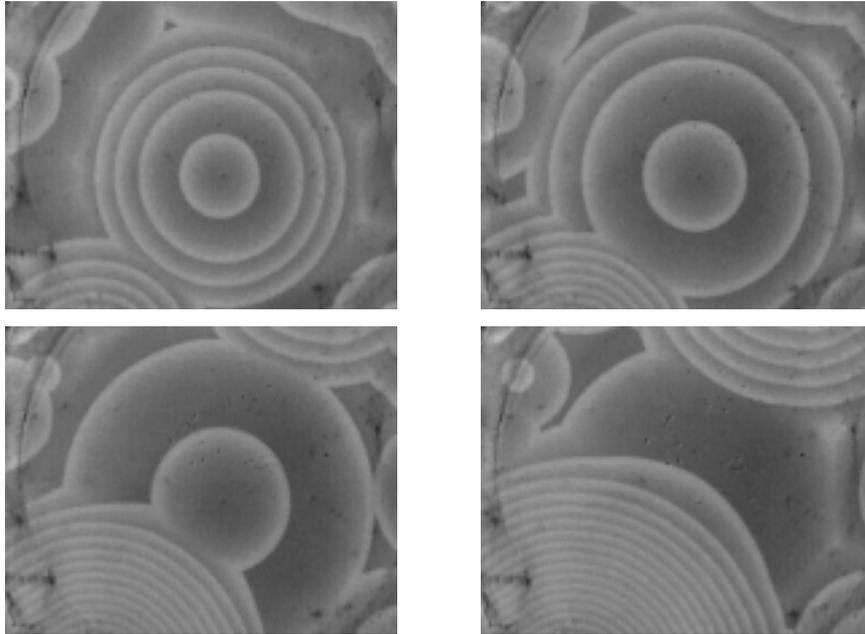


Abb. 3.5: target-Muster verschiedener Frequenz in der BZ-Reaktion

Im Gegensatz zu eindimensionalen Pulswellen findet man bei Wellenfronten in einer Fläche meist eine Krümmung, die Einfluss auf die Propagationsgeschwindigkeit der Welle hat. Für jedes infinitesimale Segment einer Wellenfront gilt für die normale Ausbreitungsgeschwindigkeit v [40-42]:

$$v = v_0 - DK \quad (3.9)$$

v_0 ist die Geschwindigkeit einer planaren Wellenfront. D bezeichnet den Diffusionskoeffizienten der autokatalytischen Spezies und K die lokale Krümmung (reziproker Radius) der Welle. Nach Gleichung (3.9) gibt es eine kritische Krümmung $K_{\text{krit}} = v_0/D$ (bzw. einen kritischen Radius $R_{\text{krit}} = D/v_0$), bei der die Geschwindigkeit der Wellenfront Null beträgt. Dies bedeutet, dass es einen minimalen Radius gibt, der nicht unterschritten werden kann, d.h. nur Störungen, die größer sind als dieser Wert, führen zu einer Propagation der Welle.

Drei Wellenfronten eines target-Musters sind im rechten Teil der Abbildung 3.6 vergrößert dargestellt. Werden die Fronten kreisförmiger Wellen aufgebrochen, so bildet sich an den Bruchrändern ein Paar entgegengesetzt rotierender Spiralwellen [43,44].

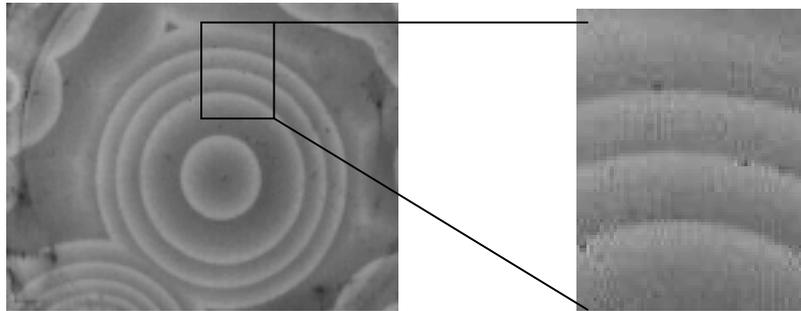


Abb. 3.6: Wellenfronten in einem target-Muster

Zur Veranschaulichung der Entstehung von Spiralwellen, soll eine einzelne (schematische) Wellenfront wie in Abbildung 3.7 betrachtet werden. Als Grundlage zur Erklärung dient ein Modell für *zelluläre Automaten* [45-47]. Dabei werden an Stelle von Differentialgleichungen Netzwerke mit diskreter Zeit und einer begrenzten Anzahl möglicher Zustände verwendet.

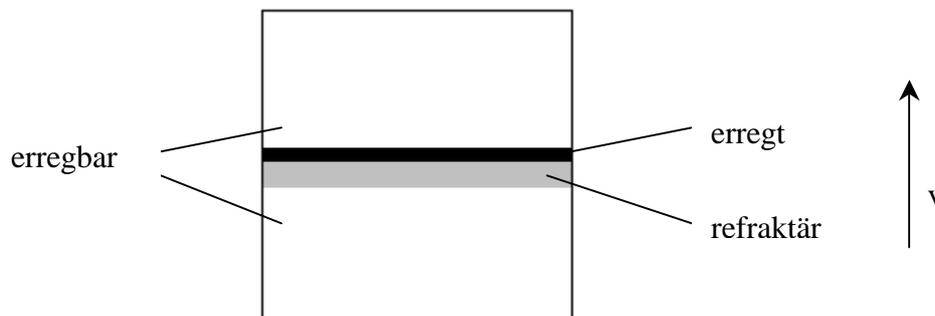


Abb. 3.7: Wellenfront in einem erregbaren Medium

Die Front bewegt sich mit der Geschwindigkeit v in die durch den Pfeil bezeichnete Richtung. Der vordere Teil der Wellenfront ist dabei in einem erregten Zustand, der hintere Teil befindet sich im refraktären Zustand. Das gesamte umgebende Medium ist erregbar. Da der Zustand des Mediums vor und hinter der Welle der gleiche ist, kann eine Wellenfront beliebig innerhalb des Mediums aufgebrochen werden, sodass eine Spitze entsteht. Abbildung 3.8 a

zeigt eine solche Spitze direkt nach dem Aufbrechen der planaren Front. Innerhalb des Mediums kann ein Element in den erregten Zustand übergehen, wenn ein Nachbarelement erregt ist, oder durch eine externe Störung. Übergänge in den erregten Zustand sind nur aus dem erregbaren Zustand möglich.

Grundlage des Modells ist ein zweidimensionales Netzwerk, das aus Elementen besteht, die durch die Indizes i und j (für die beiden Raumrichtungen) beschrieben werden [48]. Der Zustand jedes Elements wird durch zwei Variablen Φ_{ij}^n und u_{ij}^n festgelegt. Der Index n bezeichnet die diskreten Zeitschritte. Die Übergänge zwischen den Zuständen folgen den Bedingungen:

$$\Phi_{ij}^{n+1} = \begin{cases} \Phi_{ij}^n + 1, & \text{falls } 0 < \Phi_{ij}^n < \tau_e + \tau_r, \\ 0, & \text{falls } \Phi_{ij}^n = \tau_e + \tau_r, \\ 0, & \text{falls } \Phi_{ij}^n = 0 \text{ und } u_{ij}^n < h, \\ 1, & \text{falls } \Phi_{ij}^n = 0 \text{ und } u_{ij}^n \geq h. \end{cases} \quad (3.10)$$

Der Parameter Φ_{ij}^n stellt eine ganzzahlige Variable des Elements in der Ebene (i, j) dar. Mit $\Phi_{ij}^n = 0$ wird der erregbare Zustand charakterisiert. Ein Element befindet sich in einem erregten Zustand, wenn $0 < \Phi_{ij}^n < \tau_e$. Für $\tau_e < \Phi_{ij}^n \leq \tau_e + \tau_r$ liegt ein refraktärer Zustand vor. Nach Gleichung (3.10) geht ein Element in (i, j) vom erregbaren in den erregten Zustand über, wenn u_{ij}^n eine Schwelle h übersteigt. Danach führt dieses Element ein Reihe von Übergängen aus, bei dem jedes Mal der Wert um eins erhöht wird. Wenn der Wert gleich $\tau_e + \tau_r$ wird, kehrt ein Element in den anfänglichen Zustand der Erregbarkeit zurück. Der Parameter u_{ij}^n kann als „Aktivator-Konzentration“ in (i, j) betrachtet werden. Ein Aktivator wird durch Elemente im erregten Zustand gebildet, kann aber auch wieder zerfallen. Diese beiden Effekte werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$u_{ij}^{n+1} = gu_{ij}^n + \sum C(k,l) I_{i+k,j+l}^n \quad (3.11)$$

Dabei gilt:

$$C(k,l) = \begin{cases} 1, & \text{falls } 0 < \Phi_{ij}^n \leq \tau_e \\ 0, & \text{falls } \tau_e < \Phi_{ij}^n \leq \tau_e + \tau_r \text{ oder } \Phi_{ij}^n = 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Die Koeffizienten $C(k,l)$ bestimmen das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den Elementen in der Ebene. Sie verschwinden für großes k und l . Normalerweise reicht es aus, nur Wechselwirkungen zwischen benachbarten Elementen zu berücksichtigen, d. h. man legt fest:

$$C(k,l) = \begin{cases} 1, & \text{falls } |k| \leq 1 \text{ und } |l| \leq 1, \\ 0, & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (3.13)$$

Der Parameter h stellt die Schwelle der Erregbarkeit dar und der Ausdruck $1/(1-g)$ beschreibt die Halbwertszeit eines Aktivators [49,50].

Das Verhalten der Welle hängt wesentlich von der effektiven Erregbarkeit des Mediums ab. Diese wird durch die Erregbarkeitsschwelle h , der Dauer des erregten Zustandes τ_e und den Wert des Koeffizienten g bestimmt. Die Erregbarkeit steigt mit τ und g und nimmt ab, wenn die Schwelle h erhöht wird. Bei genügend hoher Erregbarkeit wächst eine Spitze am freien Ende und die Propagation der planaren Front in die ursprüngliche Richtung wird verlangsamt. Auf diese Weise entwickelt sich eine Spiralwelle. (Abbildung 3.8 a-d)

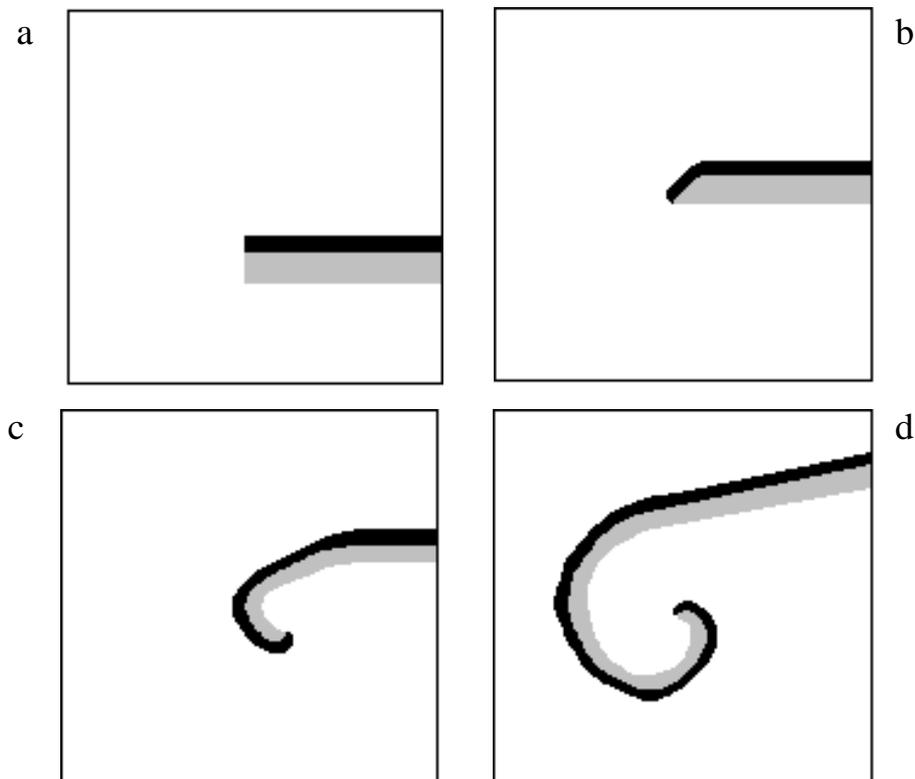


Abb. 3.7: Entstehung einer Spiralwelle

Das Modell zellulärer Automaten zeigt sehr anschaulich die Bildung von Spiralwellen. Dieses theoretische Modell ist zwar für Simulationen sehr gut verwendbar, ist aber nicht unbedingt geeignet, experimentelle Ergebnisse befriedigend zu erklären. Dazu ist es besser eine Theorie zu betrachten, die vor allem auf die Krümmung der Wellenfront eingeht.

Wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, bildet sich durch Aufbrechen einer Welle eine Spitze, die im Englischen als *tip* bezeichnet wird. Außer sich in die normale Richtung weiterzubewegen, kann eine Wellenfront an ihrer Spitze wachsen oder kontrahieren. Die Geschwindigkeit G einer solchen tangentialen Bewegung hängt von der Krümmung K_0 der Wellenfront in der Nähe der Spitze ab. G_0 ist die Geschwindigkeit der Spitze, die sich aus einer planaren Welle ergibt. Für genügend kleine Krümmungen K_0 erhält die Geschwindigkeit G für eine gekrümmte Front eine lineare Korrektur in K_0 , d. h. $G = G_0 - \gamma K_0$ [51].

Stabile Spiralwellen bilden sich nur, wenn $\gamma > 0$. Dies ist in einem erregbaren Medium dann der Fall, wenn die Geschwindigkeit des Wachstums mit zunehmender Krümmung abnimmt.

Abbildung 3.9 a zeigt drei Wellenfronten eines target-Musters. Werden diese aufgebrochen, entwickeln sich bei geeigneter Erregbarkeit des Mediums Spiralwellen (Abb. 3.9 b-d).

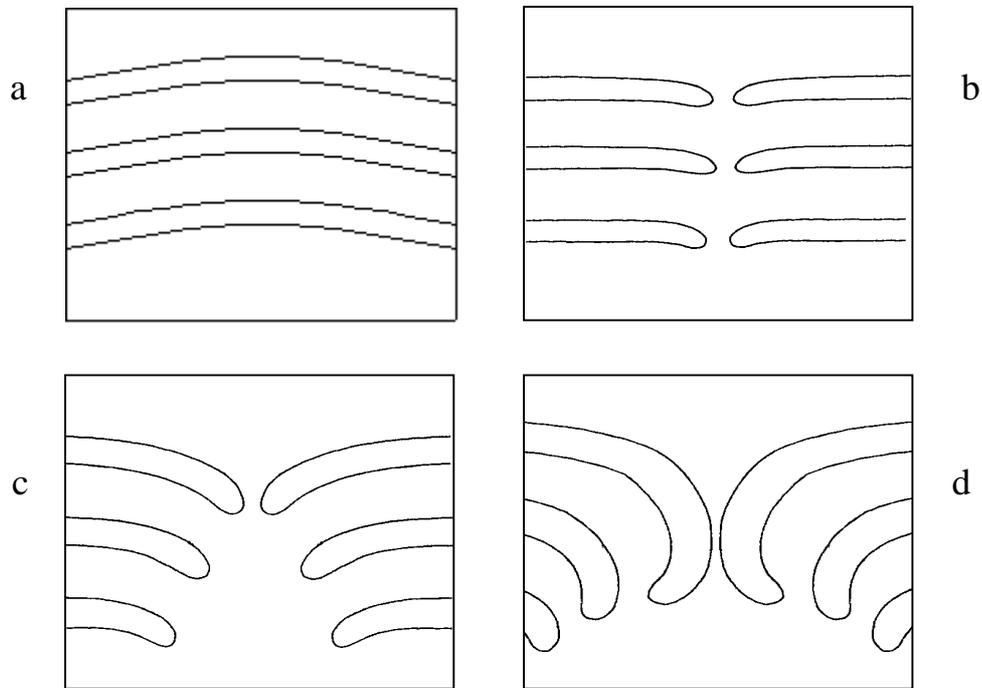


Abb. 3.9: Entstehung von Spiralwellen in einem kontinuierlichen Reaktions-Diffusions-System.

Realistische Beispiele für erregbare Medien sind nichtlineare Reaktions-Diffusions-Systeme. Abbildung 3.10 zeigt eine Doppelspirale auf einer Polysulfonmembran als Trägermedium. Bei diesem Reaktionssystem handelt es sich um die experimentell gut untersuchte Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion). Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung dieses Reaktionssystems in zweidimensionalen Medien (Kapitel 4).

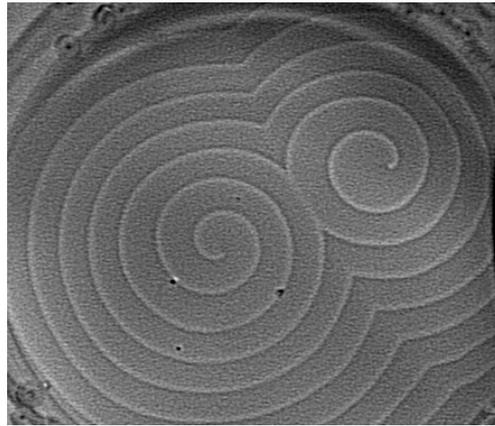


Abb. 3.10: Entgegengesetzt rotierende Spiralwellen in der BZ-Reaktion

Spiralwellen nehmen in stark erregbaren Medien die Form einer archimedische Spirale an, die um ein ortsfestes Zentrum kreist. Die Spiralen rotieren alle - im Gegensatz zu target-Wellen - mit der gleichen Periode und Frequenz [52]. Dabei bleibt die Form der Wellenfront erhalten, d. h. die lokale Krümmung ist zeitlich konstant. Wandert der Ursprung der Spirale nicht, so entspricht die Krümmung der Welle am Rotationszentrum $K(0)$ der kritischen Krümmung K_{krit} . Aus diesem Grund ist der Ursprung der Spirale als kreisförmiger Bereich aufzufassen, der als *Kern* der Spirale bezeichnet wird (Abbildung 3.11). In diesen Bereich kann die Welle nicht vordringen, da ihre Krümmung an der Grenze des Kerns gleich der kritischen Krümmung und ihre Propagationsgeschwindigkeit somit gleich Null ist.

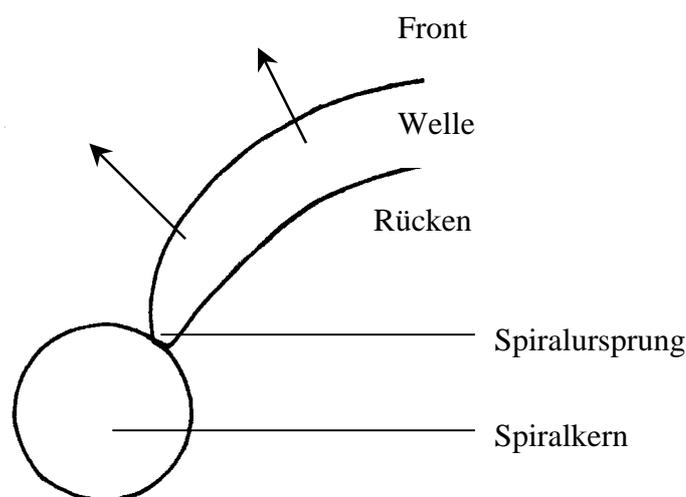


Abb. 3.11: Rotation der Spiralspitze um den Kern

Der Radius des Kerns ist abhängig von der Erregbarkeit des Systems. Der Spiralkern kann umso größer werden, je geringer die Erregbarkeit ist. Für die Rotationsfrequenz ω der Spirale um den Kern gilt nach Zykov [40] folgender Ausdruck:

$$\omega = \Lambda \sqrt{D_{\text{auto}} \nu_0 K_{\text{krit}}^{3/2}} \quad (3.14)$$

Darin ist Λ eine universelle dimensionslose Konstante mit dem Wert $\Lambda \approx 0.685$.

Auch „mehrmilige“ Spiralwellen konnten experimentell realisiert werden [53]. Abbildung 3.12 zeigt solche Spiralen, die jeweils um einen gemeinsamen Kern rotieren.

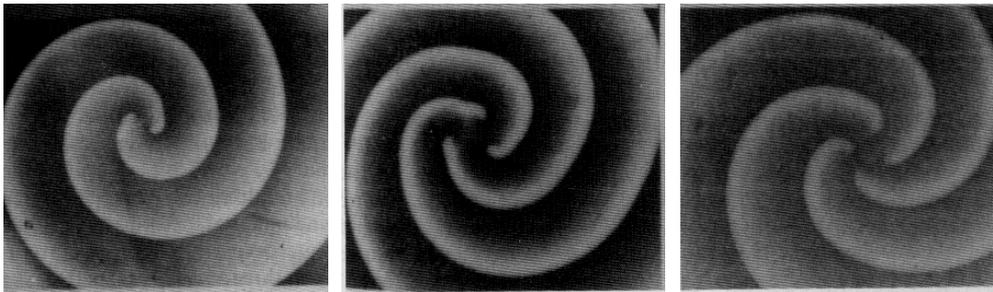


Abb. 3.11 Mehrarmige Spiralwellen in der BZ-Reaktion [53]

Mäandern von Spiralwellen

Solange Spiralwellen nicht durch eine Störung beeinflusst werden, rotiert die Spirale kreisförmig um einen ortsfesten Ursprung. Wenn sich die Erregbarkeit des Mediums ändert, können die Spiralwellen instabil werden und ihr Ursprung bewegt sich auf epizyklischen Trajektorien durch das erregbare Medium. Diese Bewegung bezeichnet man als *Mäandern* [54]. In einer Ebene mit den Raumachsen Z_1 und Z_2 können die Epizyklen mit folgenden Gleichungen phänomenologisch beschrieben werden:

$$z_1(t) = R \cos(\Omega t) + r \cos(\omega t) \quad (3.15)$$

$$z_2(t) = R \sin(\Omega t) + r \sin(\omega t)$$

Hierbei bezeichnet r den Radius eines Kreises, dessen Mittelpunkt auf einem weiteren Kreis mit dem Radius R liegt. Die beiden Kreise rotieren mit den entsprechenden Frequenzen ω und Ω . Dabei entspricht ω der primären Rotationsfrequenz der (ortsfesten) Spirale und r dem Radius des ursprünglichen Spiralkerns. Die Koordinaten $z_1(t)$ und $z_2(t)$ beschreiben die Lage eines Punktes auf dem Kreis mit dem Radius r , also die Lage des Spiralursprungs in der Z_1 - Z_2 -Ebene. Durch zwei sich überlagernde Frequenzen entsteht also die epizyklische Bewegung dieses Punktes. Die beiden sich überlagernden Frequenzen sind zum einen die primäre Frequenz ω und die sekundäre Frequenz ω' , die die primäre Bewegung moduliert. Daraus resultiert die Schwebungsfrequenz $\Omega = \omega - \omega'$. Die epizyklische Bewegung des Spiralursprungs wird deshalb auch als „zusammengesetzte Rotation“ bezeichnet. In Abbildung 3.13 sind einige Beispiele epizyklischer Trajektorien gezeigt.

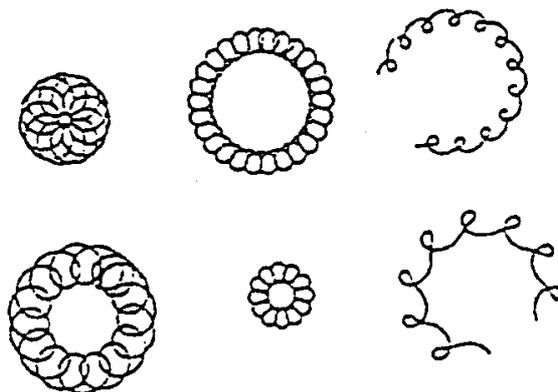


Abb. 3.13: Epizyklische Trajektorien

Auch im Rahmen dieser Arbeit konnte experimentell eine Mäanderbewegung von Spiralwellen gefunden werden. Die Beschreibung der experimentellen Bedingungen und weitere Erläuterungen dazu erfolgen in Abschnitt 4.2.

Resonanz-Effekt

Die Entwicklung einer Wellenfront in einer Ebene kann durch verschiedene Gleichungen beschrieben werden. Dazu wird zunächst ein kartesisches Koordinatensystem in einer Ebene eingeführt (Abbildung 3.14)

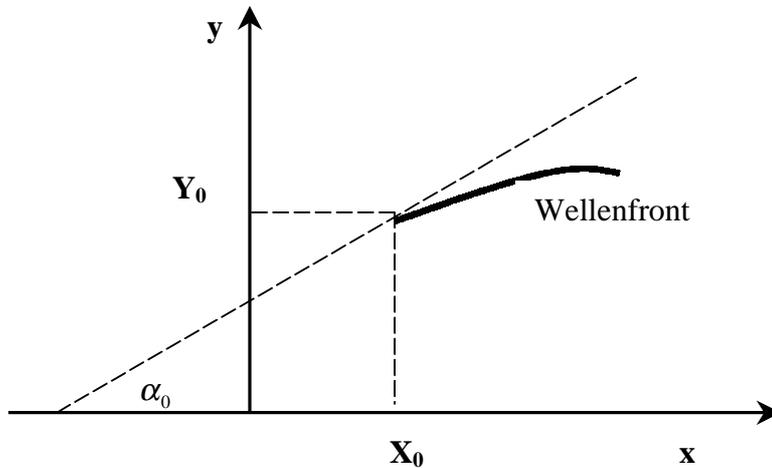


Abb. 3.14: Festlegung des Endpunktes der Wellenfront

$X_0(t)$ und $Y_0(t)$ sind die Koordinaten der Spitze der Welle zu einem Zeitpunkt t . α_0 ist der Winkel zwischen der Tangente an die Front am Endpunkt und der x -Achse. Durch die Parameter α_0 , X_0 und Y_0 ist die Position einer Front in der Ebene somit eindeutig festgelegt. Der Endpunkt bewegt sich gleichzeitig in die normale Ausbreitungsrichtung mit der Geschwindigkeit $V(0) = V_0 - DK_0$ und in die tangentielle Richtung mit der Geschwindigkeit G . Die Koordinaten ändern sich mit der Zeit nach folgenden Gleichungen:

$$X_0/t = -V(0) \sin \alpha_0 - G \cos \alpha_0 \quad (3.16)$$

$$Y_0/t = V(0) \cos \alpha_0 - G \sin \alpha_0$$

Die Entwicklung des Winkels α_0 folgt der Gleichung:

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial l} + GK_0 \quad (3.17)$$

Der erste Term in (3.13) berücksichtigt die Rotation, während der zweite Term Änderungen von α in Bezug auf das tangentielle Wachstum der Front beschreibt. Mit $V_0 - DK$, ergibt sich:

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial t} = -D \frac{\partial K}{\partial l} + GK_0 \quad (3.18)$$

Durch die Modulation der Parameter eines Mediums kann dessen Erregbarkeit und somit die kritische Krümmung K_{krit} geändert werden. Ändert sich diese periodisch mit der Zeit, gilt:

$$K_{\text{krit}}(t) = K_{\text{krit}} + K_1 \cos(\omega_1 t + \varphi) \quad (3.19)$$

Ist nun $K_1 \ll K_{\text{krit}}$ und die Modulationsfrequenz ω_1 ungefähr gleich der Rotationsfrequenz ω_0 der Spiralwelle, so kann ein sogenannter *Resonanz-Effekt* beobachtet werden [55,56]. Die Abbildung 3.15 zeigt die Resonanzbewegungen des Endpunktes einer Spiralwelle bei periodischer Modulation der Erregbarkeit des Mediums.

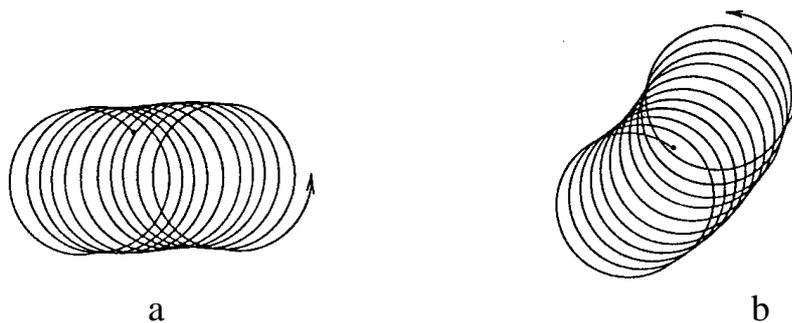


Abb. 3.15: Resonanz von Spiralwellen

Die Trajektorien in Abbildung 3.15 wurden aus Simulationsrechnungen erhalten [56,57]. Die Frequenz der Spiralwelle ist $\omega = 0,3186$. Der Parameter K_{krit} variiert periodisch mit der Frequenz (a) $\omega_1 = 0,315$ und (b) $\omega_2 = 0,32$.

3.2.3 Muster in drei Raumdimensionen

Dreidimensionale chemische Wellen sind weniger gut untersucht als Strukturen in zwei Raumdimensionen. Grundsätzlich sind aber die Gesetzmäßigkeiten der Wellenausbreitung in zweidimensionalen Systemen auf solche in drei Dimensionen übertragbar. Die Oberfläche

einer dreidimensionalen Wellenfront ist an jedem Punkt durch zwei lokale Krümmungsradien R_1 und R_2 bzw. durch zwei lokale Krümmungen $K_1 = 1/R_1$ und $K_2 = 1/R_2$ charakterisiert. Analog zu Gleichung (3.9) für zwei Dimensionen, ist für kleine Krümmungen die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen gegeben durch:

$$v = v_0 - 2DK_{1,2} \quad (3.20)$$

Für die mittlere Krümmung $K_{1,2}$ gilt dabei: $K_{1,2} = (K_1 + K_2)/2$.

Verlängert man eine rotierende Spiralwelle in einer Ebene nach oben, so erhält man ein dreidimensionales Wellenmuster, das als *Rollenwelle* bezeichnet wird. Die Rollenwelle dreht sich um ein lineares *Filament* in ihrem Zentrum (Abb. 3.16)

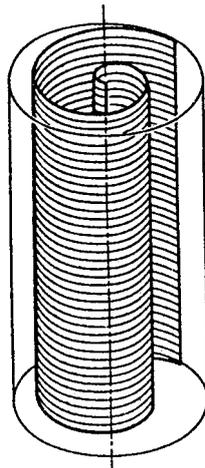


Abb. 3.16: Rollenwelle [58]

Das Filament muss aber nicht notwendigerweise eine gerade Linie sein. Es kann auch gekrümmt und zu einem Kreis geschlossen vorliegen. In diesem Fall ergibt sich eine ringförmige Rollenwelle, wie sie in Abbildung 3.17 dargestellt ist.

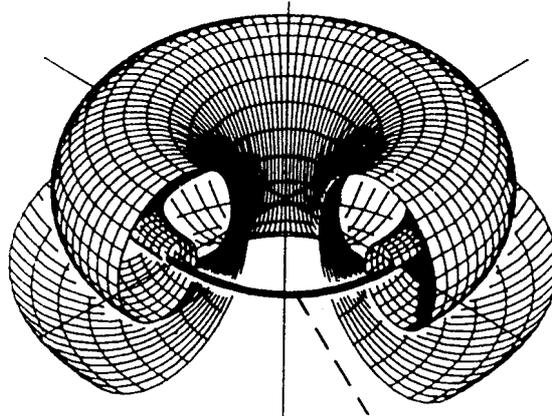


Abb. 3.17: Ringförmige Rollenwelle [58]

Ringförmige Wellen sind meist nicht über längere Zeit stabil. Vielmehr schrumpfen sie während einiger Rotationen um das Filament und verschwinden schließlich.

Auch weitaus kompliziertere Muster, die keine direkte zweidimensionale Entsprechung haben, sind möglich. Ein Beispiel dafür ist eine verdrillte Rollenwelle wie in Abbildung 3.18. Sie entsteht, wenn eine Rollenwelle mit geradlinig verlaufendem Filament entlang ihrer vertikalen Achse verdrillt wird.

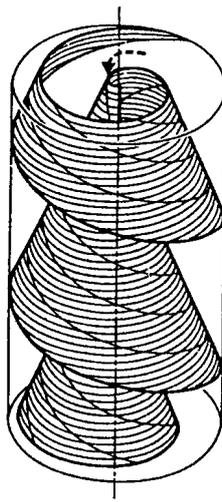


Abb. 3.18: Verdrillte Rollenwelle [58]

Eine verdrillte Rollenwelle bewegt sich schraubenartig durch das Reaktionsmedium.

Aus den genannten Strukturelementen können verschiedene komplexe dreidimensionale Muster gebildet werden. Es können ineinander verschlungene ringförmige Wellen oder miteinander verbundene verdrehte Muster auftreten. Es gibt jedoch einige topologische Einschränkungen [59,60], welche die Anzahl der möglichen Kombinationen begrenzen. So können sich unverdrehte ringförmige Rollenwellen zum Beispiel nicht zu Ketten verbinden.

3.2.4 Stationäre Muster: Turing-Strukturen

Alle bisher in diesem Abschnitt beschriebenen Wellen sind im Reaktionsmedium ständig in Bewegung. Daneben gibt es aber auch chemische Muster, die sich innerhalb eines Reaktions-Diffusions-Systems weder zeitlich noch räumlich verändern.

Der erste, der die Möglichkeit solcher Selbstorganisationsphänomene vorhersah, war der britische Mathematiker Alan Turing [61]. Aus diesem Grund werden die beschriebenen Muster auch Turing-Strukturen genannt. Turings Hauptinteresse lag darin, eine chemische Grundlage dafür zu finden, wie Gestalt, Struktur und Funktion in lebenden Systemen entstehen. Dies ist ein Prozess, der in der Biologie als *Morphogenese* bezeichnet wird. Er konnte zeigen, dass aus einem unstrukturierten raum-zeitlichen Zustand spontan geordnete Muster entstehen können. Voraussetzung dafür ist, dass die autokatalytische Spezies, oder *Aktivator*, langsamer diffundiert als der *Inhibitor*. Ein Inhibitor ist eine Substanz, die mit der autokatalytischen Spezies reagiert und somit die Konzentration des Aktivators verringert. Damit Turing-Strukturen spontan entstehen, muss also der Quotient der Diffusionskoeffizienten von Aktivator und Inhibitor (D_A/D_I) kleiner als Eins sein. Die Konzentration des Aktivators kann in diesem Fall lokal anwachsen, da sich der Inhibitor relativ rasch im System verteilt. Andererseits wird aber durch die weitreichende Inhibierung verhindert, dass sich der Aktivator im gesamten System gleichmäßig ausbreitet.

Bei chemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen sind die Diffusionskoeffizienten der Aktivator- und Inhibitorspezies meistens sehr ähnlich. Deshalb war es auch lange sehr schwierig, Turing-Muster in nichtlinearen Reaktionen experimentell zu erhalten. Die erste chemische Turing-Struktur konnte 1990 von einer französischen Arbeitsgruppe in Bordeaux experimentell realisiert werden [62,63]. Das verwendete System war die zuvor bereits gut

bekannte Chlorit-Iodid-Malonsäure-Reaktion (CIMA-Reaktion) in einem offenen Gelreaktor. In der Abbildung 3.19 werden typische Muster in der CIMA-Reaktion gezeigt.

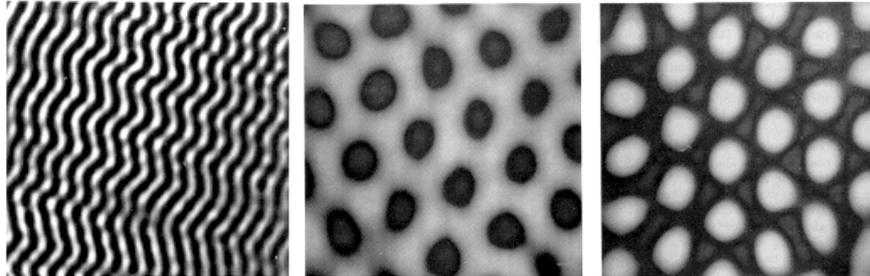


Abb. 3.19: Turing-Strukturen in der CIMA-Reaktion

Die Bilder zeigen Zick-Zack-Muster und hexagonale Punktmuster. Unter einem hexagonalen Punktmuster ist eine Struktur zu verstehen, bei der jeder Punkt regelmäßig von sechs weiteren Punkten umgeben ist

3.2.5 Räumliche Musterbildung in nichtchemischen Systemen

Biologische Systeme

Ein aktuelles Beispiel für einen Selbstorganisationsprozess in der Biologie sind Calciumwellen [64,65]. Dabei handelt es sich um ein Phänomen aus der Zellbiologie: Ca^{2+} ist ein wichtiger Signalstoff, der eine Vielzahl von Zellfunktionen steuern kann. Wesentlich für die Freisetzung von Ca^{2+} ist die Produktion von Inositol(1,4,5)triphosphat (IP_3), das von Phospholipaseenzymen gebildet wird. Nachdem IP_3 von diesen Enzymen in das Zellplasma abgegeben wurde, bindet es an einen intrazellulären Rezeptor (IP_3R) und setzt damit Ca^{2+} aus dem endoplasmatischen Reticulum frei.

Mit bestimmten Fluoreszenzfarbstoffen kann man Ca^{2+} -Änderungen in der Zelle unter dem Mikroskop sichtbar machen. Mit der Methode der konfokalen Mikroskopie ist es möglich Schnittbilder der Ca^{2+} -Konzentration zu erzeugen. In Abbildung 3.20 ist ein solches, durch

die Ca^{2+} -Aktivität erzeugtes Muster zu erkennen. Man sieht eine Spiralwelle, die stark den Wellen in der BZ-Reaktion ähnelt.

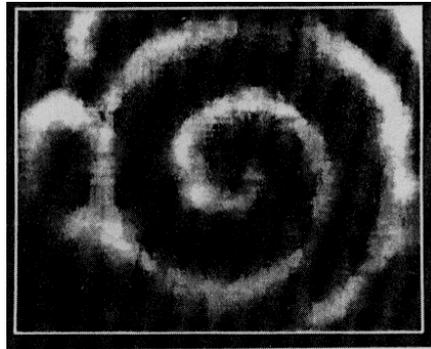


Abb. 3.20: Durch unterschiedliche Ca^{2+} -Konzentrationen erzeugte Spiralwelle [66]

Ein weiteres Beispiel für Musterbildung in der Biologie ist der Schleimpilz *Dictyostelium discoideum* [67-73]. Dieses Beispiel stellt eine höhere Ebene biologischer Ordnung dar, denn es geht nicht mehr um organisiertes Verhalten innerhalb einer Zelle, sondern um eine Form der Organisation, die sich zwischen Zellen abspielt.

Dictyostelium Amöben ernähren sich von Bakterien und wachsen als einzelne unabhängige Zellen. Ist der zur Verfügung stehende Nahrungsvorrat fast erschöpft, vereinigt sich eine Vielzahl von Amöben zu einem mehrzelligen Organismus aus bis zu 100 000 Zellen. Die Aggregation wird durch den Botenstoff *zyklisches Adenosin-Monophosphat* (cAMP) gesteuert. Einige Zellen wirken als Schrittmacher und senden rhythmische Pulse von cAMP aus. Dies bewirkt eine Bewegung der Zellen auf die Schrittmacherzellen zu, also in die Richtung zunehmender cAMP-Konzentration. Dabei fangen sie selber an, cAMP zu produzieren. Damit ist ein nichtlinearer Rückkopplungsprozess angelaufen, der immer mehr Zellen dazu bringt, sich um Schrittmacherzellen anzusammeln. Die Abbildung 3.21 zeigt auf diese Weise gebildete pulsierende Wellen in Form von Spiralen.



Abb. 3.21: Strukturen des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum*

Systeme in der Physik

Erhitzt man eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Glasplatten, so kann man Organisation in Form eines Wabenmusters aus sechseckigen Zellen konvektierender Flüssigkeit entstehen sehen. Diese Muster hat der französische Forscher Henri Benard bereits im Jahr 1900 entdeckt. Der erste Erklärungsversuch dafür stammt von Lord Rayleigh aus dem Jahr 1916. Heute weiß man, dass sich dieses Phänomen durch die nichtlinearen Gleichungen der sogenannten Rayleigh-Benard-Instabilität beschreiben lässt.

Im linken Teil der Abbildung 3.22 ist ein Konvektionsmuster in einer Petrischale zu sehen. Rechts daneben ist in einer Vergrößerung die wabenförmige Struktur der einzelnen Konvektionszellen zu erkennen.

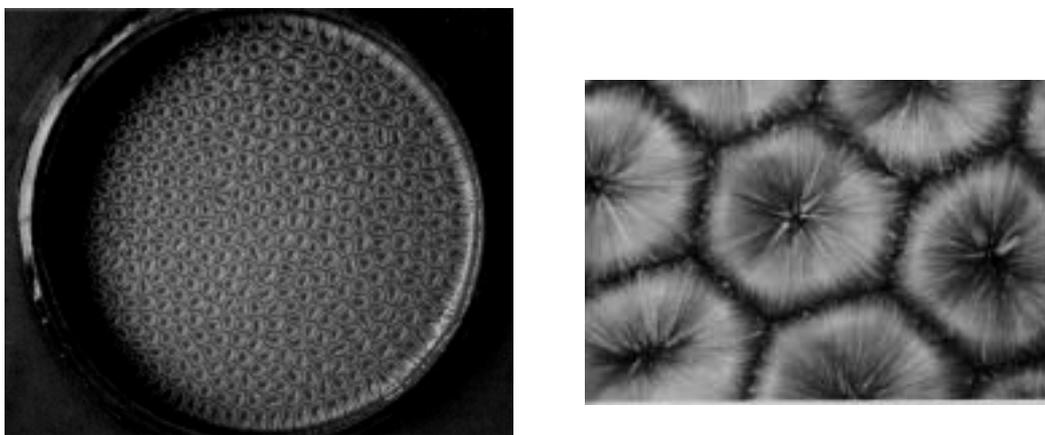


Abb. 3.22: Konvektionsmuster, Gesamtansicht (links) und Nahaufnahme (rechts) [74]

Im Experiment wird eine Flüssigkeit in eine Petrischale gegeben und auf eine Wärmequelle, zum Beispiel eine Herdplatte, gestellt. Die Wärme kann nun von unten nach oben durch Wärmeleitung, durch Konvektion oder durch beide Vorgänge transportiert werden. Durch die von unten zugeführte Wärmeenergie baut sich senkrecht durch die Flüssigkeit hindurch eine Temperaturdifferenz auf. Die Flüssigkeit bleibt makroskopisch betrachtet noch so lange in Ruhe, bis die Temperaturdifferenz eine gewisse Grenze erreicht. Unterhalb dieser Grenze wird die Hitze allein durch Wärmeleitung durch die Flüssigkeit transportiert, oberhalb der Grenze setzt die Konvektion ein. Diese lässt wärmere, spezifisch leichtere, sogenannte „Rollen“ am Grund der Flüssigkeit durch die kühlere, dichtere Flüssigkeit darüber, aufsteigen. Gleichzeitig ergibt sich das bienenwabenartige Muster aus dem Zusammenspiel von Auftrieb, Wärmediffusion und Reibungskräften. Die Zellen bleiben sichtbar, solange in der Flüssigkeit die Temperaturdifferenz aufrechterhalten wird.

Systeme in der Astronomie

Neben den bisher beschriebenen strukturbildenden Systemen, die alle im Labor beobachtet und untersucht werden können, gibt es auch solche Systeme, die in einem sehr viel größeren Maßstab Muster bilden. Ein Beispiel dafür ist die Sternbildung in Galaxien.

Eine Galaxie, wie beispielsweise unsere ist Milchstraße, eine riesige Ansammlung von Sternen. Spiralgalaxien, wie in Abbildung 3.23, bilden dabei den überwiegenden Teil der Galaxien.



Abb. 3.23: Spiralgalaxien

Gegliederte Spiralarme umkreisen hier ein wesentlich dichteres Zentrum, den sogenannten Kern.

4. Kontrolle und Kopplung von Spiralwellen

Ein Großteil der Arbeit beschäftigt sich mit Spiralwellen in der BZ-Reaktion. Chemische Wellen sind schon lange Gegenstand intensiver Forschung und an einer Vielzahl biologischer, chemischer und auch technischer Prozesse beteiligt [75-79]. Ein zentrales Problem besteht in der gezielten Kontrolle ihres dynamischen Verhaltens. Besonders die Kontrolle von Spiralwellen ist von Interesse, da solche Strukturen als „geometrische“ Schrittmacher agieren können und Wellen in einem erregbaren System aussenden. In diesem Fall kann eine periodische Störung der zugrundeliegenden nichtlinearen Reaktion dazu benutzt werden, die Bewegung einer Welle zu kontrollieren. In der lichtsensitiven Variante der BZ-Reaktion, z. B., gelang es, die Bewegung des Spiralzentrums durch eine periodische Modulation der Beleuchtungsstärke und damit der Erregbarkeit zu kontrollieren [80-83]. In dieser Reaktion wird die Produktionsrate der inhibitorischen Spezies Bromid durch Licht erhöht und dadurch die Erregbarkeit des Reaktions-Diffusions-Systems vermindert. Weitere Systeme mit periodisch getriebenen Spiralwellen wurden untersucht, wie z. B. in katalytischen Oberflächenreaktionen [84]. Auch theoretische Arbeiten über getriebene Spiralwellen wurden durchgeführt [85,86]. Die Berechnungen zeigen verschiedene Arten nichtlinearen Antwortverhaltens wie Resonanz-Drift, Entrainment und unregelmäßiges Verhalten der Bewegung des Spiralursprungs.

An der Mehrzahl der chemischen und biologischen Systeme, in denen Strukturbildung beobachtet wurde, sind Ionen beteiligt. Im Reaktionsablauf spielen somit elektrisch geladene Reagentien oder Zwischenprodukte eine wichtige Rolle. Sind ionische Spezies an der strukturbildenden Reaktion beteiligt, bietet sich ein von außen angelegtes Feld als Kontrollgröße an. Experimentelle Untersuchungen über Effekte elektrischer Felder auf chemische Wellen in ein- und zweidimensionalen erregbaren Medien wurden mit mehreren Reaktionsystemen durchgeführt, wie z. B. der BZ-Reaktion [87-89], der Iodat-Arsenige Säure-Reaktion [90,91] und dem Quecksilber-Chlorid-Kaliumiodid-System [92]. In all diesen Arbeiten wurde das elektrische Feld in der Ebene der Wellenausbreitung angelegt. Die Migration der Ionen muss zusammen mit der molekularen Diffusion der chemischen Spezies

berücksichtigt werden, da beide Transportmechanismen zum Verhalten des Systems beitragen.

In der vorliegenden Arbeit werden Spiralwellen in der klassischen, ferroin-katalysierten BZ-Reaktion untersucht, die sich in einem offenen Membranreaktor bilden. Im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen wird das elektrische Feld *senkrecht* zur Membranebene angelegt. Ein elektrisches Wechselfeld beeinflusst den Austausch von Ionen zwischen der Membran und der Umgebung und steuert so die Erregbarkeit des Systems. Auf diese Weise können Spiralwellen auch in solchen Systemen kontrolliert werden, die nicht lichtempfindlich sind.

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen zur Kontrolle und Kopplung von Spiralwellen in der BZ-Reaktion beschrieben. Zunächst wird das Reaktionssystem selbst und ein Mechanismus dazu vorgestellt. In einem weiteren Teil folgt die Beschreibung der experimentellen Durchführung und danach die Darstellung der Ergebnisse. Schließlich werden noch Modellrechnungen sowohl zur Störung als auch zur Kopplung von Spiralwellen gezeigt.

4.1 Die Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion

Unter dem Namen Belousov-Zhabotinsky-Reaktion werden eine ganze Gruppe von oszillierenden Reaktionen zusammengefasst, deren gemeinsames Kennzeichen die katalysierte Bromierung und Oxidation eines organischen Substrates in schwefelsaurem Medium ist. Die BZ-Reaktion wurde 1958 von dem russischen Chemiker B. Belousov zufällig entdeckt [8]. Belousov beobachtete bei der cerimetrischen Titration von Zitronensäure mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in schwefelsaurem Medium einen periodischen Farbwechsel des Systems. Zhabotinsky erkannte einige Jahre später, dass das ursprünglich eingesetzte Substrat Zitronensäure durch andere organische Säuren, wie z.B. Malonsäure, Brommalonsäure, Äpfelsäure, Acetondicarbonsäure oder Oxalsäure [7] ersetzt werden kann. Dadurch wurden die Oszillationen stabiler und besser reproduzierbar. Auch können anstelle des $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Redoxpaares andere Redoxpaare wie z.B. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, Ruthenium-(II)/(III)-trisbipyridyl oder wie in dieser Arbeit Ferroin/Ferriin verwendet werden [93]. Daneben sind noch sogenannte „unkatalysierte“ Varianten der BZ-Reaktion bekannt [94]. Das organische

Substrat, meist ein Phenol- oder Anilinderivat, fungiert bei diesen Reaktionen gleichzeitig als Katalysator.

In der vorliegenden Arbeit wurde die BZ-Reaktion mit Malonsäure als organischem Substrat und Ferroin/Ferriin als Redoxkatalysator untersucht.

Von R. J. Field, E. Körös und R. M. Noyes wurde 1972 ein erster detaillierter chemischer Mechanismus (FKN-Mechanismus) aufgestellt, der sowohl die zeitlichen als auch die räumlichen Oszillationen der BZ-Reaktion erklärt [95]. Der FKN-Mechanismus bildet auch heute noch die Grundlage für das Verständnis der BZ-Reaktion und ist trotz einiger unbeantworteter Detailfragen allgemein akzeptiert. Der Gesamtmechanismus (Abbildung 4.1) der BZ-Reaktion setzt sich aus zwei weitgehend unabhängigen Hauptprozessen A und B zusammen, die wechselseitig den Reaktionsverlauf kontrollieren und über einen Prozess C miteinander verknüpft sind. Prozess A enthält dabei nur nicht-radikalische Spezies (Singulettspezies), während im Gegensatz dazu Prozess B vorwiegend auf Radikalspezies beruht. Welcher der Prozesse zu einer bestimmten Zeit oder an einem bestimmten Ort dominiert, ist abhängig von der Bromidkonzentration, die von Prozess C beeinflusst wird. Oberhalb einer kritischen Bromidkonzentration kontrolliert Prozess A die Reaktion, unterhalb dieser Konzentration Prozess B. Bromid wird daher auch „Kontrollspezies“ der Reaktion genannt. Die autokatalytische Bildung von bromiger Säure ist die Ursache für die Nichtlinearität.

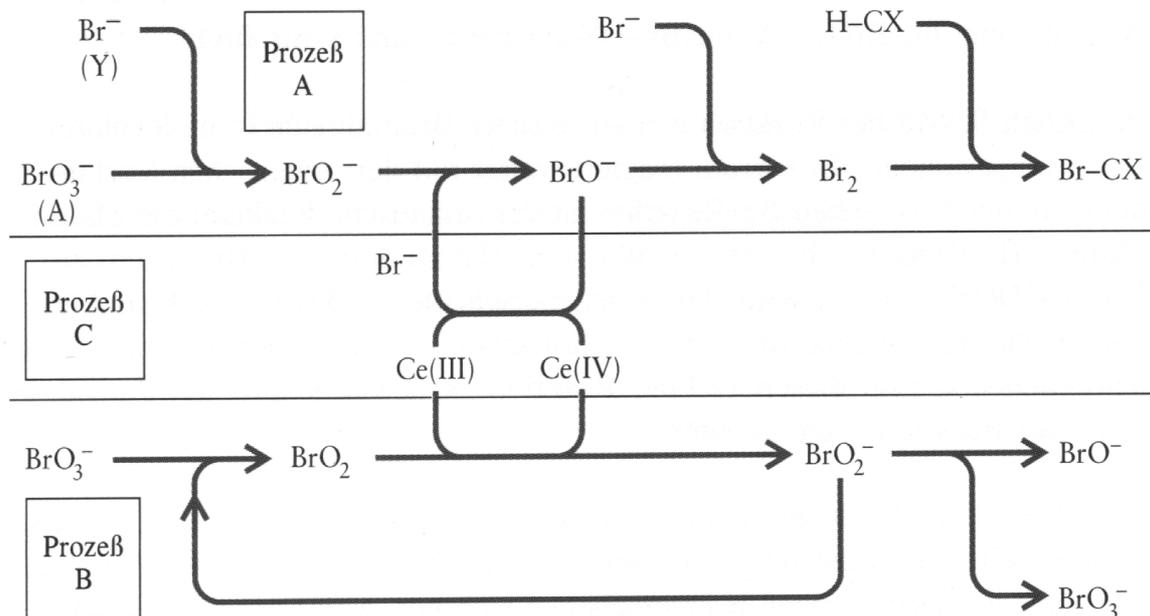
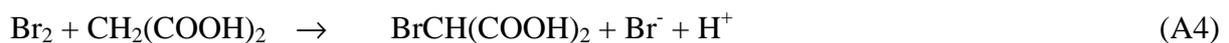


Abb. 4.1: Reaktionsschema für den FKN-Mechanismus

Prozess A

Der Prozess A kann als eine aufeinanderfolgende Übertragung von Sauerstoffatomen vom Bromation auf zwei Bromidionen betrachtet werden (A1 und A2), die in der Bildung von molekularem Brom resultiert (A3). Das gebildete Brom reagiert anschließend mit der Malonsäure zu Brommalonsäure (A4).



Gesamtreaktion:



Prozess B

Prozess B wird dann aktiv, sobald Prozess A praktisch zum Stillstand gekommen ist. Dann beginnt die Reaktion zwischen BrO_2^- - und BrO_3^- -Ionen mit der Umsetzung von Br^- und BrO_3^- zu konkurrieren. Dies geschieht, wenn der Vorrat an Bromid-Ionen, die durch Prozess A verbraucht werden, erschöpft ist. Prozess B unterscheidet sich also dadurch von Prozess A, dass er ohne Bromid-Ionen auskommt. Außerdem beinhaltet er im Unterschied zu Prozess A wenigstens einen Elektronentransfer-Redoxschritt (im Unterschied zu den Übertragungen von Sauerstoffatomen, die während des Prozesses A erfolgen), und er ist autokatalytisch.

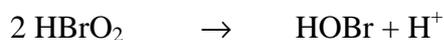
Der erste Schritt (B1) in Prozess B ist die Reaktion zwischen BrO_2^- (entstanden in A1) und BrO_3^- -Ionen. Dabei kommt es zur Bildung des radikalischen Moleküls Bromdioxid. Anschließend überträgt das Ce^{3+} ein Elektron auf das BrO_2 -Radikal (B2).



Gesamtreaktion:



In der Gesamtreaktion ist die autokatalytische Bildung von HBrO_2 zu erkennen. In Schritt B2 werden die beiden BrO_2 -Radikale, die in Schritt B1 aus einem Äquivalent HBrO_2 entstanden sind, in zwei Äquivalente HBrO_2 umgewandelt. Durch Disproportionierung von HBrO_2 wird die Autokatalyse beschränkt:



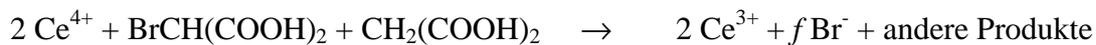
Prozess C

In Prozess C wird der Oszillationszyklus geschlossen.

Das in Schritt B2 gebildete Ce^{4+} setzt wiederum Br^- aus Brommalonsäure frei (C2). Dadurch steigt die Bromidkonzentration wieder an, so dass nach einer gewissen Zeit Prozess A wieder reaktionsbestimmend wird.

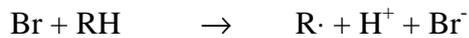
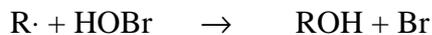


Gesamtreaktion:



f ist dabei ein mehr oder weniger frei wählbarer stöchiometrischer Parameter.

Prozess C ist auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung. Die hauptsächliche Quelle für Bromid scheint nach neueren Ergebnissen nicht die Oxidation von Brommalonsäure durch Ce^{4+} zu sein, sondern eine Radikalkettenreaktion [96,97]:

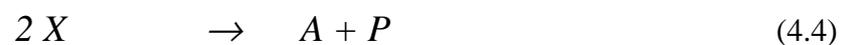


Dabei steht RH für eine Reihe organischer Spezies. In den letzten Jahren hat die Rolle von Radikalen in der BZ-Reaktion zunehmend Beachtung gefunden. Es wurden Oszillationen kleiner Amplitude und relativ großer Frequenz in Gegenwart von Silber- oder Thalliumionen beobachtet. Da Silber- bzw. Thalliumionen mit Bromidionen praktisch unlösliche Salze bilden, kann die Konkurrenz der Prozesse A und B um Bromid demnach nicht der einzige Kontrollmechanismus sein. Vielmehr existiert vor Allem in einem stark sauren Reaktionsmedium ein zweiter, radikalkontrollierter Zyklus. Diese Details sind aber für ein qualitatives Verständnis der BZ-Reaktion nicht ausschlaggebend.

Aus dem FKN-Mechanismus entwickelten Field und Noyes ein vereinfachtes Reaktionsschema, den sogenannten Oregonator, der die wesentlichsten Eigenschaften des FKN-Mechanismus zusammenfasst [98].

Der Oregonator

Das Modell geht von einer „chemical-pool-Annahme“ aus, d.h. es wird angenommen, dass Bromat, Ce^{3+} , Malonsäure und Schwefelsäure in großem Überschuss vorliegen und somit als konstante Parameter betrachtet werden können. Weiterhin wird angenommen, dass kurzlebige Zwischenstoffe wie das Radikal $BrO_2\cdot$ in einer geringen und damit praktisch konstanten Konzentration vorliegen. Diese beiden Annahmen ermöglichen eine Reduktion des FKN-Mechanismus auf die variablen Spezies $HBrO_2$, Br^- , Ce^{4+} und $HOBr$. Um den vereinfachten und formalen Charakter des Modells zu betonen, werden diese Zwischenstoffe mit Großbuchstaben bezeichnet. Dabei gilt: $HBrO_2 = X$, $Br^- = Y$, $Ce^{4+} = Z$, $HOBr = P$, $BrO_3^- = A$, $BrCH(COOH)_2 = B$. Somit ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Der Prozess A wird durch die ersten beiden Reaktionsschritte 4.1 und 4.2 wiedergegeben. Die autokatalytische Bildung und die Disproportionierung von bromiger Säure in Prozess B werden in Reaktionsschritt 4.3 und 4.4 zusammengefasst. Reaktionsschritt 4.5 drückt Prozess C aus. Unter der Annahme, dass alle fünf Reaktionen irreversibel ablaufen, P also ein inertes Produkt ist, kann man dieses Reaktionsschema durch drei gewöhnliche Differentialgleichungen ausdrücken:

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_3 c_A c_X - 2k_4 c_X^2$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = -k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + f k_5 c_B \quad (4.6)$$

$$\frac{dc_Z}{dt} = k_3 c_A c_X - k_5 c_B c_Z$$

Um die Gleichungen 4.6 weiter zu vereinfachen, werden die Konzentrationen X, Y und Z in die normierten Variablen x, y und z überführt:

$$x = \frac{c_X}{k_3 c_A / 2k_4}, \quad y = \frac{c_Y}{k_3 c_A / k_2}, \quad z = \frac{c_Z}{(k_3 c_A)^2 / k_4 k_5 c_B}, \quad \tau = k_5 c_B t \quad (4.7)$$

Außerdem werden noch die drei dimensionslosen Parameter ε , ε' und q wie folgt definiert:

$$\varepsilon = \frac{k_5 c_B}{k_3 c_A}, \quad \varepsilon' = \frac{2k_4 k_5 c_B}{k_2 k_3 c_A}, \quad q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3} \quad (4.8)$$

Für die Ratengleichungen in dimensionsloser Form ergibt sich damit:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = qy - xy + x(1 - x)$$

$$\varepsilon' \frac{dy}{d\tau} = -qy - xy + fz \quad (4.9)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z$$

Verwendet man in Gleichung 4.9 realistische Zahlenwerte, so zeigt sich, dass ε' typischerweise sehr viel kleiner (etwa um zwei Größenordnungen) als ε ist, d.h. die dimensionslose Konzentration von Bromid y kann durch x und z ausgedrückt werden. Für die Konzentration von Bromidionen bedeutet das, dass diese sich, abhängig von x und z, stets so einstellt, dass $\varepsilon' dy/d\tau \approx 0$ gilt. Mathematisch bedeutet das:

$$y = \frac{fz}{q+x} \quad (4.10)$$

Eliminiert man y mit Hilfe von Gleichung 4.10 aus Gleichung 4.9, so ergibt sich:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + \frac{f(q-x)z}{q+x} \quad (4.11)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z \quad (4.12)$$

Es bleiben also nur noch zwei dimensionslose Variable übrig. Diese zwei Variablen sind Grundlagen des sogenannten Zwei-Variablen-Oregonators.

4.2 Kontrolle von Spiralwellen

Der Membranreaktor

Für alle Untersuchungen von Spiralwellen in der BZ-Reaktion wurde der in Abbildung 4.2 gezeigte Reaktor verwendet. Mit Hilfe dieses Reaktors ist es möglich, ein elektrisches Feld senkrecht zum beobachteten Reaktionsmedium anzulegen.

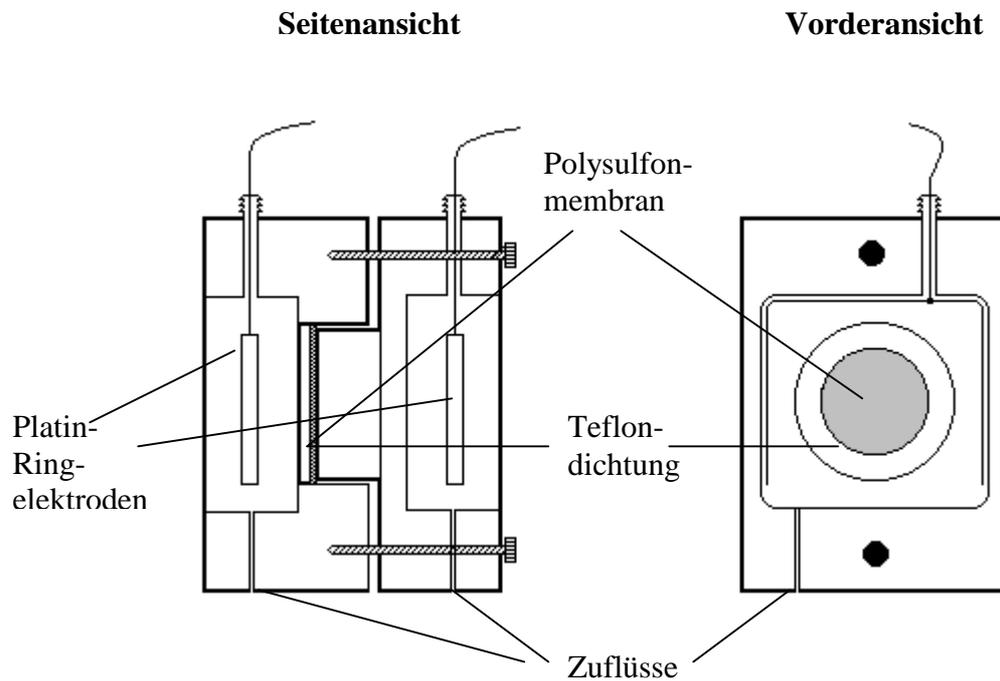


Abb. 4.2: Membranreaktor

Der Reaktor besteht aus zwei getrennten Reaktionskammern aus Plexiglas mit einem Volumen von jeweils ca. 28 ml. Deren Höhe beträgt 70 mm, die Breite 50 mm. Durch eine kreisförmig gefräste Aussparung von 30 mm Durchmesser in der einen und einem passenden positiven Gegenstück in der anderen Kammer ist es möglich, die Polysulfonmembran und zwei Teflondichtungen zwischen den Reaktionskammern zu befestigen. Die Teflondichtungen, zwischen denen die Polysulfonmembran gespannt wird, werden mit Siliconfett abgedichtet. Die beiden Reaktionskammern werden mit Hilfe von zwei Schrauben fest miteinander verbunden. Auf diese Weise befindet sich die Membran in der Mitte des Reaktors und ist in Kontakt mit den jeweils in den Kompartimenten befindlichen Reaktionslösungen. Die gesamte Länge des Reaktors beträgt ca. 55 mm. Der beobachtbare Durchmesser der Membran ist 20 mm. Frische Lösungen können durch an der Unterseite befindliche Öffnungen zugeführt werden. Im Inneren der beiden Kammern befinden sich Platinringe, die als Elektroden dienen. Die Elektroden sind über Platindrähte, die durch Öffnungen an der Oberseite der jeweiligen Kammer ausgeführt werden, mit der externen

Strom- bzw. Spannungsquelle verbunden. Über diese Öffnungen werden gleichzeitig auch die verbrauchten Reaktionslösungen über Wasserstrahlpumpen abgesaugt.

In jeder Reaktionskammer befindet sich ein Rührfisch, der über je einen Magnetrührer angetrieben wird. Es kommt während der Reaktion zu einem diffusen Stoffaustausch zwischen der Membran, auf der die Reaktion stattfindet, und den Reaktorkammern. Ein solcher Reaktor wird auch als offener ungerührter Reaktor (engl. **continuous flow unstirred reactor, CFUR**) bezeichnet.

Immobilisierung von Ferroin auf der Polysulfonmembran

Als Trägersubstanz für die BZ-Komponenten im Reaktor wird eine Polysulfonmembran (Gelman Sciences) mit einer Porengröße von 0,45 μm verwendet. Zunächst wurden aus der Membran Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm ausgeschnitten und anschließend der Katalysator Ferroin (vgl. Abbildung 3.3) auf der Membranoberfläche immobilisiert. Dazu wurde die Membran für 2 Sekunden in eine Lösung aus 50 mg Bathophenanthrolin in 10 ml Eisessig gegeben. Durch Eintauchen in eine Lösung aus 20 ml 0,002 M Ammoniumeisen-II-sulfatlösung mit 0,2 ml 5,0 M Schwefelsäure für ca. zwei Minuten bildete sich der rote Ferroin-Komplex auf der Membran [14]. Beim Eintauchen der Membran wurde die Lösung ständig geschwenkt, damit sich der Katalysator homogen auf der Membran verteilte. Anschließend wurde die Membran in destilliertem Wasser 20 Minuten lang gewaschen. Die fertige Membran wurde bis zur Verwendung in destilliertem Wasser unter Lichtausschluss aufbewahrt.

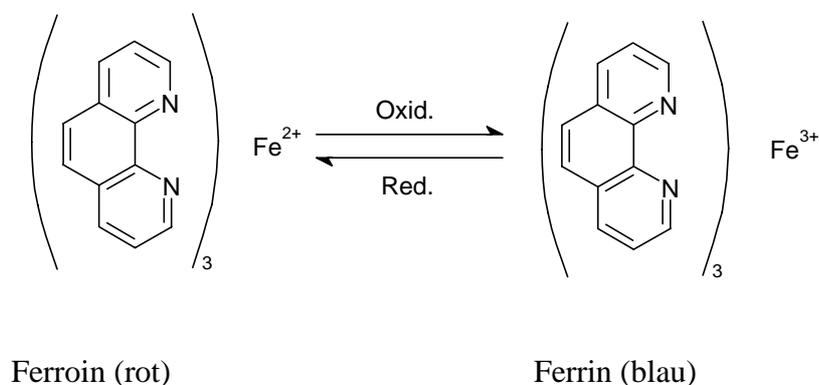


Abb. 4.3: Redoxzustände von Ferroin

Die BZ-Reaktion im CFUR

Nachdem die mit Ferroin beschichtete Polysulfonmembran zwischen den Reaktorkammern fixiert worden war, wurden die Reaktionskammern A und B mit den Reaktionslösungen befüllt. Für alle beschriebenen Untersuchungen wurden zwei verschiedene Zusammensetzung verwendet. Die Konzentrationen der beiden Zusammensetzungen waren:

Zusammensetzung 1:

Reaktionskammer A: 0,5 M NaBrO₃
5,0 M H₂SO₄

Reaktionskammer B: 1,5 M Malonsäure
0,3 M NaBr
5,0 M H₂SO₄

Zusammensetzung 2:

Reaktionskammer A: 0,4 M NaBrO₃
3,6 M H₂SO₄

Reaktionskammer B: 1,24 M Malonsäure
0,2 M NaBr
3,6 M H₂SO₄

Während der ersten Stunde nach der Befüllung wurde der Reaktor über die peristaltische Pumpe mit den Reaktionslösungen aus den Vorratsgefäßen beschickt. Die Flussrate betrug etwa 25 ml pro Stunde. Die verbrauchten Lösungen wurden währenddessen am oberen Teil der Reaktionskammern mit Hilfe von zwei Wasserstrahlpumpen abgesaugt.

Schon kurze Zeit nach dem Befüllen der Reaktorkammern kam es zu einer Gelbfärbung der Polysulfonmembran durch entstehendes Brom. Es dauerte daraufhin einige Zeit, bis die

Bromfärbung vollkommen verschwunden war und die rote Farbe des Ferroins wieder sichtbar wurde. Nach einer Stunde wurden die peristaltischen Pumpen und die Wasserstrahlpumpen abgestellt. Daraufhin dauerte es noch etwa eine Stunde, bis die gesamte Membran von gleichmäßigen Wellenfronten überzogen war.

Nun erfolgte das Anlegen des externen elektrischen Feldes über einen Potentiostaten. Mit diesem war es möglich, elektrische Felder in einem Bereich zwischen 0 V/cm und 2,0 V/cm anzulegen. Bei Spannungen von mehr als 2,0 V mussten zu Beginn der Störung die Wasserstrahlpumpen zur Absaugung wieder eingeschaltet werden, da es im Reaktor zu einer starken Blasenentwicklung kam.

Verwendete Chemikalien

Für die Untersuchung des BZ-Systems wurden folgende Chemikalien verwendet:

Zur Immobilisierung von Ferroin auf der Polysulfonmembran:

Ammoniumeisen-II-sulfat	Merck Nr. 159045
Bathophenanthrolin	Fluka Nr. 11880
Eisessig	Merck Nr. 818755
Schwefelsäure (95-97 %)	Riedel-de Haen Nr. 30743

BZ-Lösungen:

Malonsäure	Merck Nr. 800387
Natriumbromat	Fluka Nr. 71326
Natriumbromid	Merck Nr.106360
Schwefelsäure (95-97%)	Riedel-de Haen Nr. 30743

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Der Versuchsaufbau zur Kontrolle chemischer Wellen im zweidimensionalen BZ-System ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

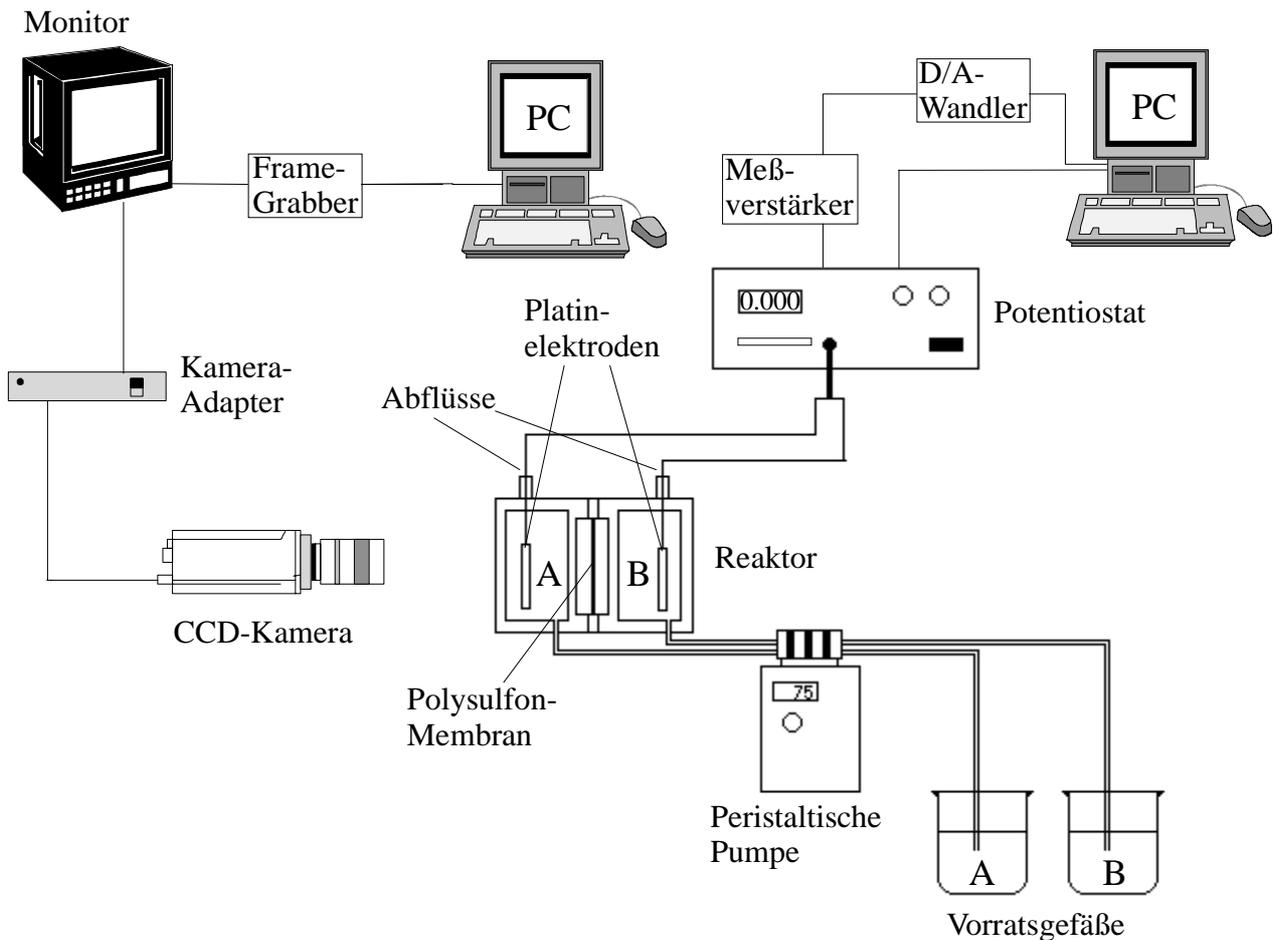


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau zur Untersuchung des BZ-Systems

Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe gelangen die Reaktionslösungen aus den Vorratsgefäßen A und B in die Reaktionskammern. Die Flussgeschwindigkeit beträgt zwischen 2 und 3 ml pro Stunde. Die Lösungen werden ständig gerührt. Das externe elektrische Feld wird mittels eines Potentiostaten (EG&G Instruments Model 363) angelegt. Bei Verwendung eines konstanten Feldes geschieht die Steuerung direkt über den Potentiostaten. Bei Anlegen eines Wechselfeldes wird die Amplitude über einen

Messverstärker und die Periodendauer über einen PC gesteuert. Die Muster auf der Polysulfonmembran zwischen den Reaktorkammern werden mit einer 8-bit-CCD-Kamera (Sony XC-77/77CE) aufgenommen. Die Kamera hat eine Auflösung von 756×581 Bildelementen mit einer Pixelgröße von 11,0×11,0 µm. Die Bildsignale werden über eine Bildverarbeitungskarte (Frame Grabber) digitalisiert und schließlich auf einem PC ausgewertet. Die Bildsequenzen werden mit Hilfe der Software Optimas 6.1[®] (Optimas Corporation) im Abstand von 15-30 s aufgenommen und digital im TIF-Format auf einem PC gespeichert. Die Auswertung der aufgenommenen Bilder erfolgte ebenfalls mit Optimas 6.1[®]. Der beschriebene Aufbau gestattet es, das angelegte elektrische Feld nach folgender Gleichung zu modulieren:

$$U = U_0 \sin(2\pi vt) = U_0 \sin(2\pi t/T) \quad (4.13)$$

Darin bezeichnet U die angelegte Spannung, U_0 die Amplitude der Störung, v die Störfrequenz und T die Periode der Störung.

Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von $298 \pm 0,5$ K durchgeführt.

4.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Mäandern und Resonanz-Drift von Spiralwellen

Für die Untersuchung von Spiralwellen im CFUR sind zwei Eigenschaften des Reaktors von besonderer Wichtigkeit: Zum einen die Verwendung dünner Polysulfonmembranen, die den immobilisierten Katalysator enthalten und zum anderen die Benützung von Elektroden, die es ermöglichen, ein elektrisches Feld anzulegen, das senkrecht zur Reaktionsschicht liegt. Die Membran steht auf beiden Seiten in Kontakt mit den Reaktionslösungen. Auf diese Weise wird die Reaktion innerhalb der Membran weit weg vom chemischen Gleichgewicht gehalten. Auf der anderen Seite ermöglicht es das elektrische Feld, den Austausch von Ionen (wie beispielsweise Bromat oder Bromid) zwischen der Membran und den Vorratslösungen gezielt zu kontrollieren. Neben der Diffusion und Migration der Ionen trägt auch der durch das angelegte Feld verursachte elektroosmotische Fluss zum Massenaustausch zwischen der

Membran und ihrer Umgebung bei. Dadurch wird nicht nur der Austausch von Ionen, sondern auch der von neutralen Molekülen beeinflusst. Somit kann, durch Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur Ebene der Wellenpropagation, die Erregbarkeit des Systems in wirksamer Weise kontrolliert werden. Untersuchung über den Einfluss externer Störungen der Erregbarkeit wurden von S. C. Müller und Mitarbeitern bereits durchgeführt [99]. Allerdings verwendeten diese Autoren zur Kontrolle von Spiralwellen Licht, das mit dem in der lichtempfindlichen Variante der BZ-Reaktion als Katalysator verwendeten Ruthenium-Bispyridil ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) wechselwirkt. Durch externe Beleuchtung kann der Rutheniumkomplex photochemisch angeregt werden. Im angeregten Zustand katalysiert der Komplex die Produktion von Bromid. Da Bromid, wie bereits beschrieben, als Inhibitor für die Autokatalyse wirkt, kann also durch Belichtung der Reaktionsschicht die Erregbarkeit des Mediums unterdrückt werden. Somit ist durch Belichtung der Reaktionsschicht eine Kontrolle der Dynamik von Spiralwellen im gesamten System durch periodische Modulation der Lichtintensität möglich.

Durch periodische Störungen mit einem elektrischen Wechselfeld können vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Der Vorteil dieser Methode jedoch ist, dass sie für eine Vielzahl nichtlinearer Reaktionen anwendbar ist, die nicht lichtempfindlich sein müssen.

Um das Verhalten von Spiralwellen zu charakterisieren, wurde die Bewegung des Spiralursprungs verfolgt. In Abbildung 4.5 ist diese Bewegung unter Resonanz-Driftbedingungen gezeigt. Die Punkte markieren jeweils die Position des Spiralursprungs in einem Abstand von 30 Sekunden. Für die Messung im CFUR wurden die Konzentrationen der Zusammensetzung 1 verwendet. Die Flussrate betrug 2 ml/h. Im ungestörten Fall, d. h. ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes mäandert die Welle auf einer geschlossenen epizyklischen Trajektorie, wie in Abbildung 4.5 a dargestellt.

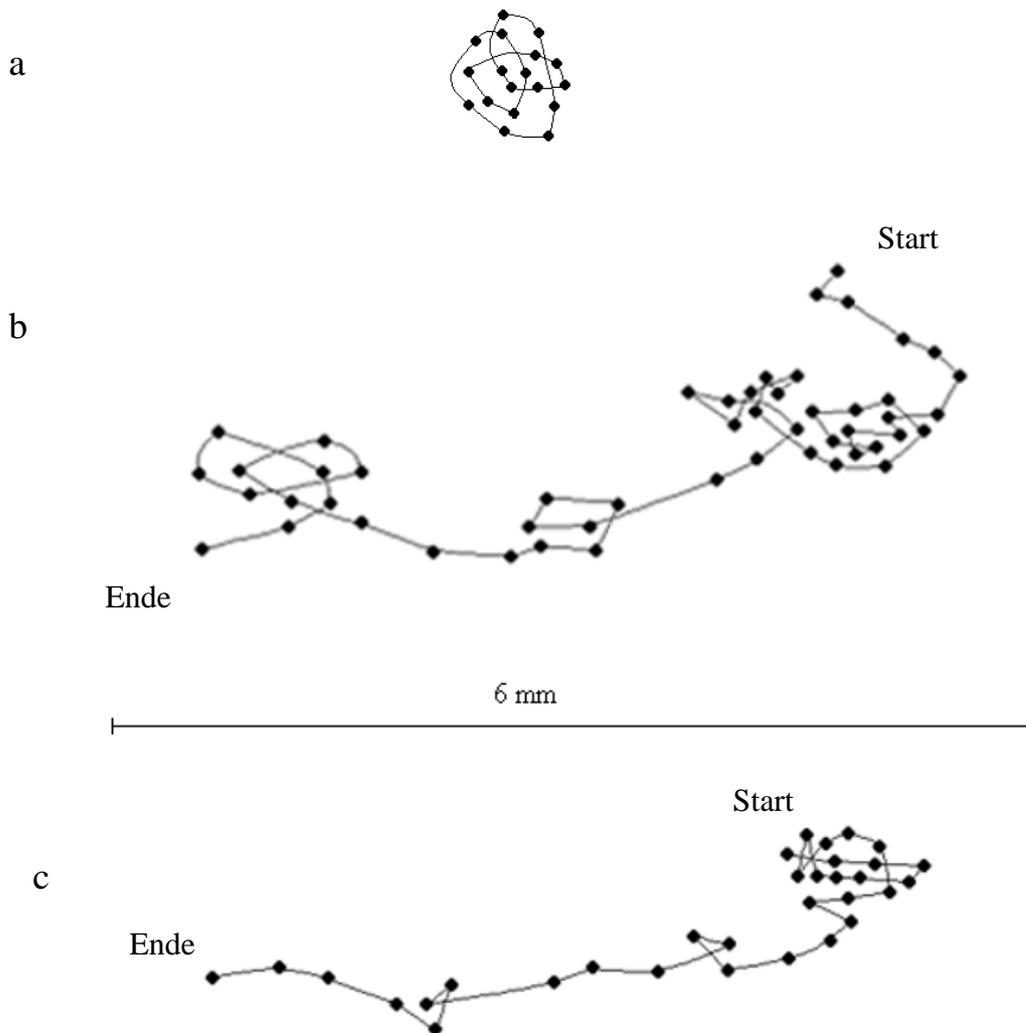


Abb. 4.5: Trajektorien des Spiralursprungs

In den Fällen b und c der Abbildung 4.5 betrug die Amplitude des angelegten elektrischen Wechselfeldes $U_0 = 2,0$ V. Die Periode war $T = 30,0$ s, was einer Störfrequenz $\nu = 0,03$ Hz entspricht. Nach Einschalten des elektrischen Wechselfeldes verlässt der Ursprung seine ursprüngliche Bahn (Abb. 4a) und es kommt zu einer Drift der Trajektorien innerhalb der Schicht. Die Abbildungen 4.5 a und b sind typische Beispiele dieser *feldinduzierten Resonanz-Drift*. Die Punkte am rechten Rand der Trajektorien bezeichnen die Startpunkte und somit die Zeitpunkte, zu denen das Feld eingeschaltet wurde. Das Zeitintervall zwischen zwei

aufeinanderfolgenden Punkten beträgt 30 Sekunden. Die feldinduzierte Drift veranlasst die Spirale schließlich, das Reaktions-Diffusions-System zu verlassen.

Einflüsse elektrischer Felder auf nichtlineare Reaktionssysteme sind schon seit vielen Jahren Gegenstand von Untersuchungen in vielen Bereichen der Naturwissenschaft. Aus der Medizin ist bekannt, dass bestimmte Herzrhythmusstörungen den sogenannten „plötzlichen Herztod“ verursachen. Die Störung des elektrischen Signals zur Kontraktion des Herzmuskels wird dabei mit dem Phänomen der Spiralwellen in erregbaren Medien in Zusammenhang gebracht. Bildet sich eine stabile Spiralwelle im Herzmuskel, wird dessen Pumpleistung vermindert und es kommt zum Herzkammerflimmern. Eine medizinische Gegenmaßnahme ist die sogenannte „Defibrillation“. Dabei wird durch Elektroden ein elektrischer Puls durch das Herz geleitet, der die Spiralwelle löschen soll. Das Fortschreiten der Welle wird dadurch verhindert, dass der Herzmuskel durch die elektrische Störung in seinen erregten Zustand übergeht.

Auch andere biologische Systeme wie Neuronen oder Algen zeigen dynamisches Antwortverhalten auf elektrische Störungen[100-102].

Komplexes Verhalten

Die Effekte eines elektrischen Wechselfeldes beschränken sich nicht auf die beschriebene feldinduzierte Resonanz-Drift. In chemischen Oszillatoren, die in einem gerührten Flussreaktor betrieben wurden, konnte komplexes Verhalten beobachtet werden, das durch eine externe periodische Störung induziert wurde. Die Untersuchungen beschäftigen sich beispielsweise mit Phänomenen wie „entrainment“ verschiedener Ordnung, Quasiperiodizität und Chaos [79,92]. Die vorliegenden Experimente zeigen komplexes Verhalten im periodisch getriebenen und räumlich ausgedehnten System. In dem oben beschriebenen System werden durch das angelegte elektrische Wechselfeld komplexe raum-zeitliche Muster gebildet. Ohne ein äußeres Feld, ist in Experimenten in denen die Konzentrationen der Zusammensetzung 2 verwendet wurde, eine stabil rotierende Spiralwelle zu beobachten. In Abbildung 4.6 ist eine solche ungestörte Spiralwelle zu sehen.

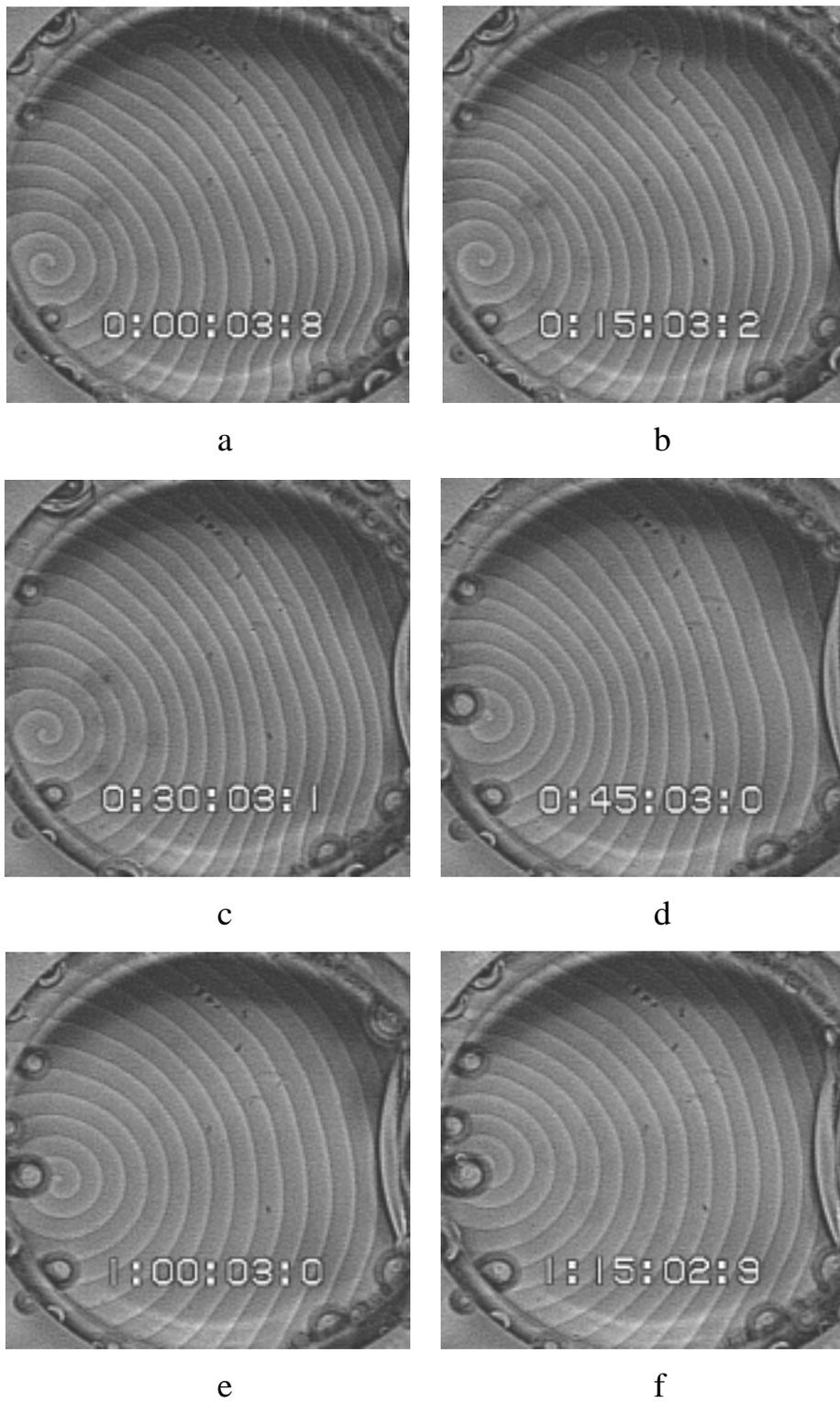


Abb. 4.6: Ungestörte Spiralwelle (Zeit am unteren Bildrand in h:mm:ss)

Die Bildsequenz in Abbildung 4.7 zeigt ein typisches Beispiel für die Entwicklung chemischer Wellen unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes.

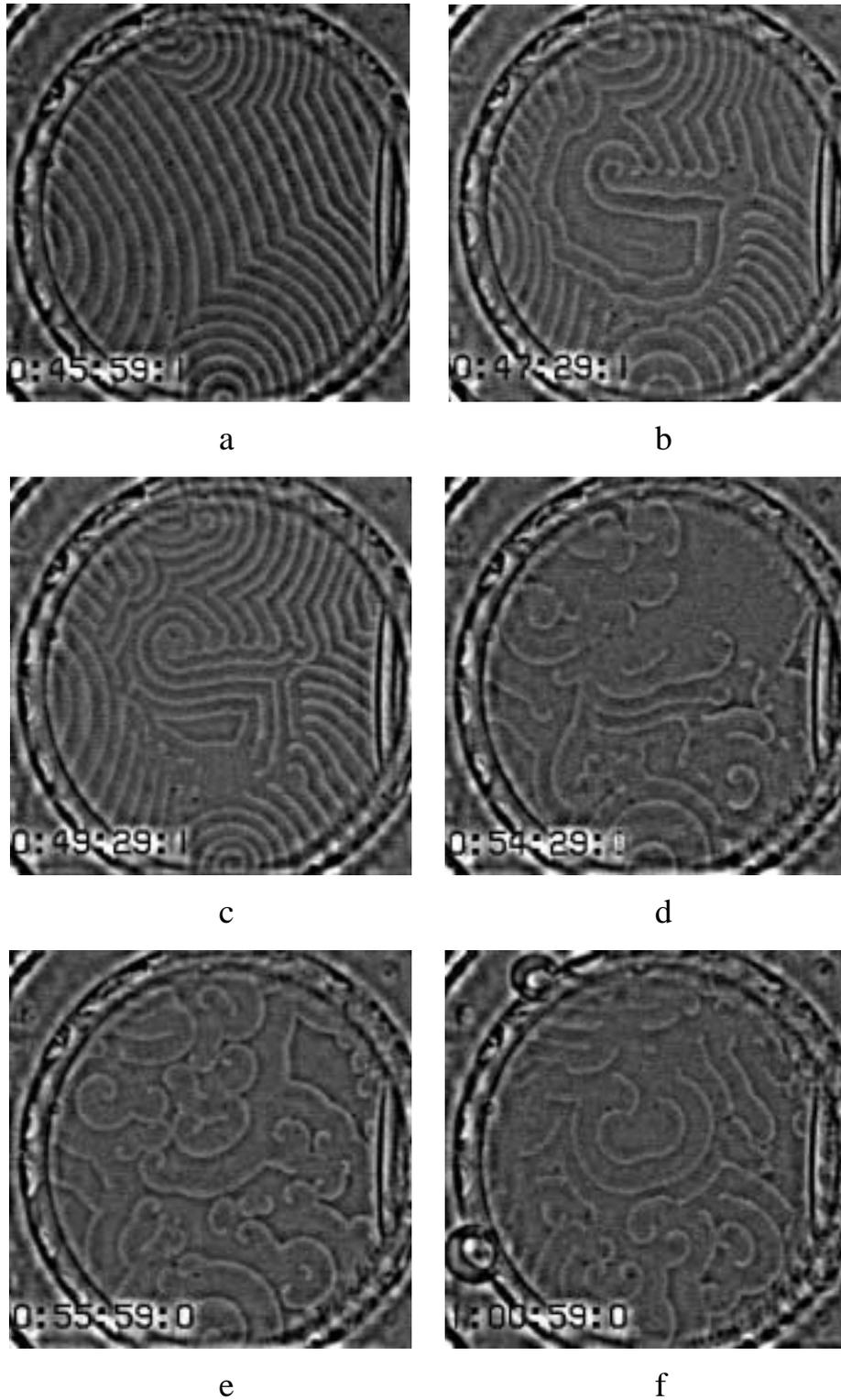


Abb. 4.7: Spiralwellen unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes

Die Störparameter in diesem Experiment waren: $U_0 = 3,0 \text{ V}$ und $T = 240 \text{ s}$. In der Sequenz ist zu erkennen, dass die anfänglich ebenen Wellenfronten aufbrechen und dass neue Spiralkerne entstehen. Die Störung verursacht komplexe raum-zeitliche Muster, die an „Spiralchaos“ erinnern [103]. Im Verlauf der Bildung von Spiralkernen entstehen „Inseln“ geringer Erregbarkeit, die die Ursache dafür sind, dass die ebenen Wellenfronten aufbrechen. Diese Inseln erscheinen spontan in verschiedenen Bereichen des Reaktions-Diffusions-Systems. Deren Bildung ist wohl dem erhöhten Zufluss des Inhibitors Bromid zuzuschreiben. Die typische Lebenszeit der „Inseln“ beträgt näherungsweise eine halbe Störperiode. Dies reflektiert auch jeweils die wechselnde Polarität der Elektroden. An der Grenze zwischen den „Inseln“ geringer Erregbarkeit und dem umgebenden erregbaren Medium werden Wellenfronten aufgebrochen, was zu einer großen lokalen Krümmung der entstehenden Spiralen führt. Die Erregbarkeit nimmt während der folgenden „Halbperiode“ des Wechselstroms erneut zu. Bromid wird, bei nun umgekehrter Polarität der Elektroden, von der Membran entfernt. Entlang den Grenzen der „Inseln“ geringer Erregbarkeit bilden sich neue Spiralkerne gemäß der theoretischen Beschreibung aus Abschnitt 3.2.2 zwischen der Krümmung und der normalen Geschwindigkeit der Wellenfront.

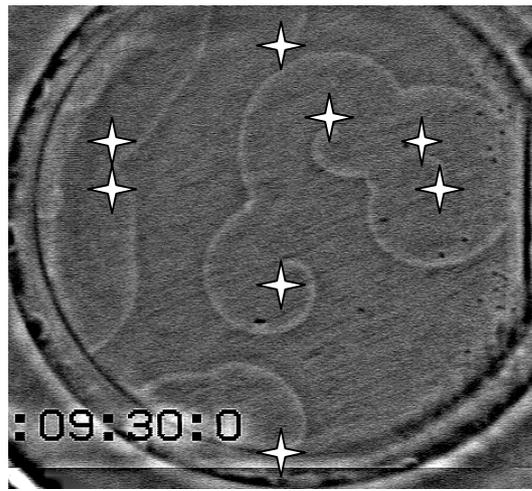
Nachdem das elektrische Wechselfeld ausgeschaltet wurde, konnte das einfache Verhalten stabil rotierender Spiralwellen wieder erhalten werden. Diese Beobachtung bekräftigt die Tatsache, dass der beobachtete Übergang zu komplexem Verhalten in der Tat auf den Einfluss der periodischen Störung zurückzuführen ist und nicht auf Alterungseffekte der Membran oder der Lösungen.

Quantitative Untersuchungen des Einflusses der Spannung und der Frequenz auf die Spiralen

Um quantitative Aussagen über den Einfluss von Spannungs- und Frequenzvariationen machen zu können, musste ein passender Parameter gefunden werden, der das Verhalten des Systems charakterisiert. In dieser Arbeit wurde die Anzahl an „offenen Enden“, die nach dem Aufbrechen der Wellen zu beobachten sind, als Parameter gewählt. Die offenen Enden stellen dabei ein Maß für die topologischen Defekte dar und beschreiben die Komplexität der Wellendynamik. Die Experimente wurden bei 1, 2, 3, 4 und 5 V durchgeführt, wobei die

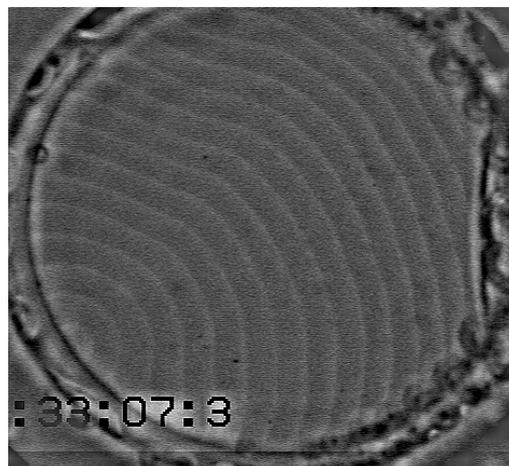
Periodendauer 15, 30, 60, 120, 240 und 480 s betrug. Die Frequenz ergibt sich aus der Periodendauer über den Zusammenhang $\nu = 1/T$.

Für die Auswertung wurden pro Messung jeweils zwei mal acht Bilder ausgezählt und der Mittelwert aus diesen Daten gebildet. Um zu erläutern, wie die Anzahl der offenen Enden gezählt wurde, dienen zwei Beispiele. Im ersten Beispiel sind die offenen Enden mit einem Stern markiert. Es ergeben sich also acht offene Enden.



Beispiel 1

Beispiel 2 zeigt eine Wellenfront, die nicht aufgebrochen ist und deren Ursprung außerhalb des Aufnahmebereichs liegt. Für diesen Fall wurde die Anzahl der offenen Enden mit eins festgelegt.



Beispiel 2

Basierend auf den Daten, die auf die oben beschriebene Weise erhalten wurden, wurde Abbildung 4.8 erstellt. Die Abbildung zeigt die durchschnittliche Anzahl von „offenen Enden“, also von sich entwickelnden Spiralkernen im Reaktions-Diffusions-System, bei unterschiedlichen Störparametern U_0 und ν . Für die Anzahl der Spiralkerne ist ein Maximum bei $U_0 = 2,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz ($T = 120$ s) zu erkennen. Interessanterweise stimmt diese Periode der Störung annähernd mit der Periode von gedämpften Oszillationen überein, die in batch-Experimenten in einem gerührten Reaktor mit den gleichen Eduktkonzentrationen durchgeführt wurden.

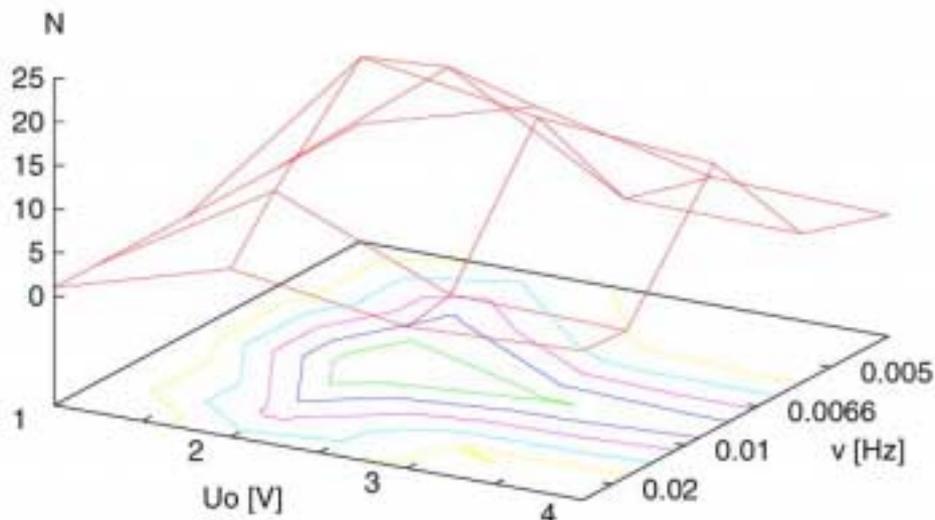


Abb. 4.8: Anzahl N der offenen Enden in Abhängigkeit von der Spannung U_0 und der Frequenz ν .

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen Schnitte durch das Maximum aus Abb. 4.8, d.h. sie zeigen nochmals separat die Abhängigkeit der Anzahl der offenen Enden von der Periodendauer bei $U_0 = 2,0$ V bzw. von der Spannung bei $\nu = 1/120$ Hz.

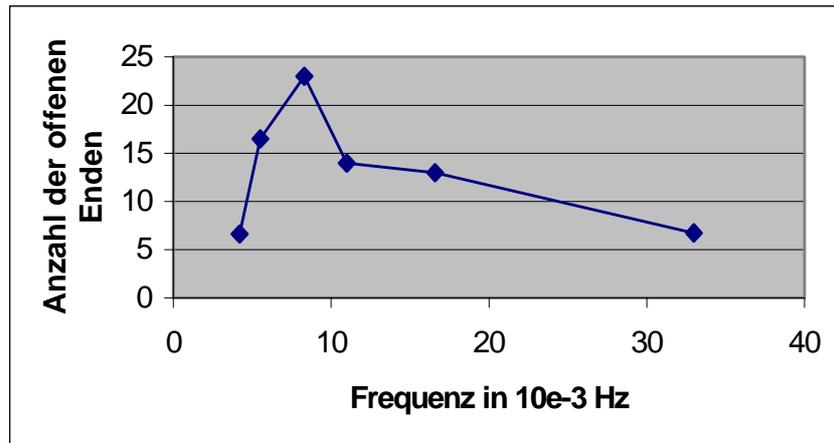


Abb. 4.9: Anzahl der offenen Enden in Abhängigkeit von der Frequenz bei $U_0 = 2,0V$

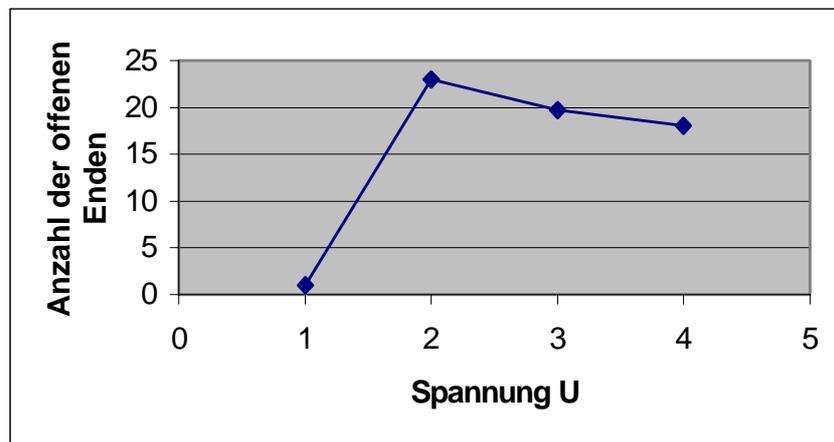


Abb. 4.10 Anzahl der offenen Enden in Abhängigkeit von der Spannung bei $\nu = 0,0083$ Hz

Es zeigt sich ein scharfes Maximum der Anzahl der offenen Enden in Abhängigkeit von der Frequenz (Abb. 4.9). Dagegen fällt bei der Abhängigkeit von der Spannung die Anzahl der offenen Enden nach dem Maximum zu größeren Spannungen hin nicht mehr deutlich ab (Abb. 4.10).

Effekte bei geringer Feldstärke

Für kleine Störampplituden und hohe Frequenzen des angelegten elektrischen Feldes konnte in den Experimenten kein Aufbrechen von Wellenfronten beobachtet werden.

Die Stabilität einer Wellenfront hängt (in einem Medium mit konstanter Erregbarkeit) vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Reaktanden A und denen der autokatalytischen Spezies B ab [104]. Die Vorgänge, die für die Stabilisierung bzw. die Destabilisierung von Wellenfronten verantwortlich sind, werden im Folgenden qualitativ beschrieben [52].

Betrachtet man in einem zweidimensionalen Reaktionssystem die Konzentration A der Reaktanden, so ist die Menge an A, die in den Gebieten der Wellenfront, die konvex zur Ausbreitungsrichtung liegen, zur Verfügung steht, im Vergleich mit einer planaren Wellenfront stark erhöht. Dies führt zu einer Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit, wie in Abbildung 4.11 gezeigt.

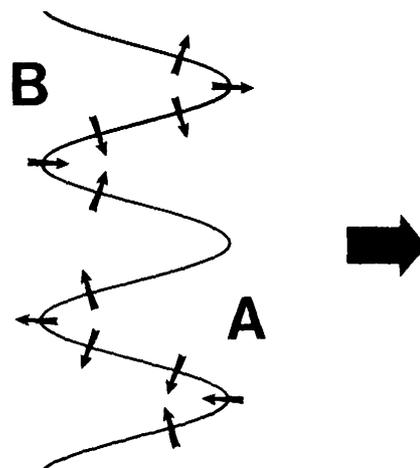


Abb. 4.11: Verlauf einer gewellten Front. Die Welle bewegt sich von links nach rechts. Die kleinen Pfeile zeigen die Diffusion der Reaktanden A und der autokatalysierten Spezies B.

In den zurückgebliebenen konkaven Gebieten verteilt sich A auf ein relativ großes Gebiet, wodurch die lokale Konzentration sinkt und sich somit die lokale Ausbreitungsgeschwindigkeit weiter verringert. Die Diffusion der Reaktanden hat daher einen destabilisierenden Effekt auf die Wellenfront. Das Gegenteil zeigt sich für die Konzentration der autokatalysierten Spezies B. In den konvexen Gebieten verteilt sich B auf ein größeres

Gebiet, wodurch die Konzentration von B und somit die Geschwindigkeit der Welle in diesem Gebiet sinkt. Umgekehrt steigt die Konzentration von B in den konkaven Gebieten stärker an, wodurch die Welle in diesem Bereich schneller wird. Die Diffusion der autokatalytischen Spezies hat also einen stabilisierenden Effekt auf die Wellenfront. Ob der stabilisierende Effekt der Diffusion der autokatalytischen Spezies oder der destabilisierende Effekt der Diffusion der Reaktanden überwiegt, ist abhängig vom Verhältnis der entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Ist der Diffusionskoeffizient der Reaktanden größer als der der autokatalytischen Spezies, so verliert die Wellenfront ihre Stabilität. Im umgekehrten Fall kommt es zu einer Stabilisierung der Wellenfront.

In den durchgeführten Experimenten beeinflusst neben dem Diffusionskoeffizienten auch das angelegte elektrische Feld die Geschwindigkeit der Ionenwanderung. Unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes konnte die Destabilisierung einer planaren Wellenfront beobachtet werden. Bei $U_0 = 1,0 \text{ V}$ und $\nu = 0,07 \text{ Hz}$ ($T = 15 \text{ s}$) zeigen die zunächst planaren Fronten (Abbildung 4.12 a) nach etwa 10 Minuten eine „gewellte“ Form (Abbildung 4.12 b).

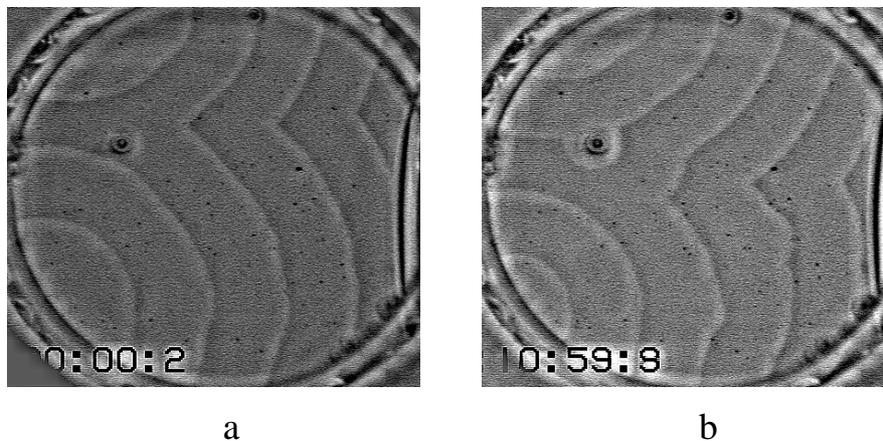


Abb. 4.12: Destabilisierung von Wellenfronten

- a) Vor Anlegen des Wechselfeldes
- b) ca. 1 Stunde nach Anlegen des Wechselfeldes

Gekoppelte Bewegung einer Doppelspirale

Unter dem Einfluss eines Wechselfeldes von $U_0 = 1,0 \text{ V}$ und $\nu = 0,033 \text{ Hz}$ ($T = 30 \text{ s}$) driften die Zentren einer - im feldfreien Fall stabilen - Doppelspirale auseinander. Die Konzentrationen im Reaktions-Diffusions-System sind die der Zusammensetzung 2. Die Abbildung 4.13 zeigt die Doppelspirale zu Beginn (Abb. 4.13 a) und am Ende (Abb. 4.13 b) der beobachteten Sequenz. In Abbildung 4.14 ist der Verlauf der Spiralursprünge aufgezeichnet. Die Punkte geben die Lage des Spiralursprungs im Abstand von jeweils 30 Sekunden an. Dabei sind die Bewegungen der Ursprünge anfangs in Bezug auf die Richtung und die Strecke miteinander gekoppelt. Die Bewegung beginnt an den rechten Enden der Linien und endet an den linken Enden. Zur leichteren Verfolgung der gekoppelten Bewegung sind die Verbindungslinien abwechselnd hell und dunkel markiert. Die Rotationsperiode der Spirale beträgt ca. eine Minute. Anhand der Trajektorien ist deutlich die gekoppelte Bewegung der Spiralzentren zu erkennen. Die Doppelspirale führt eine „kohärente“ Mäanderbewegung aus. Die Kopplung geht allerdings nach einiger Zeit verloren, der gekoppelte Zustand wird instabil.

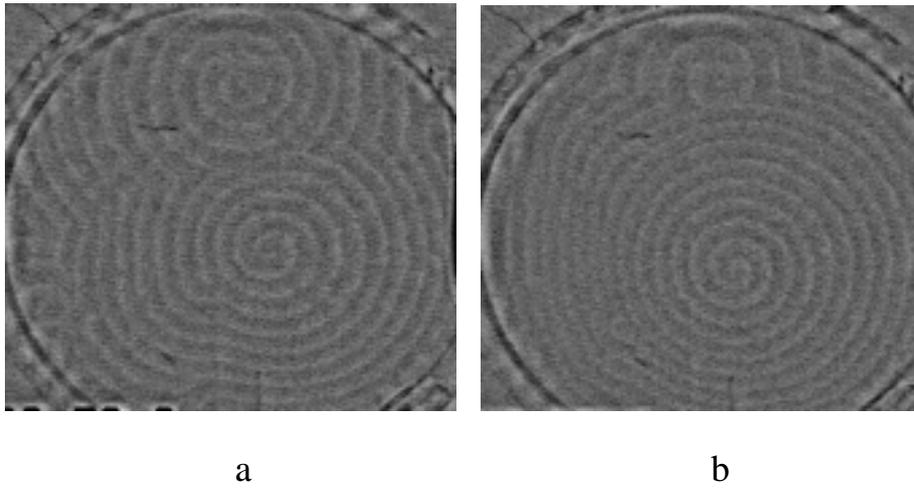


Abb. 4.13: Gekoppelte Bewegung einer Doppelspirale

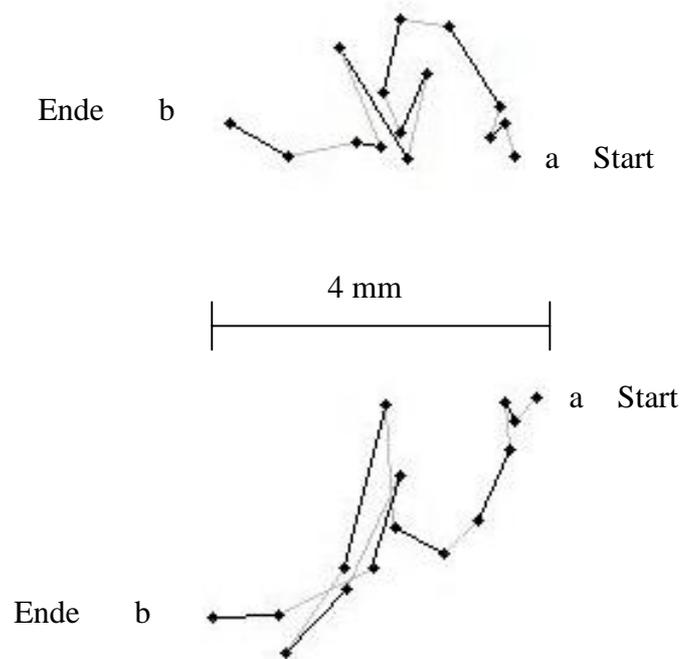


Abb. 4.14: Trajektorien des Spiralursprungs in einer Doppelspirale

Qualitative Beobachtungen über den Einfluss der Spannung U_0 auf die Wellenfronten

Zur Störung bzw. Kontrolle von Spiralwellen wurden Messungen bei $U_0 = 1,0, 2,0, 3,0, 4,0$ und $5,0$ V und einer Störfrequenz von $0,0021$ Hz durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Wellen erst ab einer Spannung von $U_0 = 2,0$ V aufbrechen. Die mit den Spannungen $4,0$ V und $5,0$ V verbundene Störung war schon so stark, dass das Spiralchaos vollkommen von der Membran gelöscht wurde. Nach einer gewissen Zeit kamen wieder Wellen zum Vorschein, die wieder aufbrachen und letztendlich wieder gelöscht wurden (Abbildung 4.15). Die Aufnahmen in Abbildung 4.15 entstanden bei $U_0 = 4,0$ V und $\nu = 0,0021$ Hz ($T = 480$ s).

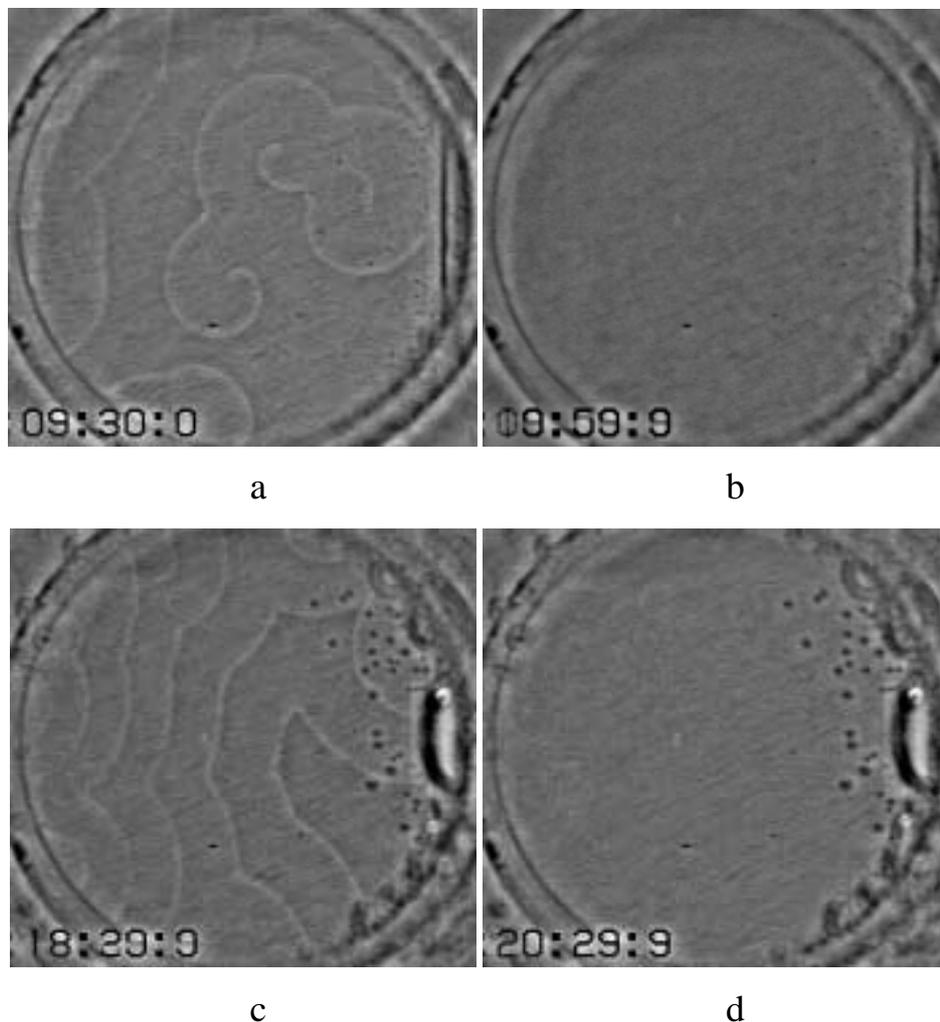


Abb. 4.15: Zum Einfluss hoher Feldstärken

In Abbildung 4.15 c und d ist deutlich die starke Gasentwicklung an den Platin-Ringelektroden durch beginnende Elektrolyse in Form von Bläschen zu sehen. Dieser Effekt trat ab einer Spannung von $U_0 = 3,0 \text{ V}$ auf.

4.2.3 Modellrechnungen zur Kontrolle chemischer Wellen

Das Barkley-Modell

Zur Untersuchung von Spiralwellen in erregbaren Systemen werden zweidimensionale Reaktions-Diffusionsgleichungen benutzt. Grundlage ist der in Abschnitt 4.1 beschriebene Zwei-Variablen-Oregonator. Das verwendete Barkley-Modell [105] besteht aus zwei chemischen Spezies x und y , die folgenden Gleichungen gehorchen:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla^2 x + \frac{1}{\varepsilon} x(1-x)(x - x_{th}(z)) \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = D_z \nabla^2 z + g(x, z) \quad (4.15)$$

a , b und ε sind Parameter für die Reaktionskinetik. D_z bezeichnet das Verhältniss der Diffusionkoeffizienten ($D_x \equiv 1$).

Im einfachsten Fall gilt für x_{th} :

$$x_{th} = \frac{z + b}{a}, \quad (4.16)$$

und für $g(x, z)$:

$$g(x, z) = x - z \quad (4.17)$$

Zur graphischen Veranschaulichung dient das bereits in Kapitel 3.2 erläuterte Konzept der Nullklinen für erregbare Systeme. Die Situation für einen stabilen stationären Zustand zeigt Abbildung 4.16.

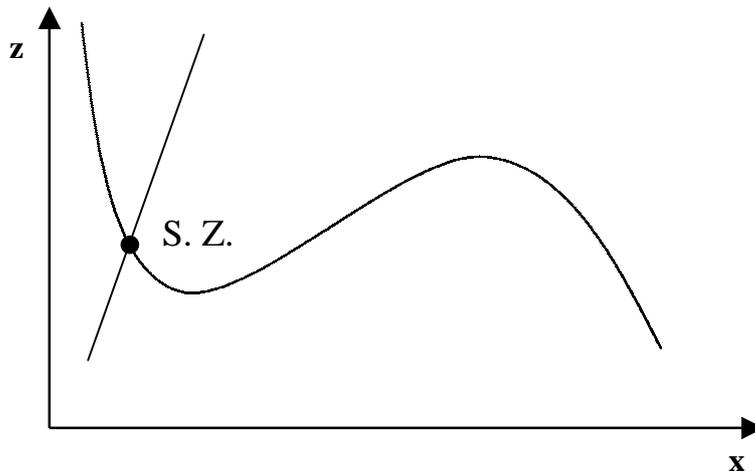


Abb. 4.16: Nulllinien für einen stabilen stationären Zustand eines erregbaren Systems

Im Modell wird eine vereinfachte Näherung angenommen. Diese ist graphisch in Abbildung 4.17 dargestellt. Die kubische Nullkline wird durch abschnittsweise lineare Äste angenähert. Dadurch ergibt sich eine außerordentlich hohe Effizienz bei der numerischen Integration der entsprechenden Gleichungen.

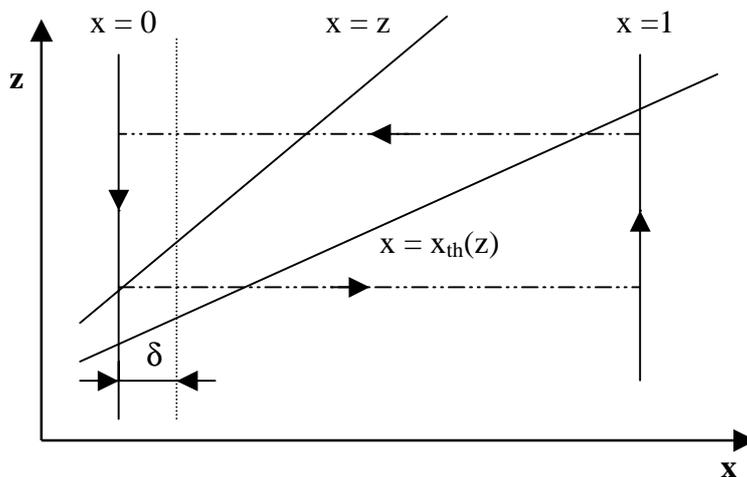


Abb. 4.17: Nulllinien des Modellsystems

Gezeigt sind die Nulllinien zum Barkley-Modell (Gleichungen (4.14) und (4.15)). Die z -Nullkline, $g(x,z) = 0$ entspricht der Geraden $z = x$. Die x -Nullkline wird durch drei Geraden

beschrieben: $x = 0$, $x = 1$ und $x = x_{th} = z + b/a$. Der Schnittpunkt zwischen der x - und z -Nullkline ist ein erregbarer fester Punkt. x_{th} definiert die Schwelle der Erregbarkeit für diesen Punkt (Index th für engl. *threshold*). Befindet sich das System in der Nähe des Schnittpunktes und links von der Schwelle, so bleibt es im erregbaren Zustand. Ist der Phasenpunkt jedoch rechts von dieser Schwelle, wird das System erregt und es führt eine große Exkursion durch den Phasenraum aus, bevor es zum Fixpunkt zurückkehrt.

Das System befindet sich die meiste Zeit innerhalb der Grenze δ , in der Nähe des erregbaren stationären Zustandes. Die Beschreibung der Kinetik erfolgt mit folgenden Voraussetzungen:

Falls $x^n < \delta$, gilt:

$$x^{n+1} = 0,$$

$$z^{n+1} = (1-\Delta t)z^n,$$

sonst,

$$x_{th} = (z^n + b)/a,$$

$$z^{n+1} = z^n + \Delta t(x^n - z^n),$$

$$x^{n+1} = x^n + (\Delta t/\varepsilon)x^n(1-x^n)(x^n - x_{th}).$$

(4.18)

Dabei sind x^n und z^n die Werte der Spezies x und z am n -ten Zeitschritt. Die Weite des Zeitschritts ist mit Δt bezeichnet und δ stellt die Breite der Grenzschicht dar.

Ausgehend von der Diffusionsgleichung und deren Ableitung im zweidimensionalen Fall, kann der Laplace-Operator in den Gleichungen (4.14) und (4.15) diskretisiert werden. Um die Grenzen für ein Feld x_{ij} festzulegen, wird ein quadratisches Gitter zugrundegelegt. Es gilt die Neun-Punkt-Formel [106]:

$$6h^2\nabla^2 x_{ij} = \sum_{r,s} A_{rs} x_{i+r,j+s} - 20x_{ij} \quad (4.19)$$

Darin drückt h die Gitterabstände aus. Es gilt für den Gewichtungsfaktor $A_{rs} = 4$ für die vier nächsten Nachbarn, $A_{rs} = 1$ für die vier diagonalen nächsten Nachbarn und $A_{rs} = 0$ für alle anderen Fälle. Die Diffusionsterme werden mit Hilfe der expliziten FTCS (Forward-Time-Center-Space)-Methode berechnet, die Terme für die Reaktion durch die Gleichungen (4.16) und (4.17) mit Hilfe der Eulerschen Näherung.

Mit diesem Modell ist es möglich, die in zweidimensionalen Reaktions-Diffusions-Systemen generischen Strukturen wie Ring- und Spiralwellen und das Mäandern von Spiralwellen effizient zu simulieren. Für die Simulationen wurde das Programmpaket *EZ-Spiral* verwendet. Ausgangspunkt für alle Simulationen ist zunächst eine stabil rotierende Spiralwelle. Abbildung 4.18 zeigt die Simulation einer Spirale ohne Störung.

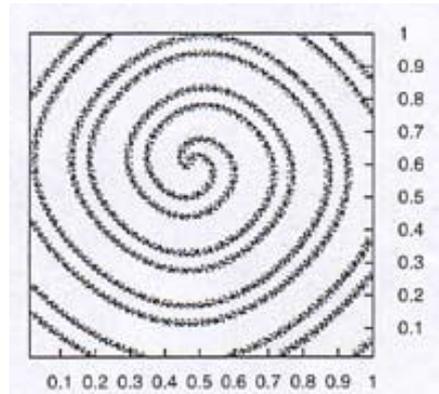


Abb. 4.18: Simulation einer stabil rotierenden Spiralwelle

In Gleichung (4.14) bestimmt der kinetische Parameter ε die Schwelle der Erregbarkeit. In den Modellrechnungen zu komplexen Spiralmustern wurde der Wert für ε sinusförmig moduliert, um den Effekt des angelegten Wechselfeldes zu simulieren. Die Erregbarkeit ε des Systems setzt sich zusammen aus einer „Grunderregbarkeit ε_0 und einer zusätzlichen, frequenzabhängigen, sinusförmigen Erregbarkeit, deren maximaler Betrag von α abhängt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \alpha \cdot \sin(2\pi\nu t)) \quad (4.19)$$

Diese zusätzliche Erregbarkeit entspricht der Störung durch die in den Experimenten verwendete Wechselspannung.

Das einfache Modell berücksichtigt keine Migration oder Elektroosmose. Dennoch reproduziert das Modell qualitativ das komplexe Verhalten, wie es in den Experimenten beobachtet werden konnte. In Abbildung 4.19 ist die Simulation von komplexen Spiralmustern zu erkennen.

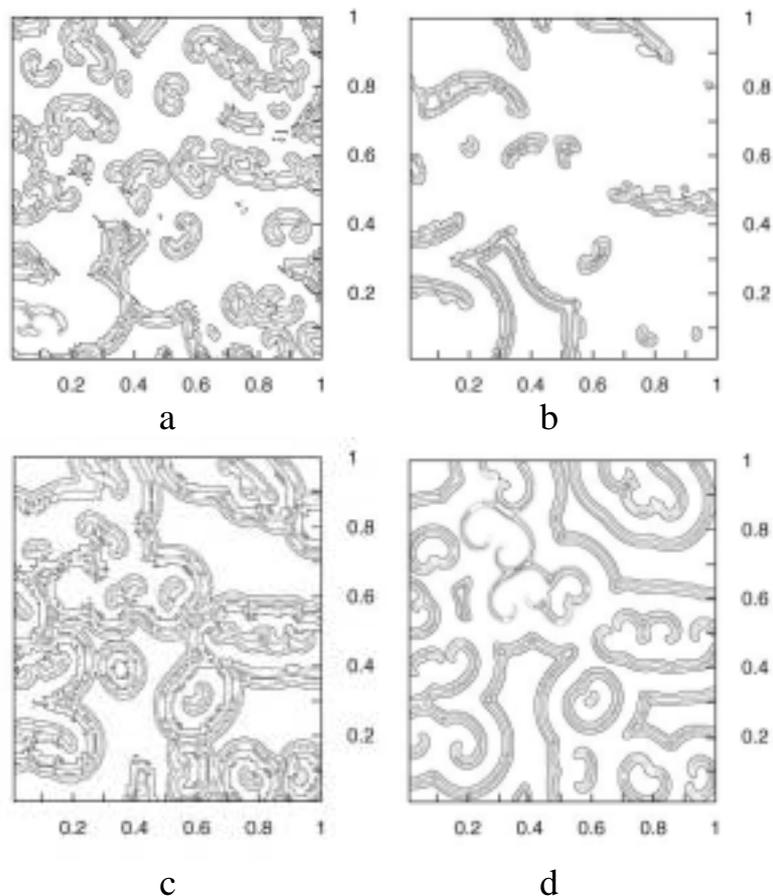


Abb. 4.19: Simulation von „Spiralchaos“ (Der Abstand zwischen den Bildern beträgt jeweils 40 Zeiteinheiten)

In den Bildern ist die räumliche Verteilung der Variablen x im Barkley-Modell eines erregbaren Systems mit periodischer Störung des Parameters ε zu sehen. Das Programm ermöglicht die Variation der kinetischen Parameter a , b , ε_0 , L und $\delta = D_v/D_u$. Die Parameter a und b haben Einfluss auf den Verlauf der Konzentrationen von x und y . Der Parameter ε_0 entspricht der Erregbarkeit des Systems. L gibt die Seitenlänge des quadratischen Reaktions-Diffusions-Systems an und δ das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die Parameter wie folgt eingestellt:

Parameter a : 0.75

Parameter b : 0.001

Parameter ε_0 : 50

Parameter L : 140.

D_v : 0.0

D_u : 1,0

Die Störparameter in Abbildung 4.19 sind $\alpha = 0,8$ und $\nu = 0,2$.

Auch im Verlauf der Simulation sind wie in den Experimenten (Abbildung 4.7) eine Vielzahl von Spiralzentren zu erkennen, die miteinander wechselwirken.

Einfluss der Frequenz auf die Spiralen und die Anzahl der offenen Enden

Abbildung 4.20 zeigt die durchschnittliche Anzahl der Spiralkerne („offene Enden“) N , die in der Simulation gefunden wurden, als Funktion der Amplitude α und der Frequenz ν der angebrachten Störung.

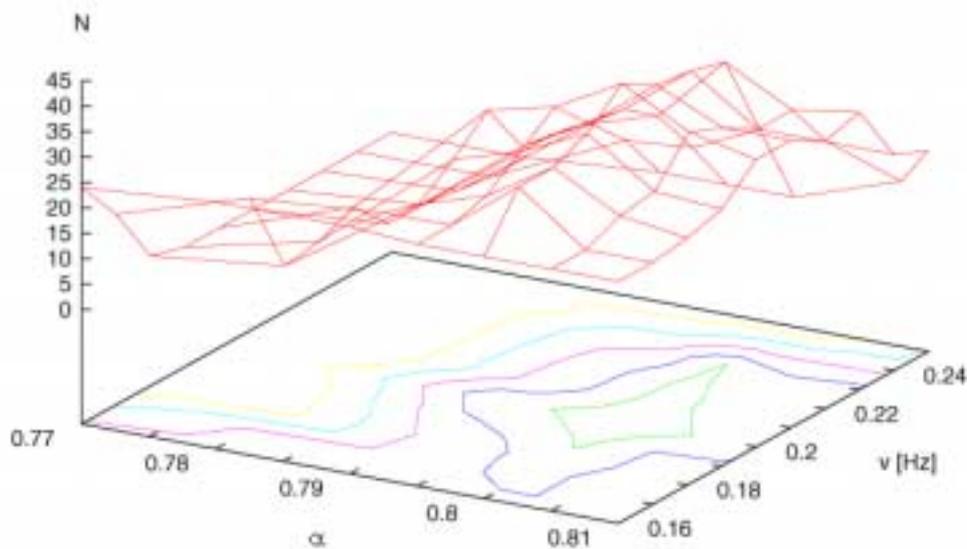


Abb. 4.20: Abhängigkeit der Anzahl der offenen Enden N von α und ν

Die Frequenz ν kann, wie auch die Amplitude α , im Simulationsprogramm verändert werden. Die Parameter a , b , L und δ bleiben konstant. ϵ_0 hat den festen Wert 50. Die Frequenz ν in der Simulation entspricht der Frequenz der Wechselspannung in den Experimenten. Bei der Simulation ergab sich ein Maximum bei der Anzahl der offenen Enden

bei $v = 0,2$. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde für jede Kombination von v mit α die Zahl der offenen Enden bestimmt. Es zeigt sich ein Maximum der Anzahl an offenen Enden in der Nähe des Wertepaares $v = 0,2$ und $\alpha = 0,8$. Auch in diesem Fall stimmt die Simulation qualitativ mit den experimentell ermittelten Daten überein. (Vgl. Abbildung 4.8).

4.3 Kopplung von Spiralwellen

In der Natur ist die Kopplung von komplexen Systemen ein häufig zu beobachtendes Phänomen. Ein sehr bekanntes Beispiel aus der Biologie ist die Kopplung einzelner Nervenzellen oder Neuronen. Durch die Verknüpfung einzelner Zellen zu größeren Verbänden ergeben sich neue und oftmals sehr komplexe Eigenschaften des Gesamtsystems.

Bei der Kopplung von chemischen Systemen müssen im Experiment einzelne Reaktoren miteinander verknüpft werden. Die Kopplung kann dabei über Massenaustausch, Flussratenkopplung [107-113], gemeinsame chemische Spezies [114-120] oder den elektrischen Strom erfolgen [121-129].

In der vorliegenden Arbeit werden Spiralwellen in zwei CFURs über elektrische Felder zeitlich und räumlich miteinander gekoppelt. Die Kopplung erfolgt dabei auf zwei unterschiedliche Arten. Einmal wird nur in eine Richtung von einem CFUR auf den anderen gekoppelt, d. h. das Eingangssignal in einem Reaktor wird in ein Störsignal für den anderen Reaktor umgewandelt. In einer zweiten Art erfolgt eine gegenseitige Kopplung. Die Spiralwellen in beiden Reaktoren sind jeweils Ausgangspunkt für eine Störung im anderen Reaktor.

4.3.1 Experimenteller Aufbau

Der schematische Aufbau zur Kopplung von Spiralwellen ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Prinzipiell ist er identisch mit dem Aufbau zur Kontrolle von Spiralwellen aus Abschnitt 4.2.1 (Abbildung 4.4). Da zwei Systeme miteinander gekoppelt werden ist zusätzlich noch ein zweiter Reaktor, ein zweiter Potentiostat, sowie eine zweite Kamera mit entsprechenden Peripheriegeräten notwendig.

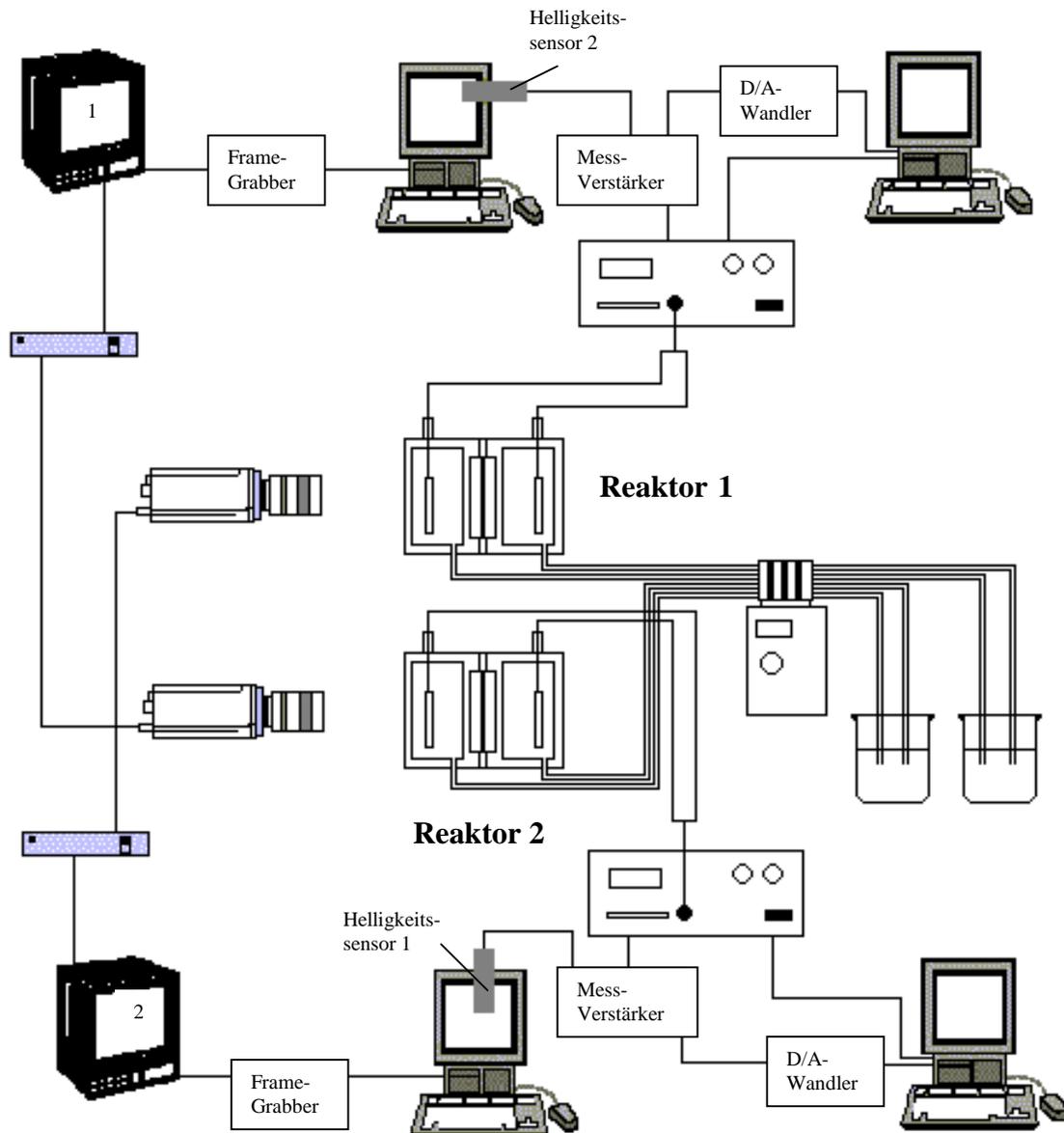


Abb. 4.21: Schematischer Aufbau zur Kopplung von Spiralwellen

Die Kopplung beruht auf der Beobachtung eines willkürlich gewählten Punktes innerhalb des Reaktions-Diffusions-Systems. Passiert eine chemische Welle diesen Punkt in der Membran im Reaktor 1, so wird im Reaktor 2 ein elektrisches Feld in der bereits beschriebenen Weise angelegt. Das Passieren der Welle wird durch einen Helligkeitssensor detektiert, der in einem Abstand von etwa 2 mm vor dem Monitor, der das Kamerabild ausgibt, positioniert wird. Der

Sensor reagiert auf Helligkeitsunterschiede im Monitorbild. Im Falle eines hellen Bereiches (Passieren einer Welle) gibt der Sensor über den Messverstärker ein Signal an den Potentiostaten weiter, der dann eine Spannung am jeweils anderen Reaktor anlegt. Hat die Welle den Sensor passiert, nimmt dieser den dunklen Bereich hinter der Welle wahr und regelt die Spannung ab.

Die Konzentrationen in den Reaktoren für alle Kopplungsexperimente waren die der Zusammensetzung 1.

4.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Kopplung in eine Richtung

Bei dieser Art der Kopplung wird ein System in einem Reaktor auf das andere eingekoppelt. Da die Kopplung nur in einer Richtung stattfindet, ist nur ein Sensor und auch nur ein Potentiostat notwendig. System 1 fungiert als Ausgangssystem, in dem der Punkt der Störung festgelegt wird. Dieser Punkt ist in Abbildung 4.21 1a mit einem Stern markiert. Wird dieser Punkt in System 1 von einer Welle überschritten, wird in System 2 ein elektrisches Feld angelegt. Dieses wird inaktiv, sobald die Welle den Punkt passiert hat. Folgt eine weitere Welle nach, wird die Spannung erneut eingeschaltet. Beide Systeme werden jeweils mit einer CCD-Kamera beobachtet.

In Abbildung 4.22 ist der zeitliche Verlauf von zwei Systemen bei $U_0 = 2,0 \text{ V}$ und $v = 0,083 \text{ Hz}$ ($T = 120 \text{ s}$) gezeigt. System 1 ist das Kontrollsystem, System 2 das gestörte System.

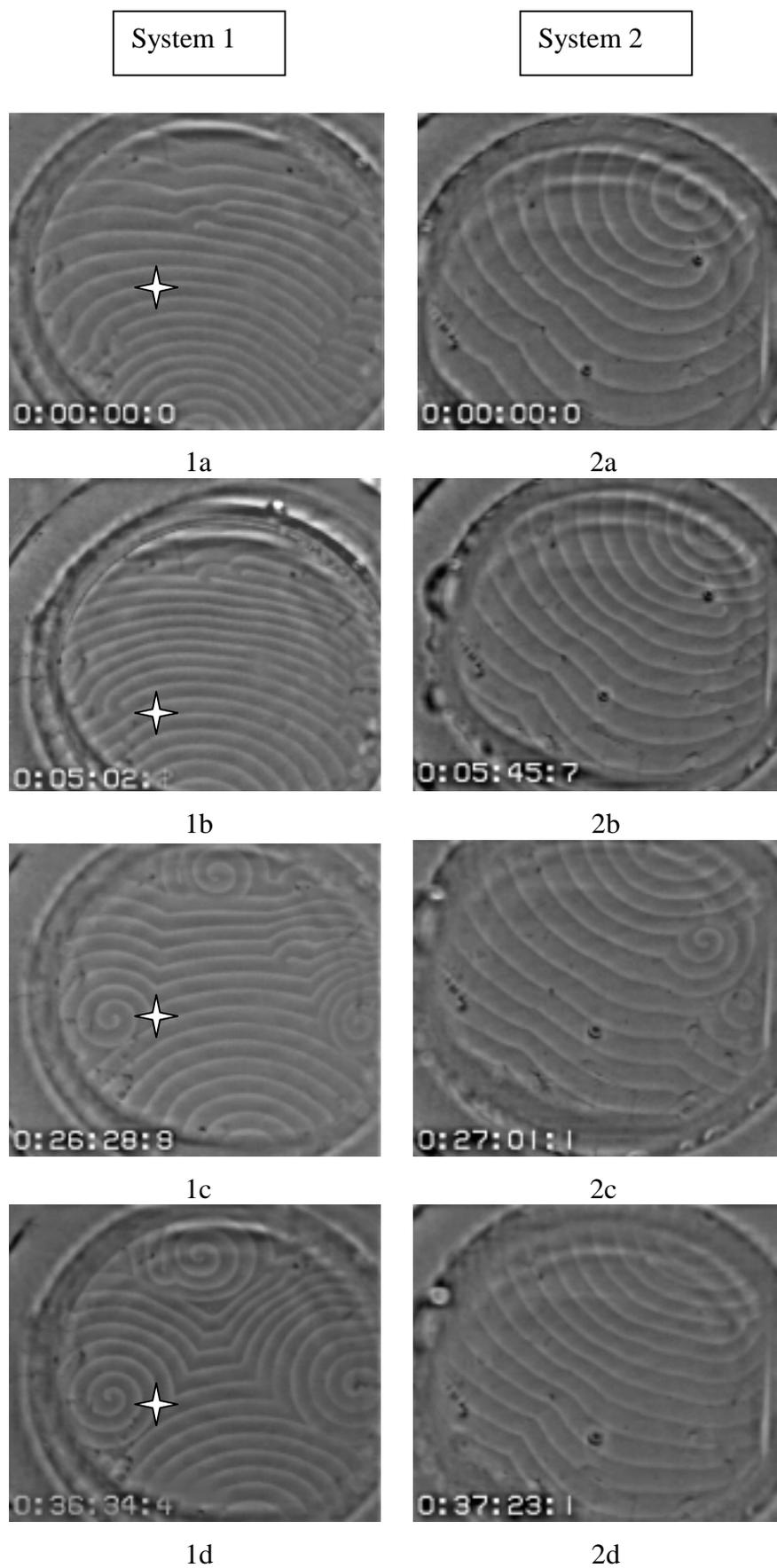


Abb. 4.22: Kopplung (in eine Richtung) bei $U_0 = 2,0$ V und $\nu = 0,083$ Hz ($T = 120$ s)

Der Referenzpunkt wird durch \star markiert.

Im Ausgangssystem 1 passieren nur planare Wellenfronten mit ungefähr gleicher Wellenlänge den Referenzpunkt. Für das System 2 bedeutet das eine weitgehend periodische Störung in Bezug auf die Länge und die Zeitpunkte der Störung. Wie jedoch die Sequenz 2a-d des gestörten Systems zeigt, findet weder eine merkliche Wellenlängenvergrößerung noch ein Aufbrechen der Wellen statt. Die Spannung von $U_0 = 2,0$ V bei einer Frequenz von $\nu = 0,083$ Hz ist wohl zu gering, um einen spürbaren Effekt bei diesen Kopplungsbedingungen zu erzielen.

Anders ist die Situation bei einer höheren Feldstärke. Die Abbildung 4.23 zeigt eine Sequenz bei $U_0 = 3,0$ V und einer Frequenz von $\nu = 0,00416$ Hz ($T = 240$ s). Erneut sind in System 1 nur planare Wellenfronten zu beobachten. In System 2 erkennt man von Beginn an eine Spirale und nachfolgende Fronten mit großer Wellenlänge. Schon in früheren Arbeiten [130] konnte gezeigt werden, dass unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes eine Wellenlängenvergrößerung schließlich ein Aufbrechen der Wellen zur Folge hat. Im vorliegenden Beispiel brechen die Wellen daher schon nach ca. 4 Minuten auf und verschwinden teilweise. Dennoch ist im gestörten System eine Drift der rotierenden Spirale von rechts oben nach links unten zu erkennen (2a-c). Im weiteren Verlauf verschwindet die Spirale schließlich und auch in den restlichen Bereichen des Reaktions-Diffusions-Systems nimmt die Zahl der Wellenfronten ab.

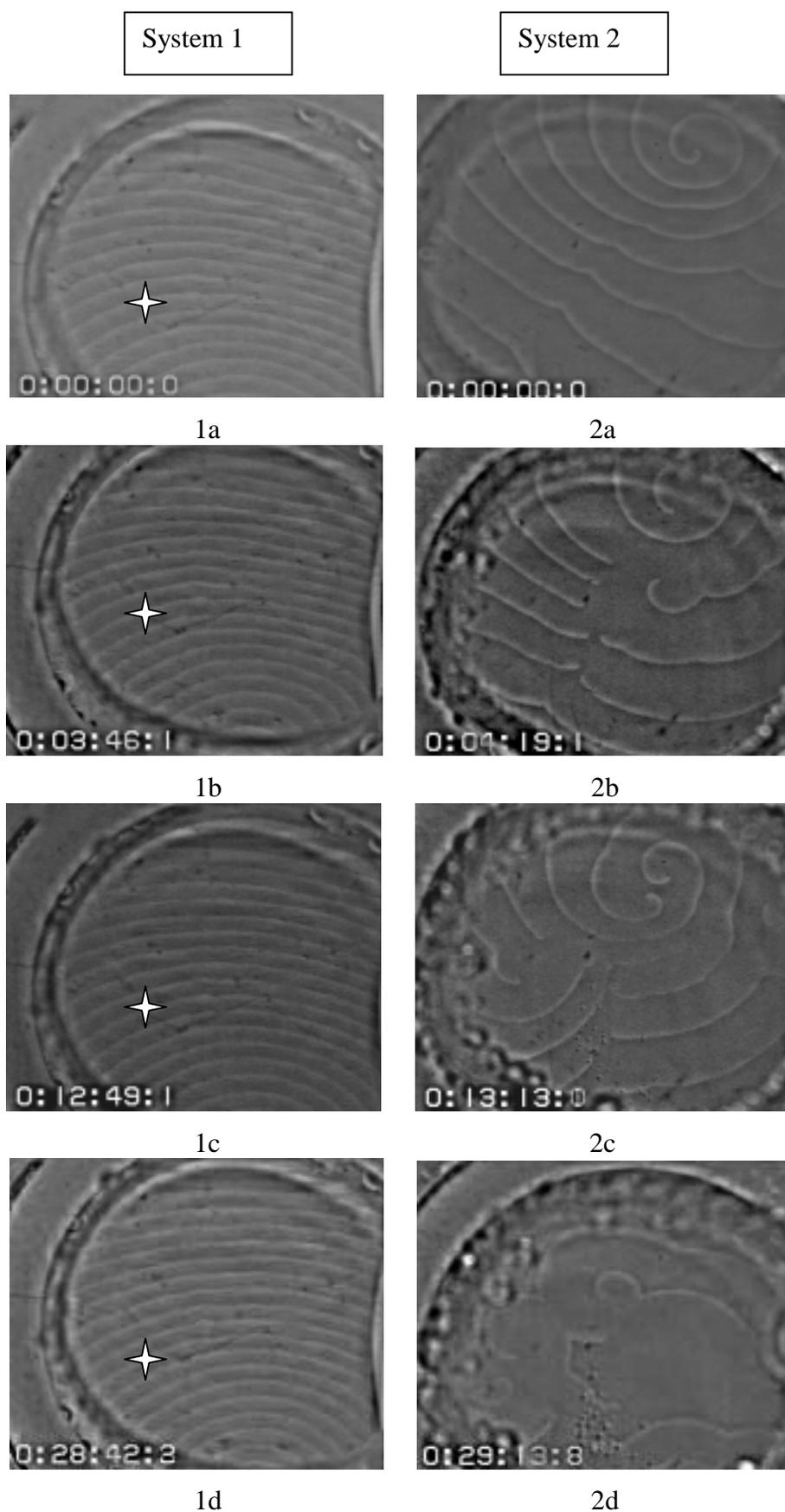


Abb. 4.23: Kopplung bei $U_0 = 3,0$ V und $\nu = 0,00416$ Hz ($T = 240$ s)

In den bisherigen Experimenten wurden nur Ausgangssysteme mit planaren Wellenfronten und annähernd gleicher Wellenlänge untersucht. Ein komplexeres Muster in System 1 stellt die Abbildung 4.24 1a-d dar. Der Referenzpunkt wurde in der Nähe eines Spiralkerns gewählt. Die Krümmung der Wellen in einer Spirale ist größer als die einer annähernd planaren Wellenfront. Dies bedeutet nach Gleichung 3.9 eine geringere Geschwindigkeit für die wandernde Spirale. Ein signifikanter Unterschied der Ausbreitungsgeschwindigkeiten ergibt sich aber nur direkt am Kern einer Spirale, so dass die Krümmung einer Welle keine Auswirkung in den Kopplungsexperimenten haben sollte. Im System 1 der Abbildung 4.23 haben die einzelnen Wellenfronten einen größeren Abstand als die in der Abbildung 4.22. Daraus ergibt sich eine größere Wellenlänge und damit eine geringere Frequenz. Die Störparameter sind $U_0 = 3,0 \text{ V}$ und $\nu = 0,0083 \text{ Hz}$ ($T = 120 \text{ s}$). Die Spirale des Referenzsystems bewegt sich innerhalb des Reaktionsmediums nach links. Die Spirale in System 2 verschwindet aus dem Reaktions-Diffusions-System nach einer Zeitspanne von ca. 13 Minuten. Danach kommt es zum Aufbrechen und schließlich zum Verschwinden einzelner Wellenfronten.

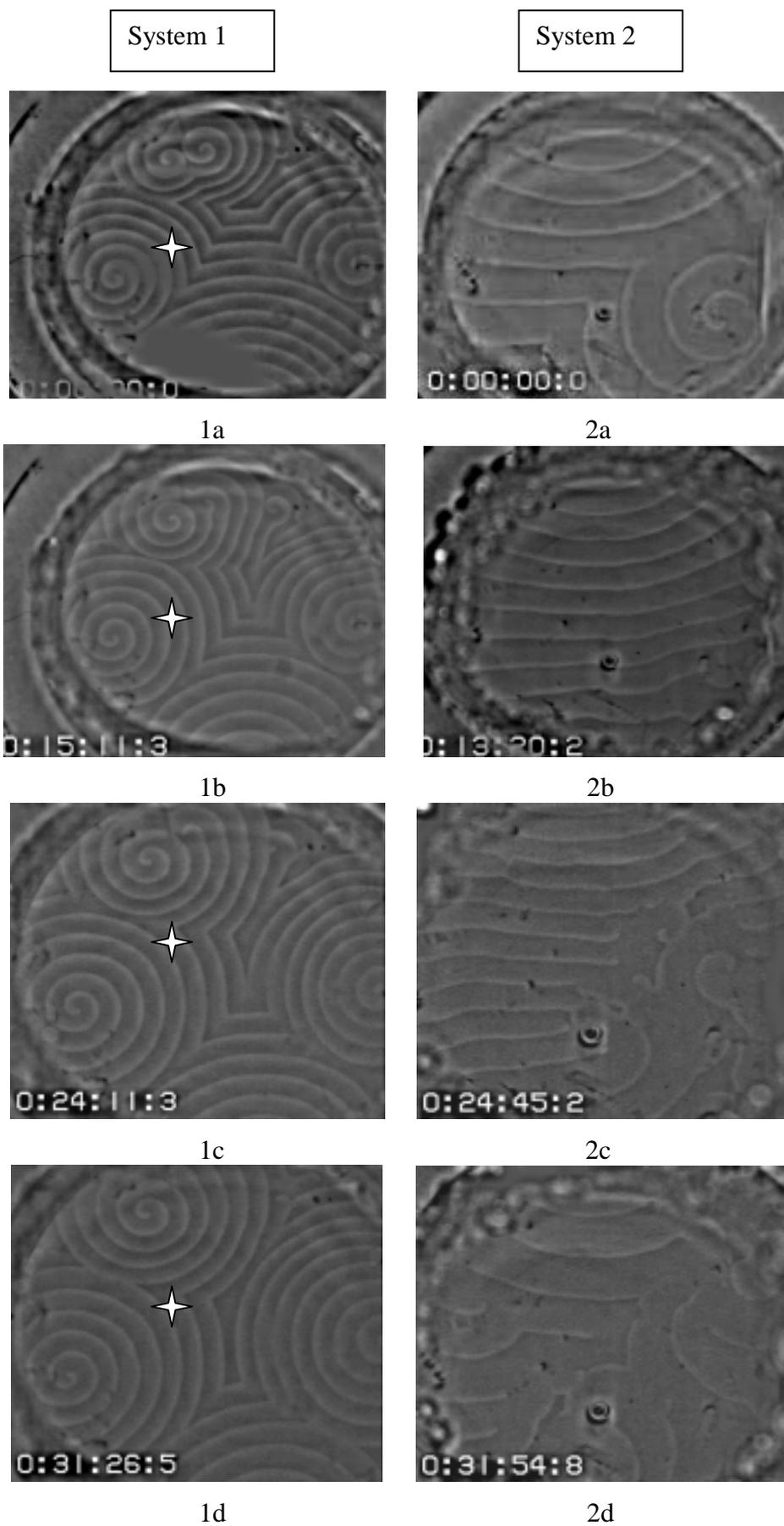


Abb. 4.24: Kopplung bei $U_0 = 3,0$ V und $\nu = 0,00833$ Hz ($T = 120$ s)

Die Sequenz der Abbildung 4.25 wurde unter den experimentellen Bedingungen $U_0 = 4,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz ($T = 120$ s) erhalten. Darin zeigt sich bereits nach wenigen Minuten eine Auflösung einer Spirale im gestörten System und nach ca. 35 Minuten das völlige Verschwinden aller Wellenfronten in der Membran. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 tritt bei diesen Bedingungen eine starke Gasentwicklung auf. Die verwendete Feldstärke ist somit in diesem Fall zu hoch, um verlässliche Ergebnisse in Bezug auf die Kopplung zu erhalten.

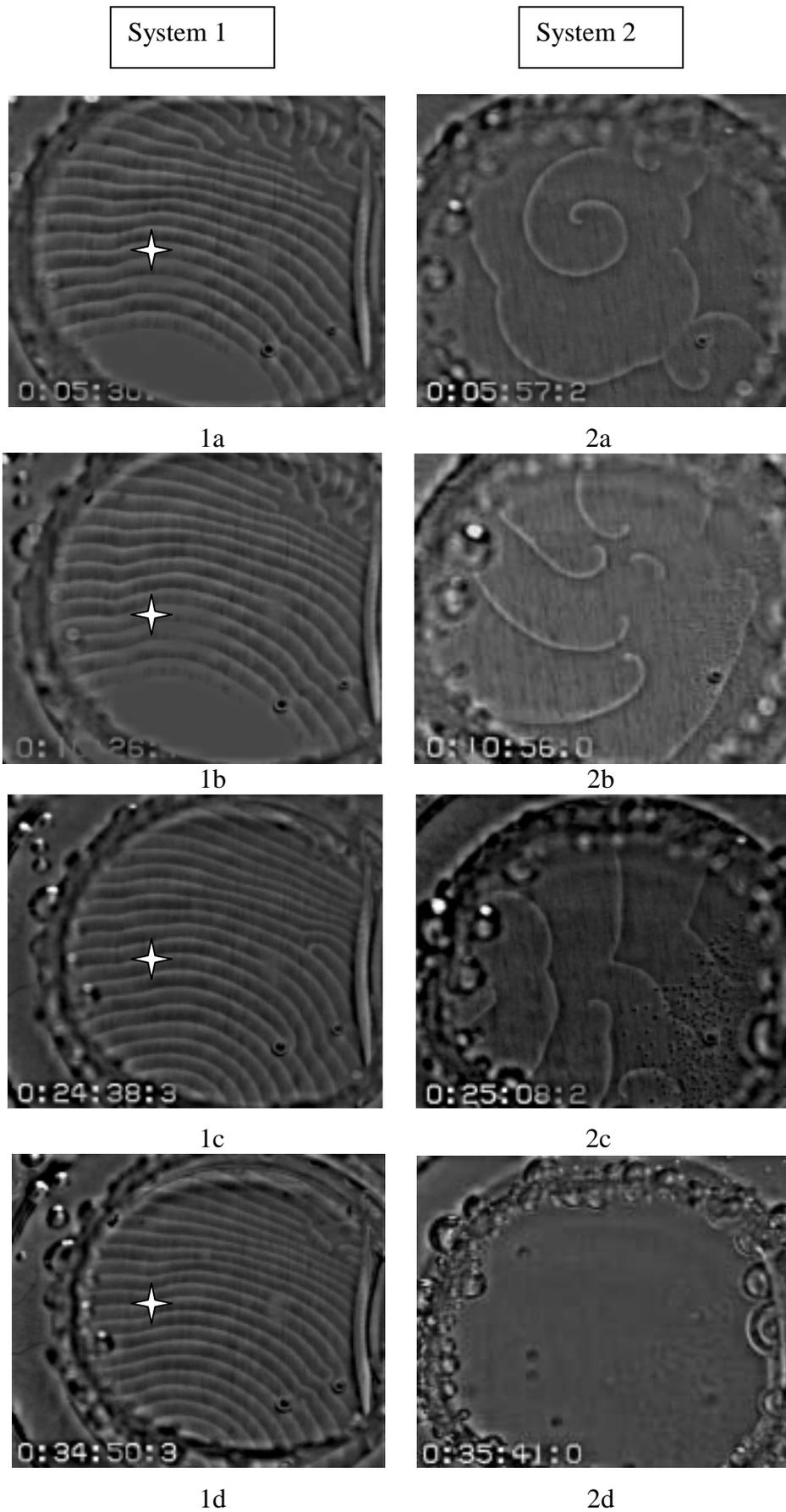


Abb. 4.25: $U_0 = 4,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz ($T = 120$ s)

Gegenseitige Kopplung

Eine weit interessantere Art der Kopplung, die durchgeführt wurde, ist die gegenseitige Kopplung von zwei Spiralwellen. Der experimentelle Aufbau entspricht dem für die Kopplung in eine Richtung (Abb. 4.21). Einziger Unterschied ist die Verwendung von zwei Helligkeitssensoren, da in jedem Reaktionssystem ein Referenzpunkt festgelegt werden muss, um beide Reaktoren jeweils wechselseitig miteinander zu koppeln.

Ein Beispiel für die gegenseitige Kopplung zweier Spiralmuster zeigt Abbildung 4.26. Die Referenzpunkte sind jeweils durch einen Stern gekennzeichnet.

Die Spiralmuster in beiden Systemen unterscheiden sich grundsätzlich in der Wellenlänge und in der Lage eines Spiralkerns. Ursache dafür ist eine unterschiedliche Beladung der Membranen mit dem Katalysator. Ausgangszustand in System 1 ist eine Spirale und mehrere Spiralzentren. Im gesamten System besitzen die Wellenfronten eine relativ große Wellenlänge, d. h. eine geringe Frequenz. In System 2 ist ebenfalls eine Spirale zu sehen; diese befindet sich aber am äußersten Rand des Reaktions-Diffusions-Systems. Die Wellenlänge ist geringer, was gleichbedeutend mit einer höheren Frequenz der Fronten ist. Die Sequenzen a-d zeigen den Einfluss des elektrischen Wechselfeldes, das durch das jeweils andere System induziert wurde. In System 1 ist zu erkennen, dass sich die Spirale nach oben bewegt (1a, 1b) und schließlich verschwindet (1d). Auch die weiteren Spiralzentren und Wellenfronten bewegen sich an den äußeren Rand der Membran und haben sich nach ca. 21 Minuten fast vollständig aufgelöst. System 2 ist zunächst stabiler und es ist keine unmittelbare Veränderung des Musters festzustellen (2a, 2b). Erst nach etwa 12 Minuten brechen einzelne Wellenfronten auf (2c). Nach dieser Zeit ist auch die Spirale am rechten Rand des Systems verschwunden. Weitere 9 Minuten später ist die Bildung neuer Spiralzentren sowie die Abnahme der Anzahl der einzelnen Fronten zu erkennen. Planare Wellen mit der Wellenlänge des Ausgangszustandes sind nur noch auf der rechten Seite der Membran zu sehen.

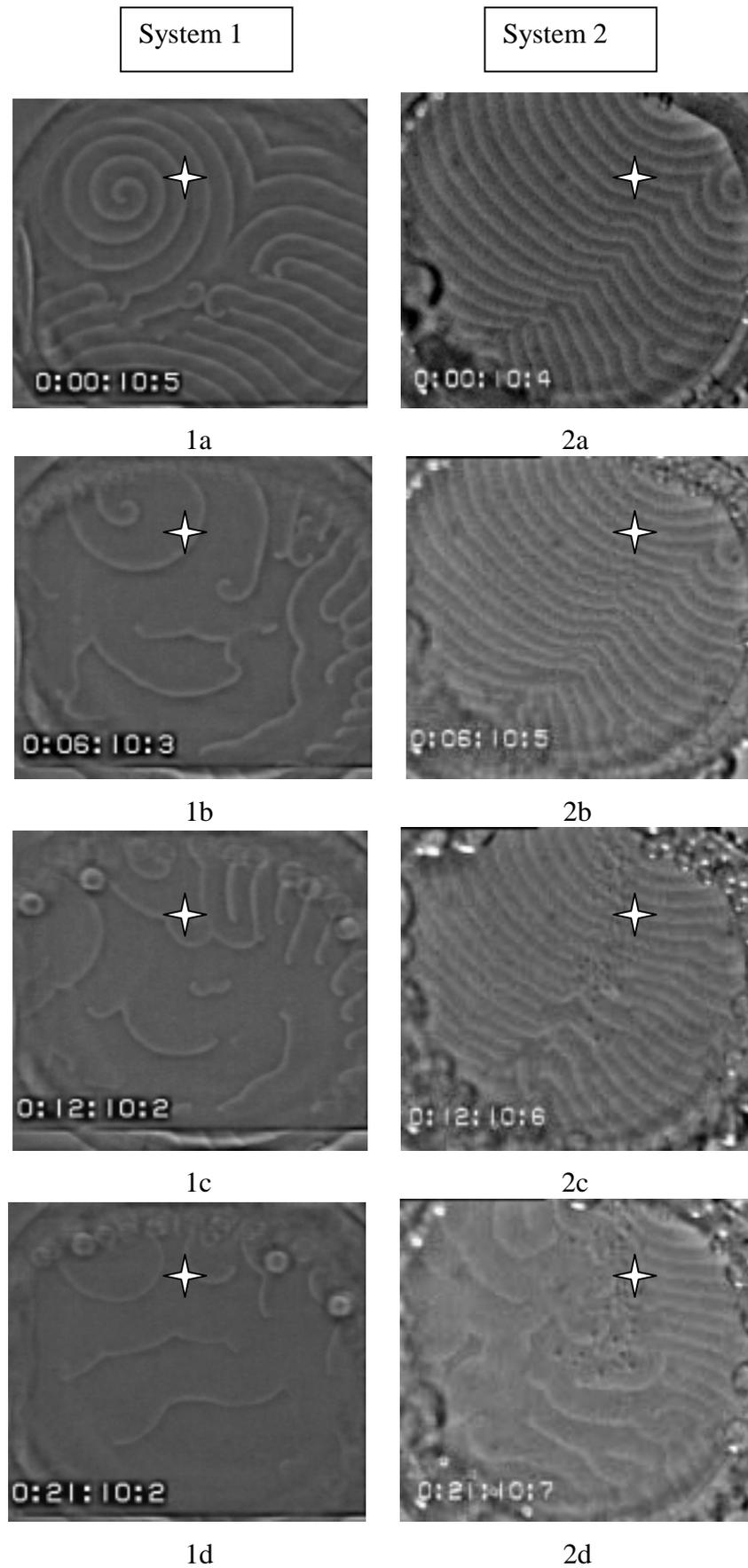


Abb. 4.26: Gegenseitige Kopplung bei $U_0 = 3,0$ V und $\nu = 0,0166$ Hz ($T = 60$ s)

Die Versuchsbedingungen in Abbildung 4.27 waren: $U_0 = 3,0 \text{ V}$ und $\nu = 0,00416 \text{ Hz}$ ($T = 240 \text{ s}$). System 1 besitzt keinen Spiralkern innerhalb des beobachteten Reaktionsmediums. Die Wellenlänge ist etwas größer als in System 2. Das Ergebnis der Störung nach ca. 6 Minuten ist die Bildung zahlreicher neuer Spiralzentren. Darüber hinaus bilden sich auch Bereiche geringerer Erregbarkeit aus, in denen keine Muster zu beobachten sind (1b). Zwei Doppelspiralen, die zur gleichen Zeit entstanden sind, bilden keine neuen Spiralen aus, sondern werden durch Fronten geringerer Wellenlänge ausgelöscht. In der Sequenz des zweiten Systems ist deutlich die Vergrößerung der Wellenlänge zu erkennen. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes kommt es nacheinander zur Auflösung der beiden ursprünglich im System vorhandenen Spiralen. Auch in dieser Sequenz fallen Bereiche auf, in denen keine Musterbildung stattfindet (2c, 2d).

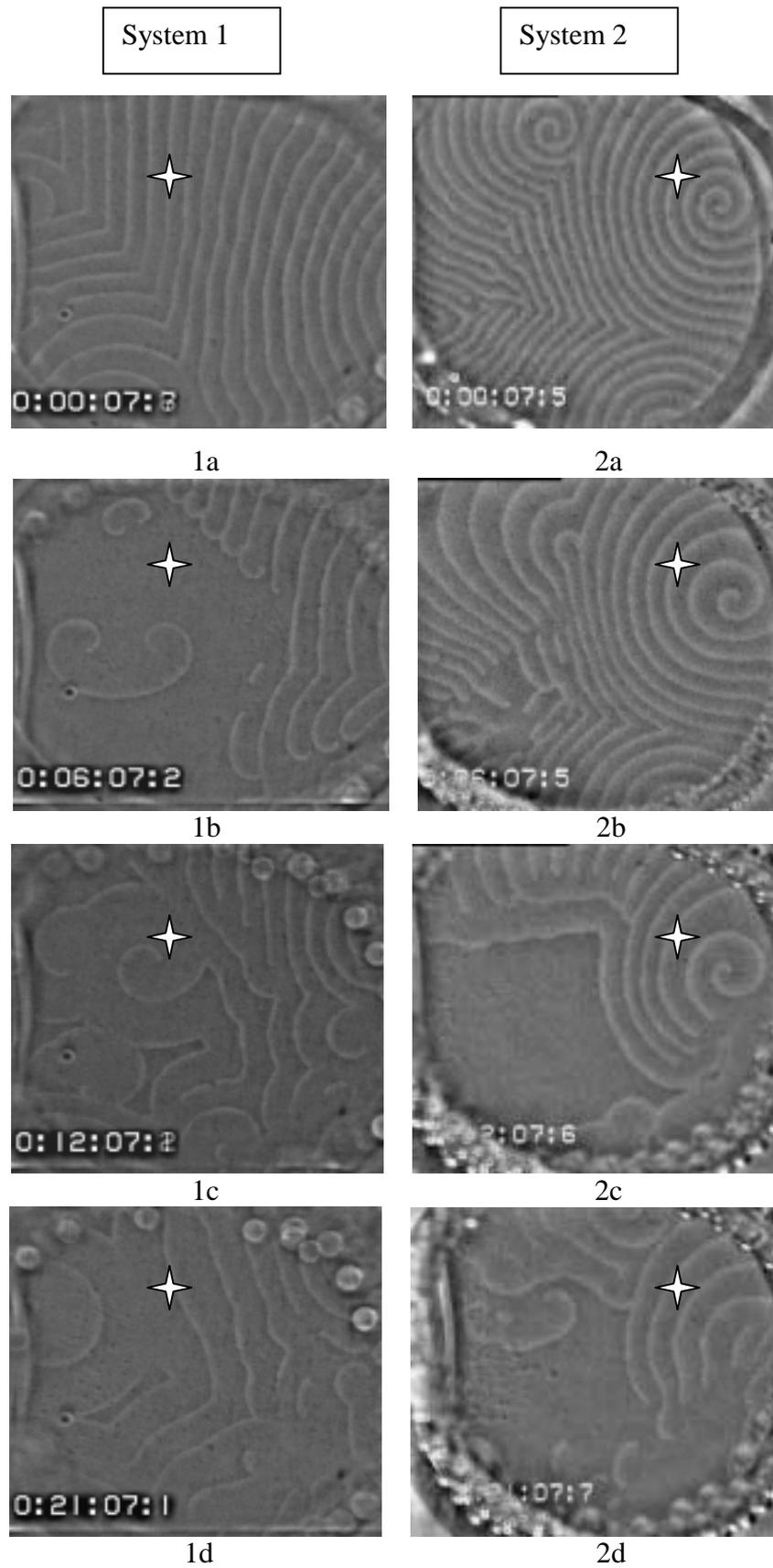


Abb. 4.27: Gegenseitige Kopplung bei $U_0 = 3,0$ V und $\nu = 0,00416$ Hz ($T = 240$ s)

Ein weiteres Kopplungsexperiment für zwei Reaktionssysteme zeigt Abbildung 4.28. Die Experimente wurden bei $U_0 = 2,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz ($T = 120$ s) durchgeführt.

Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen bleibt in System 1 eine Spirale den ganzen Beobachtungszeitraum über stabil. Dies zeigt deutlich den geringeren Einfluss der kleineren Feldstärke. In System 2 tritt eine Veränderung im Erscheinungsbild des Musters durch Aufbrechen einzelner Fronten auf. Die Änderungen der Strukturen innerhalb des Reaktionsmediums sind aber, bei gleichlanger Einwirkung der Störung wie in den anderen Fällen, viel geringer (2b-2d).

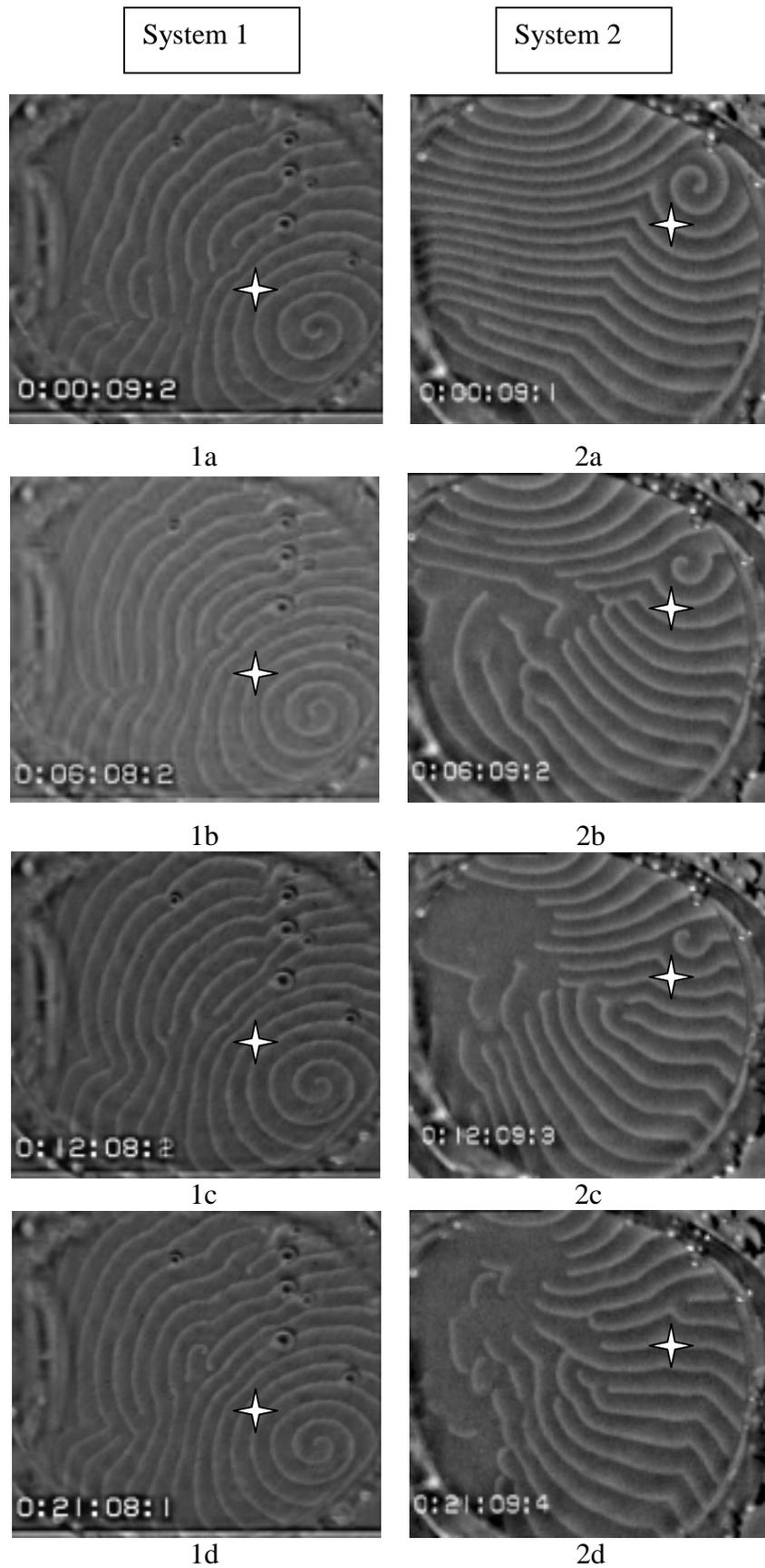


Abb. 4.28: Gegenseitige Kopplung bei $U_0 = 2,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz ($T = 120$ s)

4.3.3 Modellrechnungen zur Kopplung chemischer Wellen

Auch in diesen Modellrechnungen ist die Grundlage das in Abschnitt 4.2.3 beschriebene Barkley-Modell. Die Kopplung zweier unabhängiger Spiralen in zwei verschiedenen Reaktions-Diffusions-Systemen kann in ähnlicher Weise wie in den bereits beschriebenen Simulationen erfolgen. Dazu wird der Schwellenwert der Erregbarkeit ε in einem Subsystem abhängig von der lokalen Konzentration der autokatalytischen Spezies x im zweiten Reaktor gesteuert. Für die Störung wird anstelle der Gleichung (4.19) zur Simulation komplexer Spiralmuster die folgende Gleichung verwendet:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{0,i} (1 - \alpha x_i), \quad i, j = 1, 2 \quad (4.20)$$

Diese Art der Kopplung erfordert, wie auch in den Experimenten, einen Referenzpunkt in beiden Systemen. Der Wert von x an diesem Punkt bestimmt die Erregbarkeit ε im anderen System und umgekehrt. Der Zahlenwert von x im verwendeten Modell bewegt sich stets in einem Intervall zwischen 0 und 1. Die Erregbarkeit im System i wird vermindert, sobald eine Welle mit hohem Wert für x den Referenzpunkt im System j passiert.

Für alle durchgeführten Berechnungen wurden folgende Parameterwerte gewählt:

Parameter a : 0,75

Parameter b : 0,01

Parameter ε_0 : 100

Parameter α : 0,5

Die Länge des Systems betrug $L = 100$ (d. h. 100×100 Gitterpunkte definieren das RD-System)

Die Simulation gekoppelter chemischer Wellen mit dem Barkley-Modell führt zu vier gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, von denen jeweils zwei ein räumlich zweidimensionales Subsystem beschreiben. In beiden Untersystemen wurden identische Startbedingungen vorgegeben.

Abbildung 4.29 illustriert die zeitliche Entwicklung der Wellen während der ersten 2,8 (dimensionslosen) Zeiteinheiten in Abständen von 0,4 nach Aktivierung der Kopplung. Die Referenzpunkte (20,20) und (80,80) werden in kartesischen Koordinaten beschrieben und liegen auf der Hauptdiagonalen des Systems. Die Rotationsperiode im ungestörten Fall ist ca. 2,8 Zeiteinheiten.

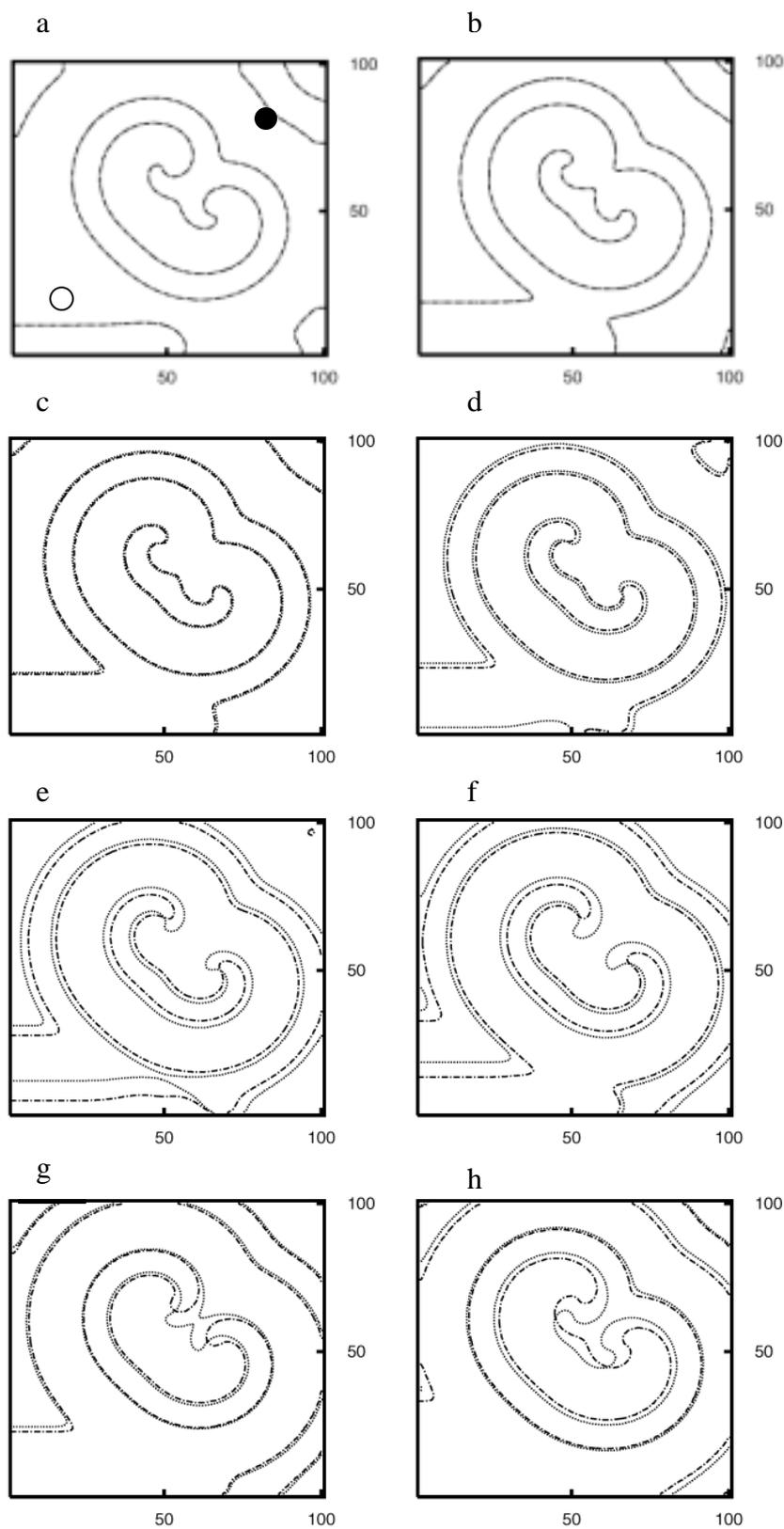


Abb. 4.29: Entwicklung gekoppelter Spiralen unter dem Einfluss gegenseitiger Kopplung

(\circ : Referenzpunkt im System 1; \bullet : Referenzpunkt im System 2)

Beide Muster sind der Übersichtlichkeit wegen übereinander gezeichnet.

Die Kopplung führt während einer Rotationsperiode der Spiralen zum „Auseinanderdriften“. Für identische Referenzpunkte, wie beispielsweise für $(50,50)$; $(50,50)$, beobachtet man in beiden Subsystemen identisches Verhalten.

Die Entwicklung der gleichen Wellen jedoch über einen Zeitraum bis zu 30 Zeiteinheiten ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

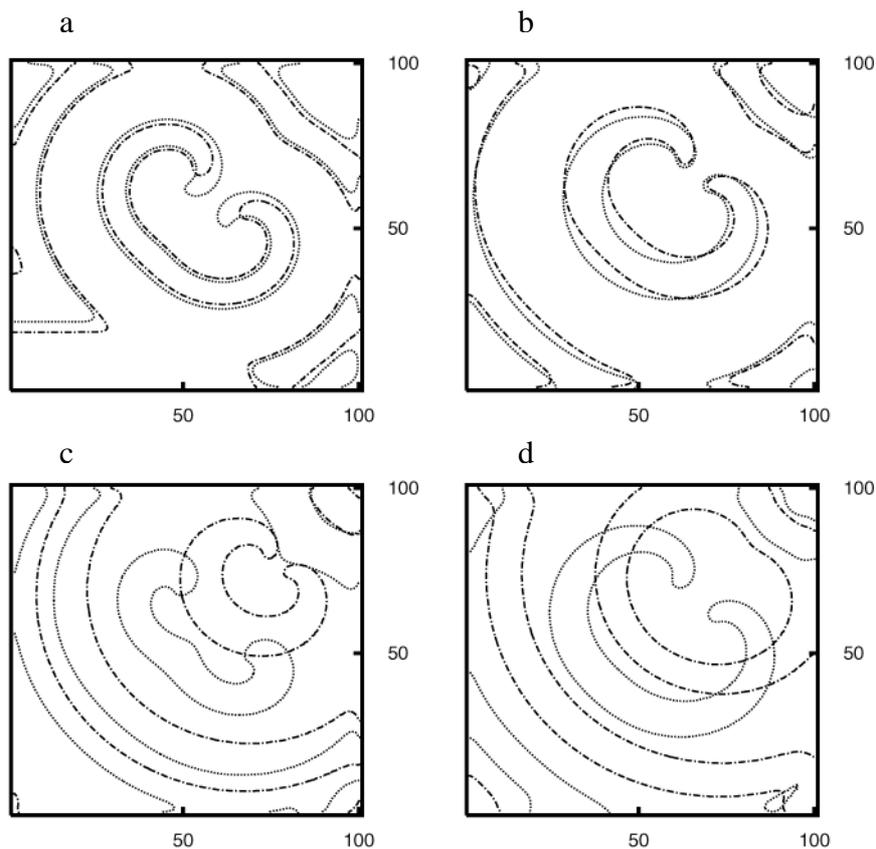


Abb. 4.30: Langzeitentwicklung gekoppelter Spiralen; Referenzpunkte $(20,20)$; $(80,80)$ (Zeiteinheiten $t = 2$, $t = 10$, $t = 20$, $t = 30$)

Die Bilder zeigen Momentaufnahmen nach den Zeiteinheiten $t = 2$, $t = 10$, $t = 20$ und $t = 30$. Die Spiralkerne in beiden Systemen führen eine Mäanderbewegung in Richtung der rechten oberen Ecke aus.

Die Wahl der Referenzpunkte in den gekoppelten Systemen hat Einfluss auf das dynamische Verhalten der Spiralen. Dies zeigt sich, wenn man im obigen Beispiel den Referenzpunkt im zweiten System bei $(80,20)$ wählt. Bei gleichen Zeitabständen ($t = 2$, 10 , 20 , 30) ergibt sich die in Abbildung 4.31 gezeigte Sequenz.

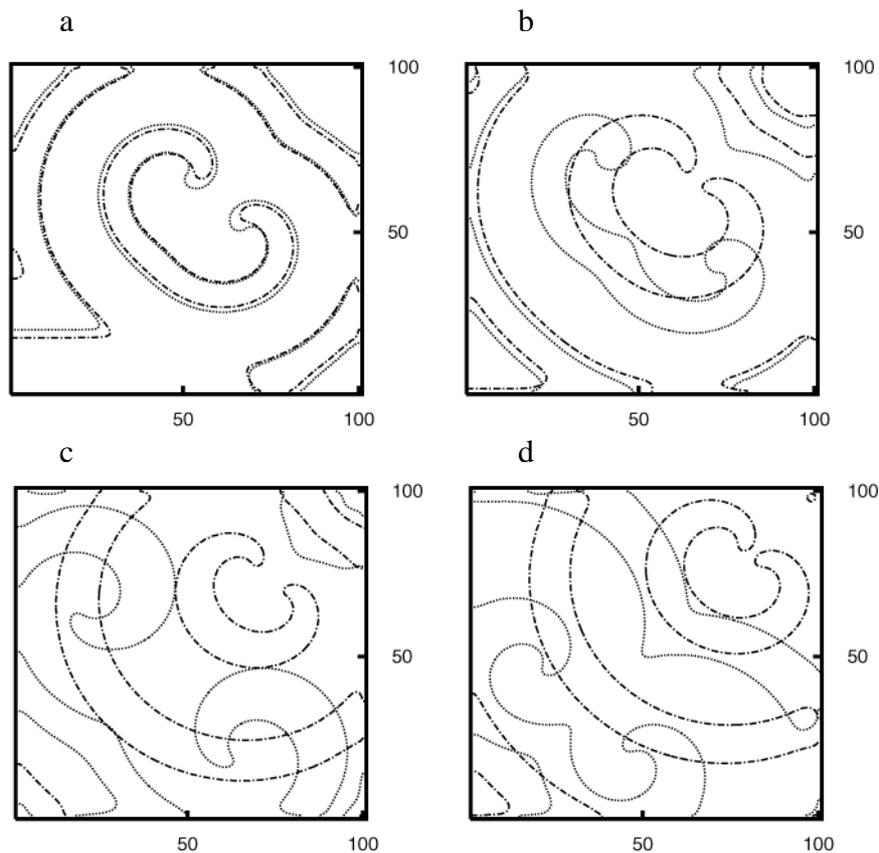


Abb. 4.31: Langzeitentwicklung gekoppelter Spiralen; Referenzpunkte (20,20); (80,20) (Zeiteinheiten $t = 2$, $t = 10$, $t = 20$, $t = 30$)

Die Spiralkerne bewegen sich im System in entgegengesetzte Richtungen. Durch die Änderung eines Referenzpunktes wird somit im vorliegenden Fall die Bewegungsrichtung einer Spirale umgekehrt.

Die Abhängigkeit der Bewegungsrichtung der Spiralspitzen von der Lage der Referenzpunkte verdeutlicht Abbildung 4.32.

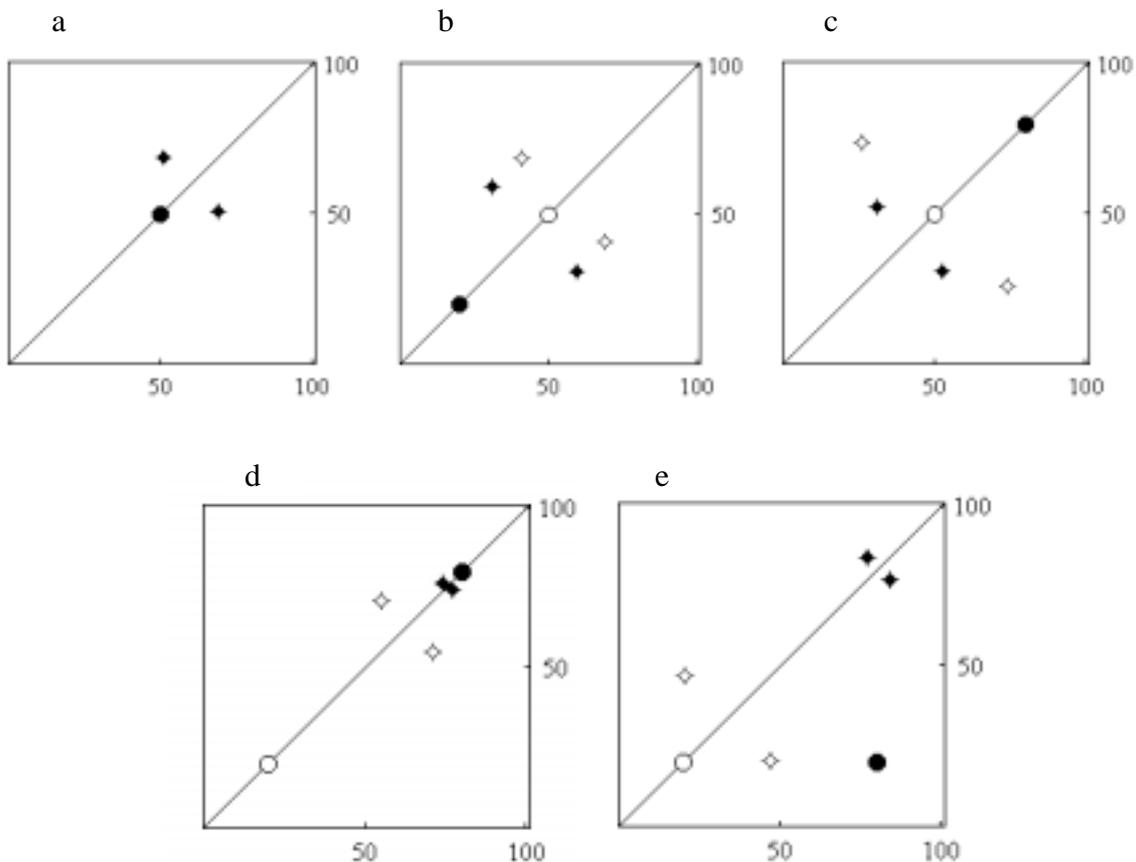


Abb. 4.32: Bewegung der Spiralkerne in Abhängigkeit von der Lage der Referenzpunkte. Offene Rauten bezeichnen die Spitzen der Spiralen in System 1, gefüllte Rauten die in System 2. Entsprechend sind die Referenzpunkte für System 1 mit einem offenen, die für System 2 mit einem gefüllten Kreis markiert.

In den Bildern a-e ist die Position der Spiralspitzen nach 30 Zeiteinheiten unter Kopplungsbedingungen gezeigt. Offene Rauten bezeichnen die Spitzen der Spiralen in System 1, gefüllte Rauten die in System 2. Entsprechend sind die Referenzpunkte für System 1 mit einem offenen, die für System 2 mit einem gefüllten Kreis markiert.

Ist die Lage der Referenzpunkte in beiden Systemen identisch, zeigt sich das erwartete Verhalten, nämlich eine übereinstimmende Lage der Spiralen (4.32 a). Stimmt die Lage nicht überein, so driften die Spiralen auseinander (4.32 b-e), d. h. die Kopplung wirkt immer repulsiv.

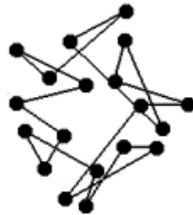
Den Verlauf der Spiralspitzen in beiden Systemen während einer Kopplung bei verschiedenen Messpunkten für die autokatalytische Spezies x ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Gezeigt ist

jeweils nur ein Ursprung der (symmetrischen) Doppelspirale. Die Punkte wurden im Abstand von einer dimensionslosen Zeiteinheit gemessen.

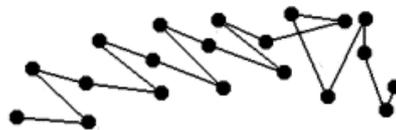
Messpunkte für x in

System1 System 2

(20,20) (80,80)



(20,20) (80,20)



(50,50) (20,80)

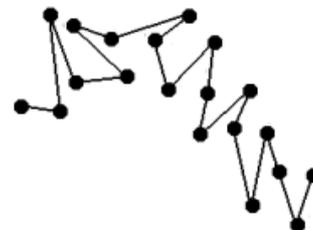
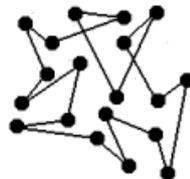


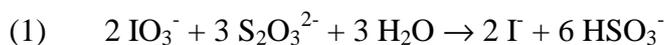
Abb. 4.33: Trajektorien des Ursprungs gekoppelter Spiralen

5. pH-Oszillatoren in Hydrogelen

Neben der Untersuchung von Spiralwellen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit nichtlinearen Reaktionssystemen in sogenannten Hydrogelen. Diese Gele zeigen bei Einfluss eines externen Stimulus eine Veränderung ihrer Eigenschaften. Im ersten Teil dieses Kapitels werden zunächst die Reaktionssysteme beschrieben, die innerhalb der Gele untersucht werden. Es handelt sich dabei um nichtlineare Systeme, die pH-Oszillationen zeigen. In einem weiteren Abschnitt erfolgt eine Beschreibung der Gelsysteme und schließlich die Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

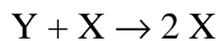
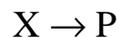
5.1 pH-Oszillations-Systeme

Die Konzentration des H^+ -Ions spielt in vielen Reaktionssystemen eine bedeutende Rolle. Die periodische Änderung des pH-Wertes in wässrigen Lösungen ist in einfachen anorganischen bis hin zu komplexen biologischen Systemen zu beobachten. Dennoch ist die Untersuchung solcher Phänomene erst seit Mitte der achtziger Jahre Gegenstand intensiver Forschung. Im Jahre 1985 wurde der erste *in vitro* pH-Oszillator entdeckt. Dabei handelt es sich um die Oxidation einer ungepufferten Natriumsulfidlösung durch Wasserstoffperoxid in einem Durchflussrührreaktor (CSTR) [131]. Die Grundlagen für den Entwurf von pH-Oszillatoren sind bekannt [132]. Um pH-Oszillationen zu erhalten, müssen zwei wesentliche Reaktionsschritte miteinander gekoppelt sein: In der einen Reaktion muss H^+ autokatalytisch gebildet werden. Dieser Schritt wird auch als „positive feedback“ bezeichnet. Im zweiten Reaktionsschritt wird das gebildete H^+ verbraucht („negative feedback“). Ein Beispiel für ein solches oszillierendes System ist die Iodat-Sulfit-Thiosulfat-Reaktion. Dafür wurden folgende Modellgleichungen aufgestellt [133]:



Iodat und Thiosulfat können miteinander auf zwei unterschiedliche Arten reagieren. Bei verhältnismäßig geringer Konzentration von H^+ findet vorübergehend eine Bildung von HSO_3^- statt (Reaktion (1)). Das Endprodukt der Oxidation ist SO_4^- , bei der H^+ produziert wird (Reaktion (3)). Ist die Konzentration von H^+ hoch, wird $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zu $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ oxidiert (Reaktion (2)). Dies ist ein relativ inertes Produkt, das nicht weiter durch IO_3^- oxidiert werden kann. In Reaktion (2) werden H^+ -Ionen verbraucht. Der entscheidende Schritt im Mechanismus ist Reaktion (3), in der H^+ -Ionen die Oxidation von HSO_3^- beschleunigen und selbst autokatalytisch gebildet werden. Mit dem beschriebenen Modell können in einem schmalen Bereich für die Ausgangskonzentrationen gedämpfte Oszillationen simuliert werden. Trotz der vielen Reaktionen, die H^+ verbrauchen oder produzieren, ist die Zahl der batch-Oszillatoren sehr gering. Das Problem liegt darin, dass neben diesen beiden Prozessen ein weiterer notwendig ist, der für die Produktion der Spezies sorgt, aus der H^+ gebildet wird (Reaktion (1) im obigen Beispiel). Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, indem die Reaktion (1) durch einen CSTR ersetzt wird. Ein solcher Zuflussreaktor liefert ständig die notwendige Spezies nach.

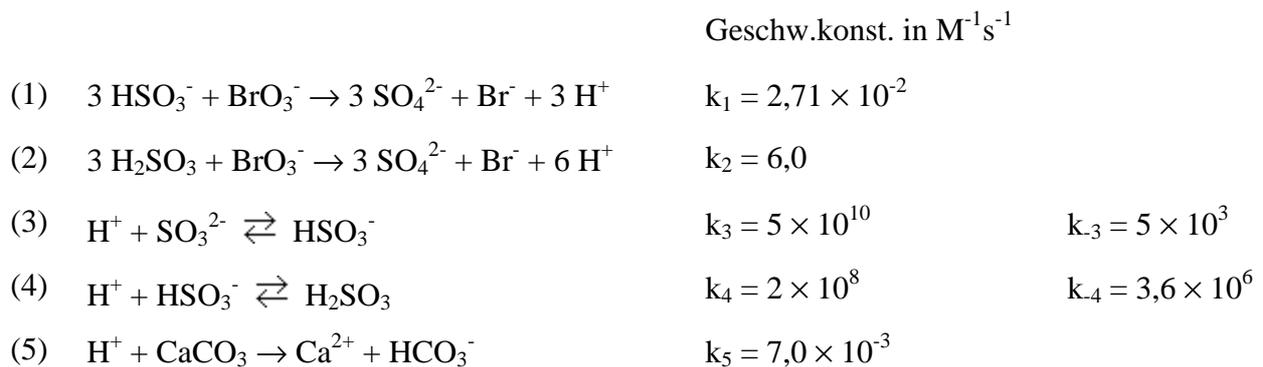
Für Oszillationen im CSTR sind nur zwei Reaktionen notwendig [36] (X entspricht H^+):



Ein Modell, das aus diesen beiden Elementarschritten besteht, erreicht einen stabilen stationären Zustand im CSTR. Wird dieser Zustand gestört, zeigt das System gedämpfte Oszillationen. Um jedoch stabile Oszillationen zu erhalten, können die beiden Reaktionen keine Elementarschritte mehr sein, sondern deren Ratengleichungen müssen von komplexerer Natur sein. Seit der Entdeckung des ersten pH-Oszillators ist die Anzahl solcher Systeme rapide gewachsen. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei pH-Oszillations-Systeme untersucht. Diese werden im Folgenden näher beschrieben.

5.1.1 Das Bromat-Sulfit-System ($\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$)

Bei der diesem System zugrunde liegenden Reaktion handelt es sich um die autokatalytische Oxidation einer ungepufferten Natriumsulfit-Hydrogensulfit-Lösung durch Natriumbromat und einer selektiven Entfernung von H^+ . Ein einfaches Modell entspricht folgendem Reaktionsschema [134]:



Die Werte für k_1 und k_2 wurden aus Batch-Experimenten (bei 25°C) berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolysegleichgewichte 3 und 4 wurden für k_3 gemessen [135] bzw. für k_4 angenommen [136].

Die Schritte 1-4 in obigem Schema beschreiben die autokatalytische Bildung von H^+ (positive feedback). Die Reaktionen 1 und 2 gehorchen dabei Geschwindigkeitsgesetzen 2. Ordnung [137]:

$$V_1 = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{HSO}_3^-] \quad (5.1)$$

$$V_2 = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_2 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

In Reaktion 5 kommt die Entfernung von H^+ zum Ausdruck (negative feedback). Die selektive Entfernung geschieht durch Reaktion mit Marmorkügelchen (CaCO_3). Betrachtet

man die Menge, bzw. die Oberfläche von CaCO_3 als konstant, ergibt sich für die Geschwindigkeitsgleichung für die Entfernung von H^+ :

$$V_5 = -\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k_5[\text{H}^+] \quad (5.2)$$

k_5 ist eine empirische Geschwindigkeitskonstante. Ihr Wert hängt von der Größe und der Zahl der verwendeten Marmorkügelchen ab. Außerdem haben auch die Rührgeschwindigkeit, das Volumen der Reaktionslösung und die Geometrie des Reaktors Einfluss auf diese Geschwindigkeitskonstante. Das Modell enthält drei irreversible Reaktionen, zwei Hydrolysegleichgewichte, sowie die variablen Konzentrationen $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$, $[\text{HSO}_3^-]$ und $[\text{H}^+]$. Für CSTR-Bedingungen gelten folgende Differentialgleichungen [138]:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} &= -3k_1[\text{BrO}_3^-][\text{HSO}_3^-] + k_3[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}] - k_4[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-] + k_{-4}[\text{H}_2\text{SO}_3] \\ &\quad + k_f[\text{HSO}_3^-] \\ \frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} &= -k_3[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}] + k_{-3}[\text{HSO}_3^-] + k_f([\text{SO}_3^{2-}]_0 - [\text{SO}_3^{2-}]) \\ \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} &= -k_1[\text{BrO}_3^-][\text{HSO}_3^-] - k_2[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-] + k_f([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]) \quad (5.3) \\ \frac{d[\text{H}^+]}{dt} &= 3k_1[\text{BrO}_3^-][\text{HSO}_3^-] + 6k_2[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-] + k_{-3}[\text{H}^+] - k_3[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}] \\ &\quad + k_{-4}[\text{H}_2\text{SO}_3] - k_4[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-] + k_f[\text{H}^+] \\ \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_3]}{dt} &= -3k_2[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-] - k_4[\text{H}_2\text{SO}_3] + k_4[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-] + k_f[\text{H}_2\text{SO}_3] \end{aligned}$$

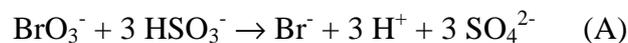
Mit diesem Modell können sowohl CSTR- als auch Semibatch-Oszillationen erklärt werden.

5.1.2 Das Bromat-Sulfit-Hexacyanoferrat(II)-System ($\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)

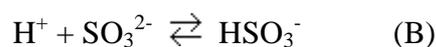
Die Reaktion von Bromat-, Sulfit- und Hexacyanoferrat(II)ionen im CSTR zeigt stabile Oszillationen im Temperaturbereich zwischen 20° und 40° C. Die Oszillationen, das Verhalten im geschlossenen batch-System, sowie die Bistabilität im CSTR können gut mit einem Mechanismus mit 9 Schritten erklärt werden [139]. Darin spielt die Reaktion von BrO_3^- mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ eine entscheidende Rolle:

- | | | |
|-----|--|--|
| (1) | $\text{BrO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ | $k = 8,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (2) | $\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HOBr}$ | $k = 9,5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ |
| (3) | $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $k = 1,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ |
| (4) | $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$ | $k = 1,1 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ |
| (5) | $2 \text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$ | $k = 3,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (6) | $\text{Br}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$ | $k = 1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (7) | $\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HSO}_3^-$ | $k = 5,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| (8) | $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ | $k = 3,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
| (9) | $\text{BrO}_3^- + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ | $k = 3,2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ |

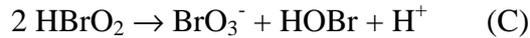
Die Reaktionen (1)-(4) und (6) sind notwendig für die autokatalytische Bildung von H^+ und Br^- . Diese Reaktionsgleichungen können zusammengefasst werden:



Die Reaktionen (7) und (8) stellen ein Gleichgewicht dar:



Die Disproportionierung von HBrO_2 in Reaktion (5) wird im Mechanismus verwendet, um die Konzentration von HBrO_2 auf einem angemessenen Niveau ($< 10^{-3} \text{ M}$) zu halten:



Die Reduktion von BrO_3^- zu HBrO_2 durch $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in Reaktion (9) ist der entscheidende Schritt im vorliegenden Mechanismus. Wegen des hohen Verbrauchs an H^+ stellt dieser Schritt den wesentlichen Teil des „negative feedback“ dar:



Die Abbildung 5.1 zeigt den pH-Verlauf im Experiment für das $\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -System.

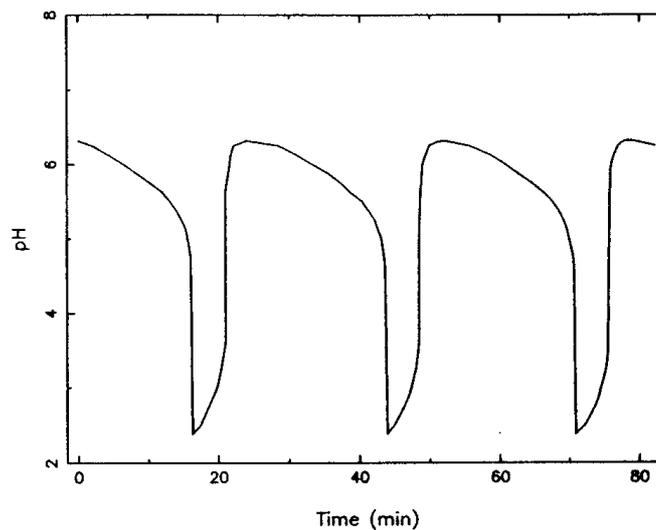


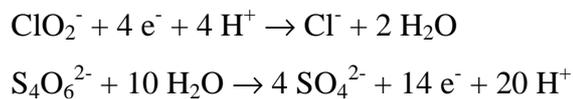
Abb. 5.1: Zeitlicher pH-Verlauf im Experiment [139]

Die Messung wurde bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt. Die Startkonzentrationen waren: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 6,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 7,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ und $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. In der Abbildung ist zu erkennen, dass der pH-Wert zunächst abnimmt. Dies ist das Ergebnis von Reaktion (A), in der HSO_3^- zu SO_4^{2-} oxidiert wird. Die Elementarschritte (1)-(4) und (6) dieses Prozesses führen zusammen mit der Protonierung des Sulfitions, (B), zur Autokatalyse von H^+ und Br^- . Daher ist nach einer gewissen Induktionsperiode ein starker Abfall des pH-Wertes zu beobachten, sobald die

Konzentration von H^+ einen Schwellenwert erreicht hat. Anschließend kommt Prozess D in Gang, der große Mengen an H^+ verbraucht. So lange die Konzentration von HSO_3^- verhältnismäßig gering ist, wird H^+ schneller verbraucht als gebildet und der pH steigt an. Ist wieder genügend SO_3^{2-} vorhanden und der ursprüngliche pH-Wert wieder erreicht, beginnt der Zyklus erneut.

5.1.3 Das Chlorit-Tetrathionat-System ($ClO_2^-/S_4O_6^{2-}$)

Dieses Reaktionssystem kann durch folgende Redoxgleichungen beschrieben werden:



Der Mechanismus des Systems, der den nichtlinearen Verlauf beschreibt, ist äußerst komplex, teilweise auch deshalb, weil sich in einem bestimmten pH-Bereich ClO_2^- zersetzt. Die Gesamtreaktion lautet:



Die Rate der Reaktion ist erster Ordnung sowohl in Bezug auf $S_4O_6^{2-}$ als auch ClO_2^- , aber zweiter Ordnung in Bezug auf H^+ . Die Reaktion wird, weil die Autokatalyse eine Ordnung größer als eins besitzt, auch als „superkatalytisch“ bezeichnet [140]. Das empirisch gefundene Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$-\frac{d[ClO_2^-]}{dt} = k[ClO_2^-][S_4O_6^{2-}][H^+]^2$$

Die Reaktion wird durch das Produkt Cl^- katalysiert, wahrscheinlich durch die Cl^- -katalysierte Zersetzung von ClO_2^- [141].

5.1.4 pH-Fronten

Auf der Grundlage elementarer chemischer Betrachtungen kann gezeigt werden, dass propagierende „Säure-Fronten“ aus bestimmten Redoxsystemen erzeugt werden können [142]. Das Phänomen solcher Fronten kann allgemein so beschrieben werden, dass die Diffusion des Protons, das in der Reaktion gebildet wird, an dessen autokatalytischen Effekt gekoppelt ist.

Die Struktur der meisten Oxyanionen in deprotonierter Form ist symmetrisch. Die Bindungsordnung der Zentralatom-Sauerstoff-Bindung ist größer als eins. Zum Aufbrechen starker Bindungen in symmetrischen Strukturen ist eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Daher sind Oxyanionen gegenüber Redoxreaktionen in alkalischem Medium kinetisch stabil. In protonierter Form geht die ursprüngliche Symmetrie der Oxyanionen verloren, was eine Abnahme der Bindungsordnung auf eins bedeutet. Die Protonierung mindert somit die kinetische Stabilität des Oxyanions und macht Redoxübergänge einfacher. Aus diesen qualitativen Überlegungen folgt, dass protonenproduzierende Redoxreaktionen autokatalytisch sein sollten. Außerdem müssten sie eine propagierende Front erzeugen, falls die Reagenzien in einer alkalischen Lösung gemischt werden und ein Tropfen Säure zur Initiierung der Reaktion in einer ursprünglich homogenen, ungerührten Lösung benutzt wird. Es ist offenkundig, dass Fronten dann erwartet werden können, wenn die Reaktion, die Protonen bildet relativ langsam in alkalischer und schnell in saurer Lösung ist.

Alle drei vorgestellten Reaktionssysteme erfüllen diese Bedingungen und bilden (eingebettet in eine Gelmatrix) pH-Fronten aus. Die Beschreibung zur experimentellen Realisierung solcher Fronten erfolgt im späteren Verlauf dieses Kapitels.

5.2 Gelsysteme

Bestimmte Polymergele reagieren auf die Einwirkung äußerer Reize mit der Änderung ihrer Eigenschaften. Diese Reize sind vor allem Temperatur [143]- oder pH-Änderungen [144-146], aber auch die Änderung der Ionenstärke [147], des Drucks [148], der Lichtintensität [149] oder der Einfluss magnetischer und elektrischer Felder [150,151]. Diese Art von Polymerstrukturen werden auch als „intelligente Gele“ bezeichnet [148,152]. Deren

Entwicklung begann 1975 am Massachusetts Institute of Technology. Die Arbeitsgruppe um Toyochin Tanaka beobachtete, dass beim Abkühlen eines zunächst klaren Polyacrylamidgels dieses Gel seinen Phasenzustand änderte und schließlich opak wurde [148,152]. Bei Erwärmung kehrte es in seinen klaren Zustand zurück. Eine Änderung der Temperatur oder Solvenskonzentration verursachte eine immense Volumenvergrößerung des Gels [153]. Volumenänderungen bei Gelen sind zwar schon lange bekannt, aber nicht in der Weise, dass sie gezielt durch einen externen Stimulus geschehen. Am intensivsten untersucht sind die sogenannten Hydrogele, d. h. hydrophile Gele, die ihr Volumen in wässrigen Lösungen verändern. Die Eigenschaften der intelligenten Gele machen diese für vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Technik und der Medizin interessant. Es sind zwar noch wenige kommerzielle Anwendungen auf dem Markt, aber es gibt zahlreiche Ideen, z. B. für die Verwendung als Ventile, Sensoren, künstliche Muskeln für Roboter, chemische Gedächtnisse, optische Shutter und viele weitere technische Anwendungen. Eine wichtige Einsatzmöglichkeit im medizinischen Bereich ist die Entwicklung eines Systems, das die kontrollierte zeitliche Freisetzung von Medikamenten ermöglicht [154,155]. Das Prinzip beruht darauf, dass die ungeladene Form bestimmter Medikamente sehr viel schneller durch eine lipophile Membran wandert als die geladene. Über die Änderung des pH-Wertes der Lösung kann das Verhältnis zwischen geladener und ungeladener Spezies verändert werden. Somit sollte es möglich sein, durch pH-Oszillationen in der Lösung eine periodische Freisetzung des Medikaments zu erreichen [154].

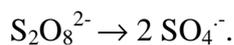
Die meisten der verwendeten Gele basieren auf der Polymerisation von Acrylamid, sind also Polyacrylamidgele (PAA-Gele). Je nach den erforderlichen Eigenschaften und Einsatzgebieten werden verschiedene Copolymere hinzugefügt, wie z. B. Polypropylenoxid (PPO) oder Polyethylenoxid (PEO). Ein weiteres Copolymer ist Poly(*N*-isopropylamid) (PNIPA). Gele dieser Zusammensetzung reagieren sensitiv auf die Glucosekonzentration und könnten zur kontrollierten Freisetzung von Insulin eingesetzt werden [156]. Ein weiteres Copolymer, neben dem auf PAA-Basis, ist Polymethacrylsäure (PMAA) mit Polyethylenglykol (PEG). Da in einem solchen Polymer Säure- und Alkoholgruppen vorhanden sind, reagiert es besonders auf Veränderungen des pH-Wertes.

Auch für die Untersuchung der BZ-Reaktion wurde ein Copolymer als Trägersubstanz verwendet [157]. Das Polymergel ändert in einer geschlossenen homogenen Lösung, ohne externen Einfluss, periodisch sein Volumen: Das Gel ist ein Copolymer von *N*-

Isopropylacrylamid (IPAAm). Darin wird Ruthenium-(II)-tris-(2,2'-bipyridin) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$), ein Katalysator der BZ-Reaktion, kovalent an die Polymerketten gebunden. Das Poly(IPAAm-Co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ -Gel nimmt im Volumen zu oder ab, je nachdem, ob $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ im oxidierten oder reduzierten Zustand vorliegt. Die BZ-Reaktion im Gel verursacht periodische Redox-Änderungen von $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ und die chemischen Oszillationen wiederum induzieren mechanische Oszillationen des Polymernetzwerks.

Da in vielen Anwendungen und auch in der vorliegenden Arbeit Polyacrylamidgel als Basis dient, soll im Folgenden dessen Polymerisation und Struktur kurz beschrieben werden.

Das Polyacrylamidgel (PAA-Gel) entsteht durch Polymerisation der Monomere Acrylsäureamid, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ und dem Vernetzer N,N'-Methylenbisacrylsäureamid, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ [158,159]. Ein Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur des Gels ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Vernetzung geschieht durch nebeneinander wachsende Polyacrylamidketten, die sich ähnlich wie in der Vinylpolymerisation bilden. Es entstehen zunächst mehrere, statistisch verteilte Polymer-Gelknäuel, in denen die Polyacrylamidketten den Zustand maximal möglicher Entropie einnehmen. Die Gelknäuel wachsen und lagern sich näher zusammen. Sie vernetzen dort miteinander, wo multifunktionelle Verbindungen, wie N,N'-Methylenbisacrylamid als Vernetzer in die Polymerketten eingebaut sind. Der Polymerisationsgrad, d. h. die Kettenlänge des Polyacrylamids und der Vernetzungsgrad, bestimmen Viskosität, Elastizität, Festigkeit und Porengröße des Gels [160]. Der Start der Polymerisation geschieht durch Katalysator-Redoxsysteme, die freie Radikale bilden. In der vorliegenden Arbeit wurde das System Ammoniumperoxodisulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Triethanolamin, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$ verwendet. Die Polymerisation des Gels wird durch freie Sulfatradikale katalysiert, die bei der basenkatalysierten Zersetzung von Ammoniumperoxodisulfat gebildet werden [161]:



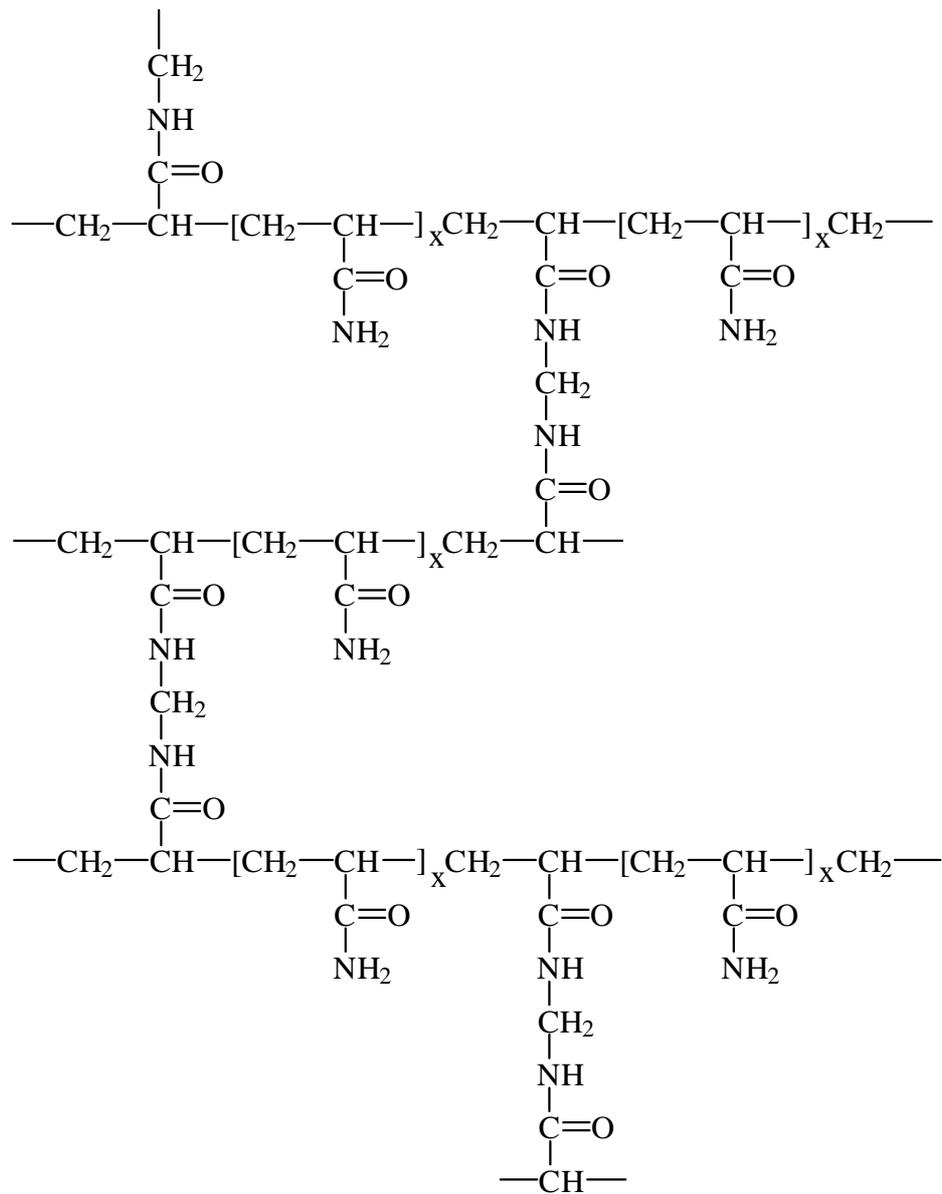


Abb. 5.2: Netzwerkstruktur des PAA-Gels

5.3 Untersuchung von pH-Systemen in Gelen

Verwendete Chemikalien und Gelpräparation

Die Untersuchungen zu pH-Fronten wurden in einem Polyacrylamidgel (PAA-Gel) durchgeführt. Die notwendigen Chemikalien wurden zunächst in einem Becherglas vermischt und anschließend in eine Petrischale auf einem Durchleuchter gegeben. Der Durchmesser der Petrischale betrug 90 mm, wodurch sich eine Schichtdicke des Gels von 2-3 mm ergab. Folgende Chemikalien wurden (in der angegebenen Reihenfolge) miteinander vermischt:

H ₂ O	6,3 ml	
Acrylsäureamid (20%)	6,3 ml	Fluka Nr. 01700
N,N'-Methylenbisacrylsäureamid (2%)	0,48 ml	Fluka Nr. 66670
Trisethanolamin (30%)	0,54 ml	Fluka Nr. 90282
Ammoniumperoxodisulfat (20%)	0,28 ml	Fluka Nr. 09913

Der Start der Reaktion wurde durch Licht (Durchleuchter) initiiert. Um die durch Kontakt mit Luftsauerstoff (aufgrund von Rayleigh-Benard- und Benard-Marangoni-Konvektion) entstehenden Konvektionsmuster zu vermeiden, wurde die Polymerisation, die innerhalb von 5-10 Minuten abgeschlossen war, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Wasser wurde in einer Millipore-Anlage gereinigt. (Leitfähigkeit $\approx 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

In den Versuchen zur Kontraktion des Gels wurde Natriummethacrylat als Copolymerisat verwendet. Die Polymerisation wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, mit der entsprechenden (in Massenprozent angegebenen) Menge Natriummethacrylat anstelle von Wasser:

Natriummethacrylat (20%)	6,3 ml	Aldrich Nr. 40,821-2
--------------------------	--------	----------------------

Die Beladung des Gels mit den pH-Oszillations-Systemen erfolgte durch Überschichten mit den jeweiligen Reaktionslösungen für ca. 1 Stunde. Die Beschreibung der weiteren Präparation der Gele erfolgt in den entsprechenden Abschnitten.

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

5.3.1 pH-Fronten im Gel

Bereits in früheren Arbeiten wurden in unserem Arbeitskreis quasi-eindimensionale pH-Fronten in Hydrogelen untersucht [130]. Dabei wurde ein Gel in einer Plexiglasröhre mit dem $\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -System beladen und die Front durch Schwefelsäure initiiert. Gegenstand der Untersuchung war die Wanderungsgeschwindigkeit der Front unter dem Einfluss eines von außen angelegten elektrischen Feldes. Dabei zeigte sich eine Beschleunigung bzw. eine Verlangsamung der Front, je nachdem ob die Ausbreitungsrichtung in oder gegen die Richtung des Feldes verlief.

Auch in der vorliegenden Dissertation konnten für die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Systeme pH-Fronten beobachtet werden. Dazu wurde ein Polyacrylamidgel in der oben beschriebenen Weise hergestellt und mit der entsprechenden Reaktionslösung überschichtet. Aus diesem Gel wurde ein 25-30 mm langer und 6-8 mm breiter Gelstreifen ausgeschnitten und auf eine Plexiglasunterlage mit Millimetereinteilung gelegt. Die Front wurde mit einem Filterpapier, das mit Schwefelsäure angefeuchtet war gestartet und der Verlauf mit einer CCD-Kamera verfolgt. In den Schwarz-Weiß Aufnahmen bedeuten helle Bereiche saure und dunkle Bereiche basische Gebiete.

$\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -System:

Abbildung 5.3 stellt den Verlauf der pH-Front über einen Zeitraum von 1 Stunde dar. Die Front wurde ungefähr in der Mitte des Gelstreifens mit 5,0 M H_2SO_4 auf einem Filterpapier, dessen Breite in etwa der des Gelstreifens entsprach, initiiert. Man erkennt zwei nahezu gerade Fronten, die sich mit gleicher Geschwindigkeit in beide Richtungen ausbreiten. Die grafische Auswertung der Ausbreitungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

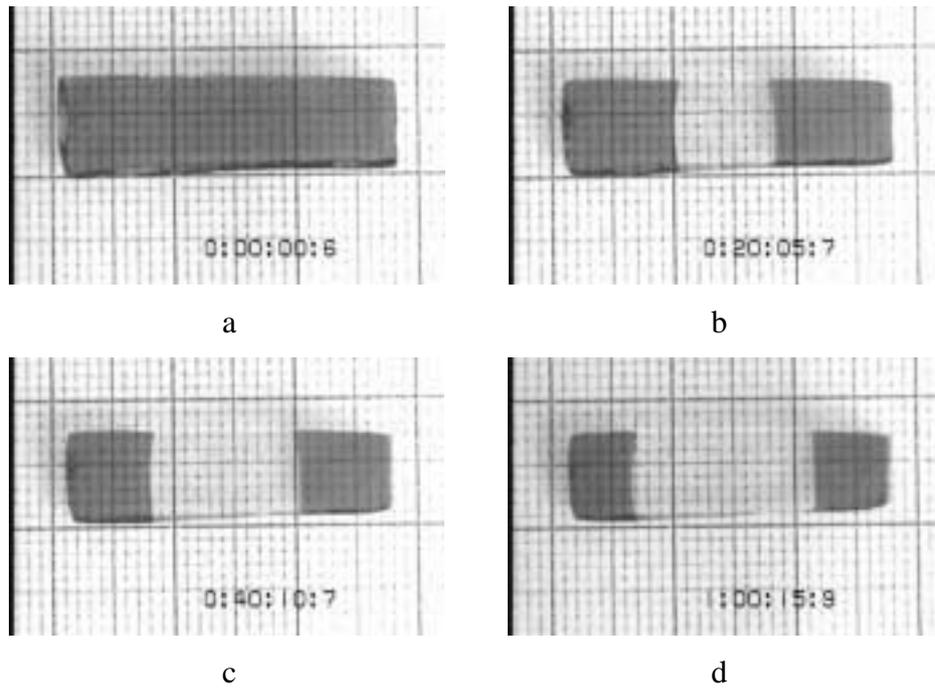


Abb. 5.3: Frontverlauf im $\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -System mit unterlegtem Millimeterpapier

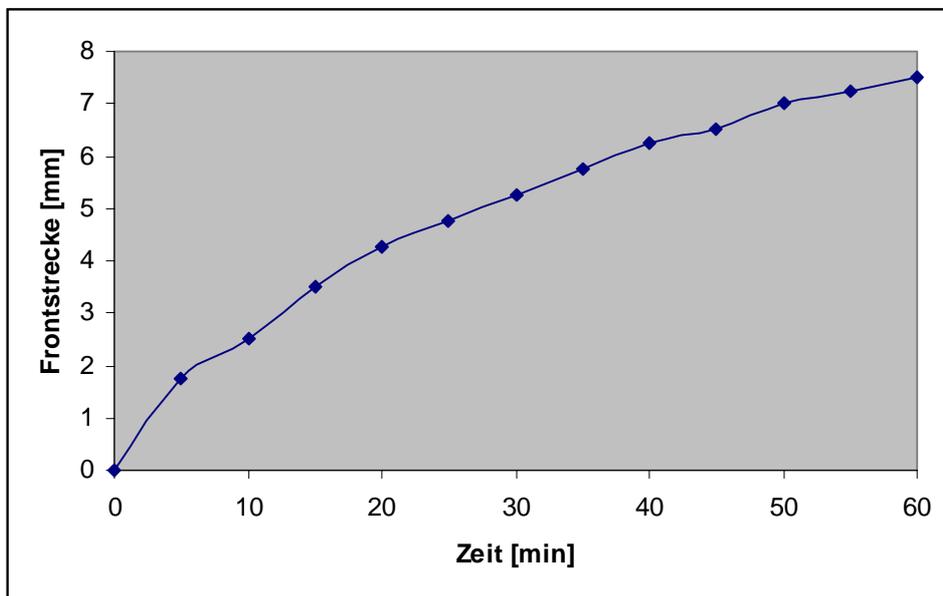


Abb. 5.4: Ausbreitungsgeschwindigkeit einer pH-Front im $\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -System
(Zeit in h:mm:ss am unteren Bildrand)

BrO₃⁻/SO₃²⁻/Fe(CN)₆⁴⁻-System:

Mit der gleichen experimentellen Vorgehensweise wie oben beschrieben werden auch für dieses System pH-Fronten erhalten (Abb. 5.5). Den Geschwindigkeitsverlauf zeigt Abbildung 5.6.

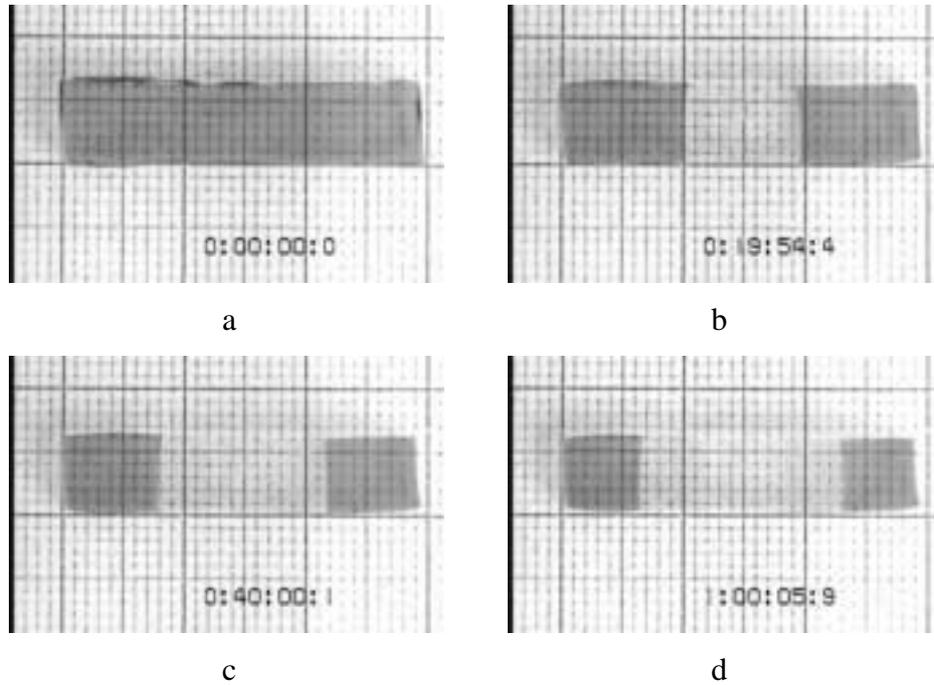


Abb. 5.5: Frontverlauf im BrO₃⁻/SO₃²⁻/Fe(CN)₆⁴⁻-System

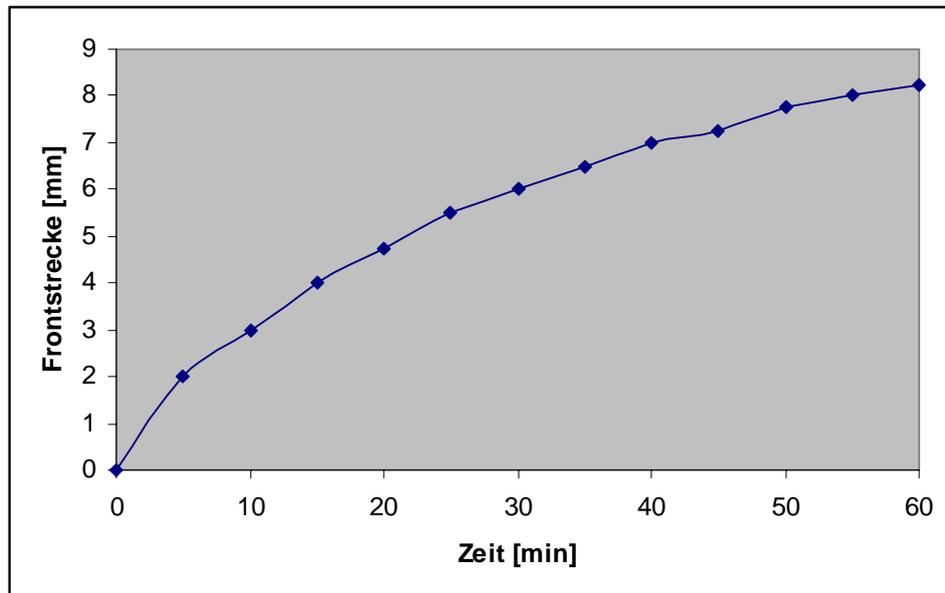


Abb. 5.6: Ausbreitungsgeschwindigkeit einer pH-Front im BrO₃⁻/SO₃²⁻/Fe(CN)₆⁴⁻-System

$\text{ClO}_2^-/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -System

Auch dieses pH-System zeigt den typischen Front- und Geschwindigkeitsverlauf im Polyacrylamidgel (Abb. 5.7 und 5.8).

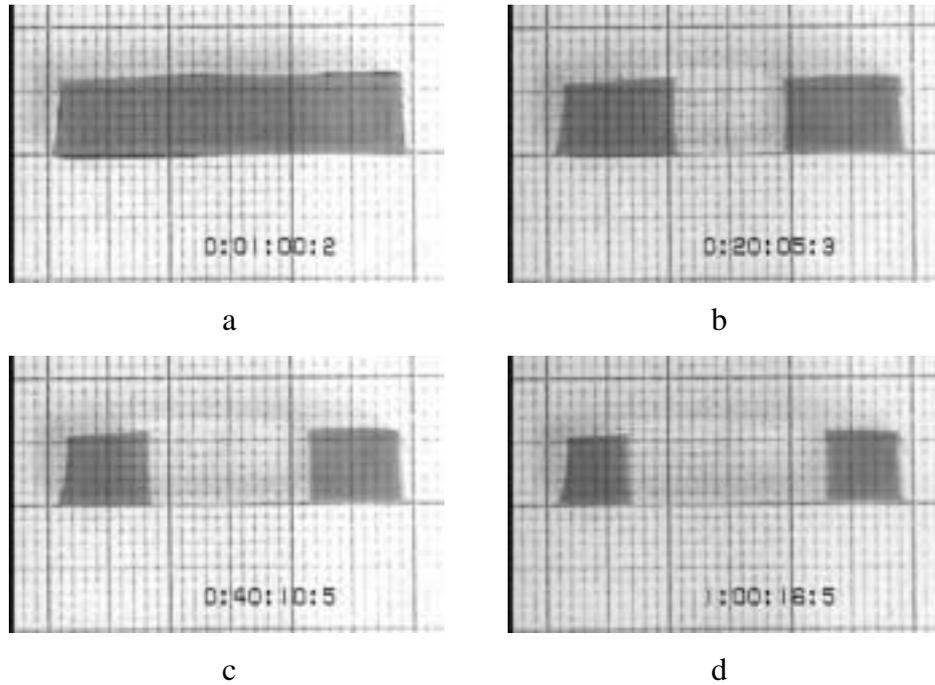


Abb. 5.7: Frontverlauf im $\text{ClO}_2^-/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -System

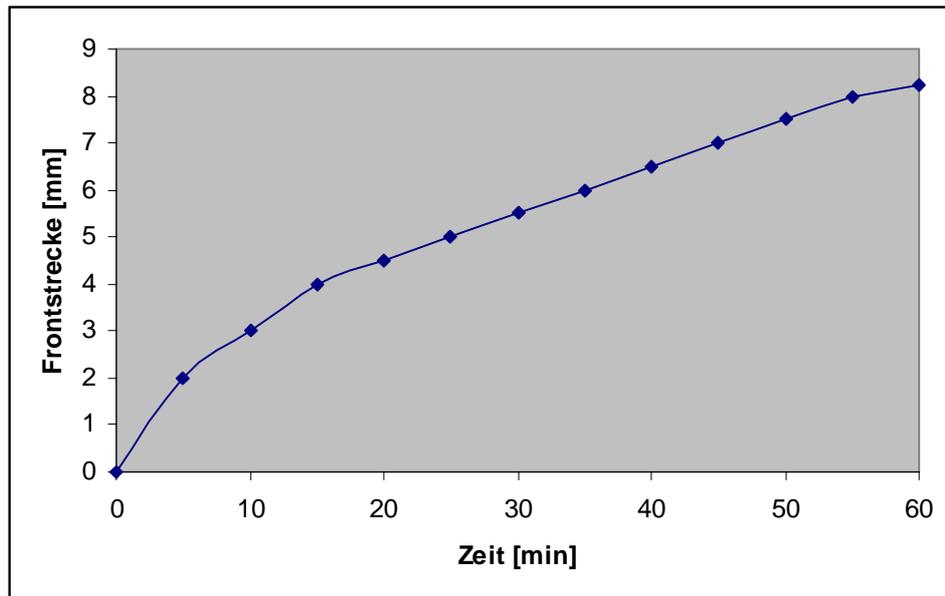


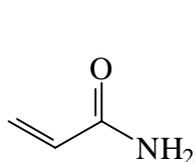
Abb. 5.8: Ausbreitungsgeschwindigkeit einer pH-Front im $\text{ClO}_2^-/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -System

Alle drei nichtlinearen Systeme zeigen qualitativ den gleichen Frontverlauf. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Fronten beweist, dass neben der Diffusion innerhalb des Gels eine Autokatalyse von H^+ stattfindet, die für eine schnellere Propagation sorgt. Die präparierten Gelsysteme sind ursprünglich alkalisch, was auch jeweils durch die Farbe der pH-Indikatoren offensichtlich wird. Durch die Zugabe bereits einer kleinen Menge an Säure kommt die autokatalytische Bildung von H^+ in Gang und durch die pH-Indikatoren wird der saure Charakter des Reaktionsmediums angezeigt.

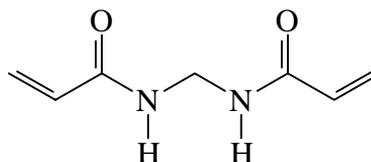
In den Kurvenverläufen der Ausbreitungsgeschwindigkeit der pH-Fronten zeigt sich in allen drei Systemen ein relativ steiler Anstieg, d. h. eine hohe Geschwindigkeit in den ersten 5 Minuten des Reaktionsverlaufs im Gel. Dies liegt vermutlich daran, dass die Mindestmenge an Säure die über das Filterpapier zugegeben werden konnte, verhältnismäßig hoch war und damit die Front schon beim Aufbringen der Säure eine Ausdehnung von 1-1,5 mm hatte. Nach einer Dauer von 10-15 Minuten jedoch stellt sich ein annähernd linearer Verlauf der Ausbreitungsgeschwindigkeit ein. Dieser ist im $ClO_2^-/S_4O_6^{2-}$ -System besonders deutlich zu sehen. Vermutlich aufgrund von Austrocknungseffekten und damit verbundenen Strukturveränderungen innerhalb des Polyacrylamidgels verlangsamten sich die Fronten nach einer Dauer von ca. 55 Minuten. Dieser Effekt wird besonders deutlich bei (in dieser Arbeit nicht illustrierten) Beobachtungszeiträumen von über 60 Minuten.

5.3.2 Gelkontraktion

Das bisher in den Experimenten verwendete Polyacrylamidgel enthält neben dem Monomer Acrylsäureamid auch noch den Quervernetzer N,N'-Methylenbisacrylsäureamid. Diese haben die folgenden Strukturformeln:



Acrylsäureamid

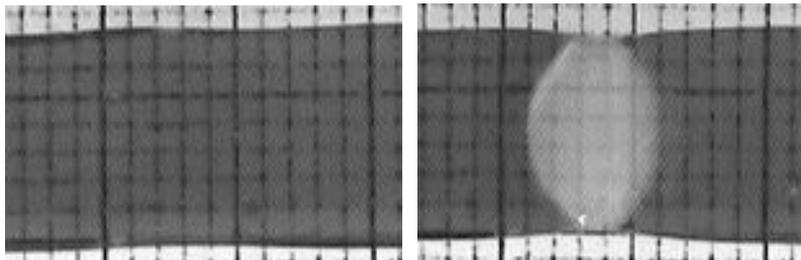


N,N'-Methylenbisacrylsäureamid

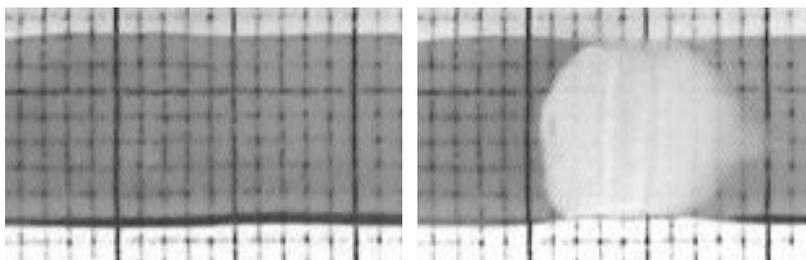
Beide Monomere enthalten funktionelle Gruppen (-NH₂, -NH), die auf die Änderung der H⁺-Konzentration reagieren sollten. Wäre dies der Fall, könnten pH-Änderungen innerhalb des Gels zu Veränderung der Struktur und schließlich zu Volumenänderungen führen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden daher Untersuchungen durchgeführt, um solche Volumenänderungen zu beobachten. Durch Benetzen eines PAA-Gels mit Säure konnte jedoch, selbst unter dem Mikroskop bei 32-facher Vergrößerung, keine sichtbare Volumenvergrößerung oder -verkleinerung festgestellt werden.

Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Gelsystemen und unterschiedlichen Copolymeren, zeigte schließlich das PAA-System mit Natriummethacrylat als Copolymer den gewünschten Effekt. Abbildung 5.9 zeigt dieses Gelsystem ohne und mit Säurezugabe jeweils beladen mit einem der drei pH-Oszillations-Systeme.

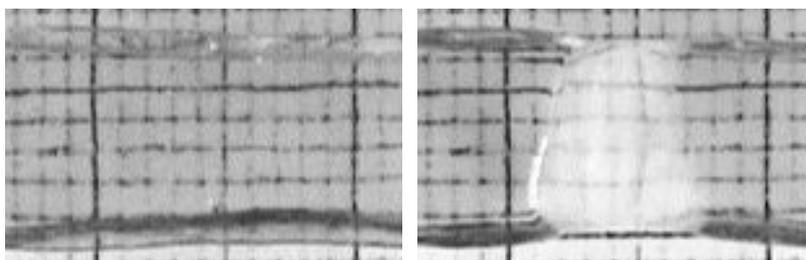
pH-System



$\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$



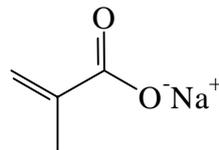
$\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$



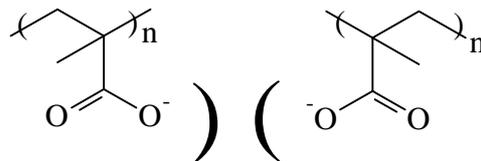
$\text{ClO}_2^-/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Abb. 5.9: Volumenkontraktion im PAA/Methacrylat-Gel

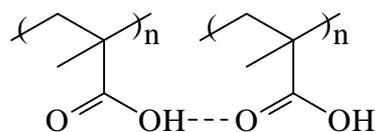
Die Aufnahmen auf der linken Seite zeigen die mit den jeweiligen Reaktionssystemen beladenen Gele ohne Säure, auf der rechten diejenigen 10 Minuten nach Säurezugabe. In den Bildern rechts sind die sauren Bereiche im Gel jeweils an der Hellfärbung zu erkennen. In diesen Bereichen ist an den Rändern der Gelstreifen eine Volumenkontraktion zu beobachten. Auffällig ist, dass sich im Gegensatz zum PAA-Gel, im Gel mit Methacrylat als Copolymer, keine geraden Fronten ausbilden. Dies liegt wohl an der Wechselwirkung der H^+ -Ionen mit den funktionellen Gruppen in der Polymerstruktur und führt zu unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten innerhalb des Gelnetzwerks. Die Volumenkontraktion kann erklärt werden, wenn man die chemische Struktur der Gelkomponenten Natriummethacrylat betrachtet:



Bei höheren pH-Werten (> 5) sind die Säuregruppen deprotoniert (CO_2^-) und es kommt zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Carboxylatgruppen im Polymernetzwerk:



Bei niedrigen pH-Werten (< 5) liegen die Säuregruppen in protonierter Form (CO_2H) vor. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen wird der Abstand zwischen den Monomeren verkürzt, was letztlich zu einer Volumenkontraktion des Gels führt:



Die Beobachtung der Volumenänderung des Gels führte zur weiteren Überlegung, ob diese Kontraktionsbewegung auch in eine mechanische Kraftwirkung umzuwandeln ist. Um diese Frage experimentell zu klären, wurde an einem ca. 7×30 mm großen, mit einem pH-Oszillator beladenen Gelstreifen ein Metallhaken befestigt, an dem als Gewicht ein Gummistopfen mit einer Öse aufgehängt wurde (Die Masse des Gummistopfens zusammen mit Metallhaken und -öse beträgt 258 mg). Der Gelstreifen mit dem Gewicht wurde am oberen Ende in einer Halterung so befestigt, dass eine vertikale Bewegung des gesamten Systems möglich war. Um eine Veränderung der Position des Gewichtes festzustellen wurde im Hintergrund eine Millimeterskalierung angebracht. Die Reaktion im Gel wurde wiederum mit einer 5,0 M H_2SO_4 auf einem Filterpapier gestartet. In Abbildung 5.10 ist der Aufbau des Systems und der experimentelle Verlauf zu erkennen.

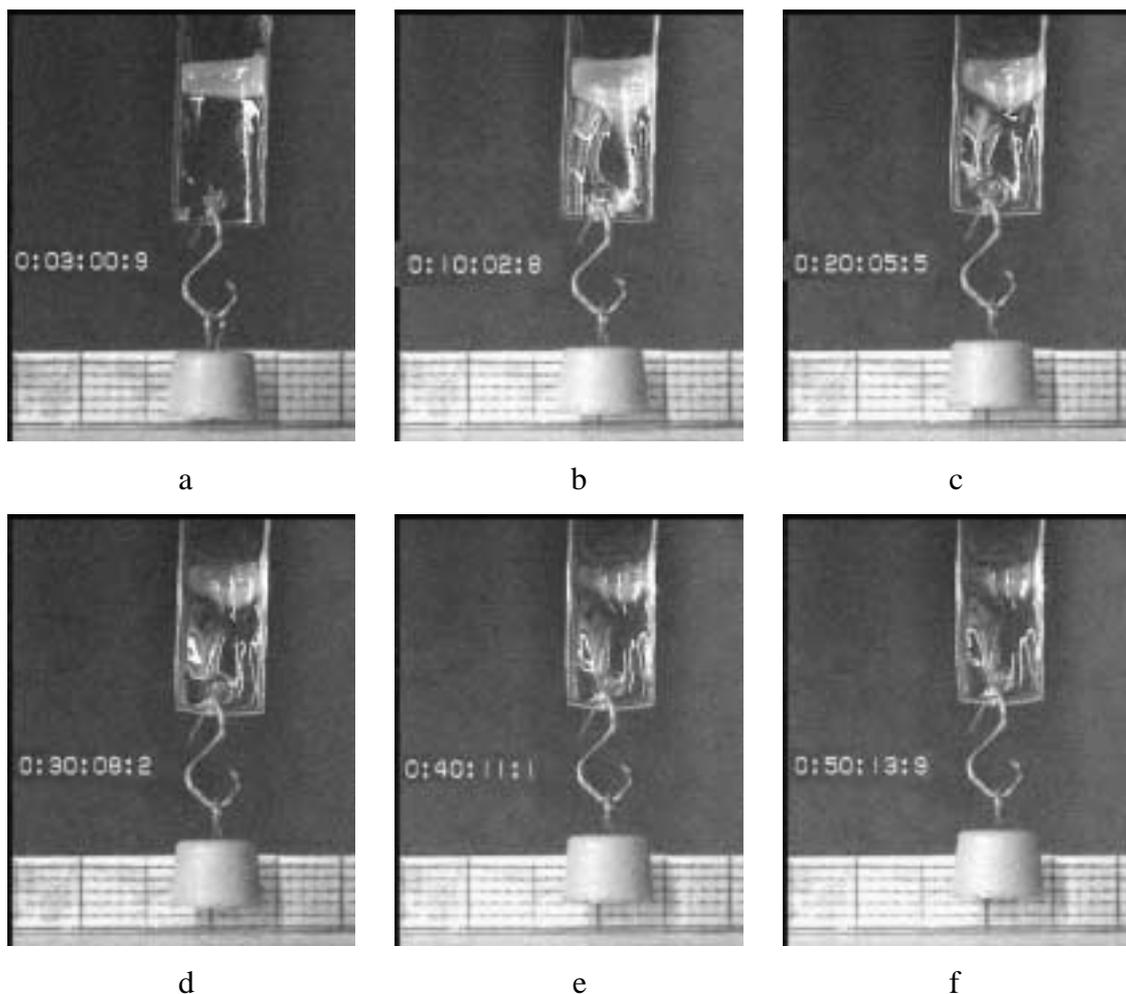


Abb. 5.10: Mechanische Wirkung der Gelkontraktion Millimeter unterlegt)

Der im Gel befindliche pH-Oszillator ist das $\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -System (ohne Indikator). In der Bildsequenz a-f wird deutlich, dass die durch die Säure bewirkte Volumenkontraktion als mechanische Kraft wahrgenommen werden kann, die auf eine Masse wirkt. Das am Gel befindliche Gewicht wird innerhalb von 50 Minuten um eine Strecke von ca. 2,5 mm angehoben.

Einfluss von Gleichspannung

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss einer Gleichspannung auf das Gelsystem ($\text{BrO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) untersucht. Dazu wurde der obere Teil des Gels in der Halterung mit der Kathode verbunden. Die Verbindung mit der Anode erfolgte über einen leitenden Draht direkt am Gel. Dieser ist auch in der Abbildung 5.11 zu sehen.

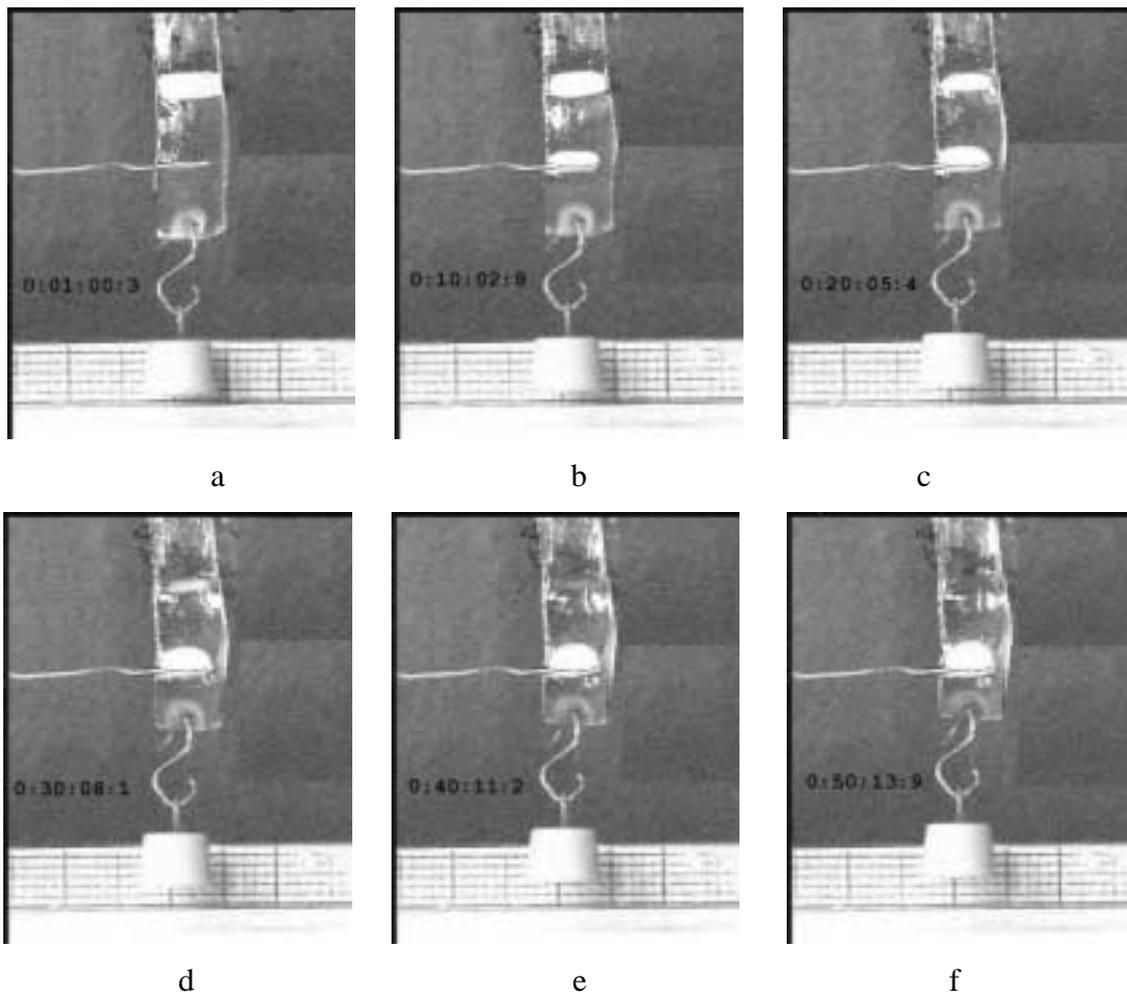


Abb. 5.11: Einfluss von Gleichspannung ($U = 4,0 \text{ V}$)

Der Start der Reaktion erfolgte erneut mit einer 5,0 M H_2SO_4 auf einem Filterpapierstreifen. Die auf diese Weise erzeugte Säurefront ist in den Bildern a-d als heller Bereich zu erkennen. Zwei Minuten nach der Initiierung durch die Säure wurde eine Spannung von $U = 4,0 \text{ V}$ angelegt. Nach 10 Minuten (Bild b) bildet sich um den Draht eine weitere Säurefront aus, die in Richtung Kathode (nach oben) wandert. Wiederum zeigt sich die Kraftwirkung durch eine vertikale Bewegung des Systems von ca. 3 mm.

Da offensichtlich auch durch ein elektrisches Feld die H^+ -Bildung initiiert werden kann, sollte dies in einem Versuch ohne anfängliche Zugabe von Säure bestätigt werden. Wiederum wurde eine Spannung von $U = 4,0 \text{ V}$ angelegt. Das System zeigt die gleichen Effekte wie das zuvor beschriebene (mit Säurezugabe). Die Volumenkontraktion ist besonders deutlich an den Rändern des Gels in den Bildern e und f zu beobachten. Die Kontraktion des Gels verursacht eine Verkürzung von ca. 3 mm.

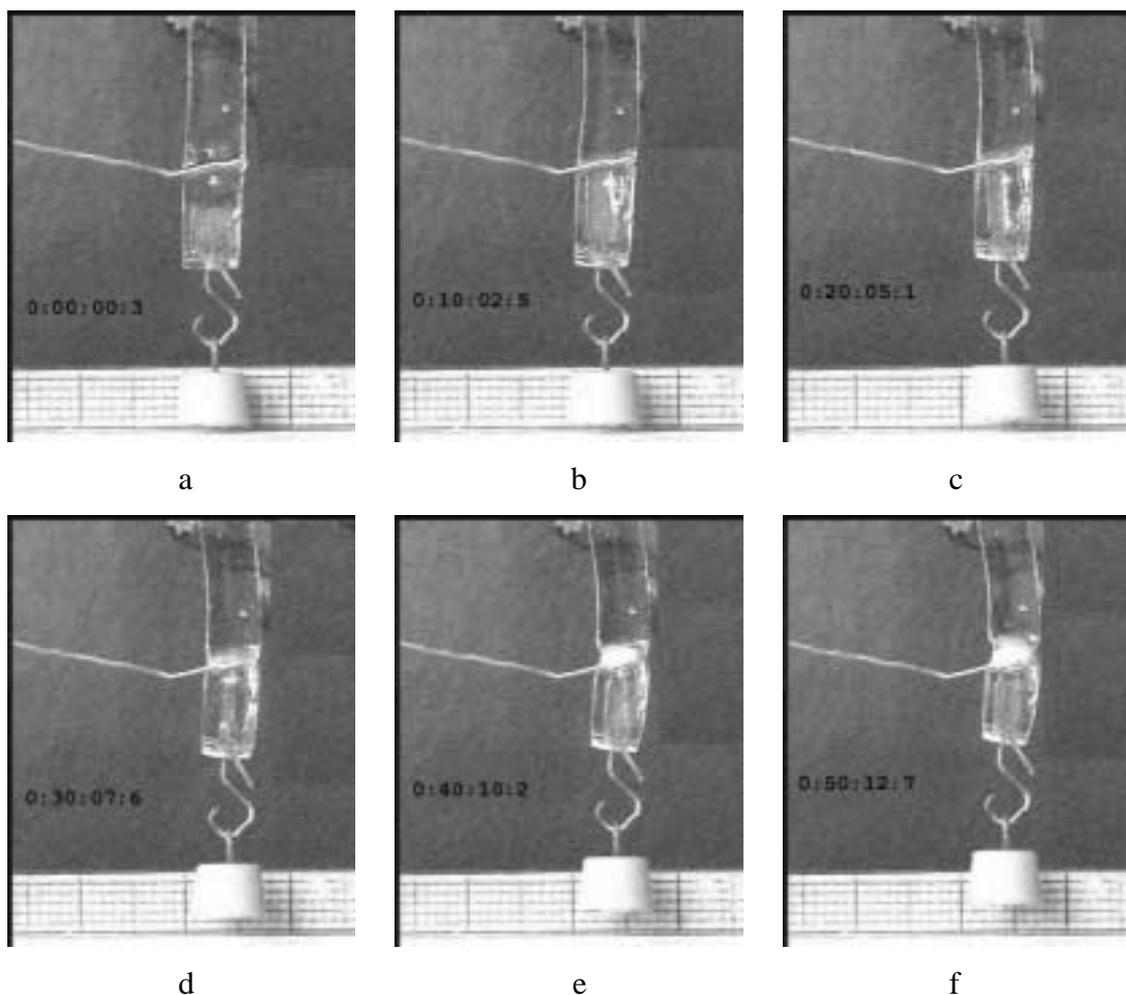


Abb. 5.12: Initiierung einer Kontraktion durch ein elektrisches Feld

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit nichtlinearen Reaktions-Transport-Systemen, die in zweidimensionalen Medien chemische Wellen und propagierende Fronten ausbilden können. Grundlage dieser Art von räumlichen Mustern sind sogenannte *erregbare* Systeme. Ein Themengebiet der Arbeit umfasst die Untersuchung von Spiralwellen in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion). Ein weiterer Teilabschnitt behandelt die Wechselwirkung zwischen Polymersystemen und nichtlinearen chemischen Reaktionen.

Nach einer kurzen Einführung in die Thematik im 1. Kapitel, werden im 2. Kapitel Grundlagen der nichtlinearen Dynamik erläutert. Zunächst werden allgemeine Grundkonzepte der Kinetik und das Phänomen der Nichtlinearität erklärt und schließlich im Zusammenhang mit Begriffen wie *Zeitreihen*, *Phasenraum*, *Trajektorien*, *Attraktoren* und *Bifurkationen* nichtlineare Systeme beschrieben.

Kapitel 3 stellt mit der Beschreibung von Reaktions-Diffusions-Migrations-Systemen die theoretischen Grundlagen der behandelten Systeme dar. In den untersuchten, räumlich ausgedehnten Systemen spielt die Kopplung nichtlinearer chemischer Reaktionen an Transportprozesse eine wichtige Rolle. In diesem Abschnitt erfolgt eine Darstellung dieser Prozesse: Zum einen ist dies die gerichtete bzw. ungerichtete Diffusion, die durch die beiden Fickschen Gesetze beschrieben wird. Zum anderen handelt es sich um die Migration, worunter man die Wanderung von Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes versteht. Die mathematische Beschreibung beider Prozesse erfolgt über die Nernst-Planck-Gleichung.

Um die Musterbildung in verschiedenen Raumdimensionen zu erklären, werden zunächst die Konzepte der *Nullklinen* und der *Erregbarkeit* von chemischen Medien erläutert. Die generischen Typen von chemischen Mustern sind Pulswellen in einer Raumdimension, kreisförmige Wellen und Spiralen in einem zweidimensionalen System und kugelschalen- bzw. schraubenförmige Wellen in drei Raumdimensionen. Auf theoretischer Basis werden Effekte von Spiralwellen bei Änderung der Erregbarkeit des Reaktionsmediums dargestellt. Unter diesen Effekten sind die Mäanderbewegung und die Resonanzdrift von Spiralen von

besonderer Wichtigkeit. Um das weit verbreitete Phänomen der Musterbildung zu veranschaulichen, werden im letzten Teil des 3. Kapitels Phänomene der Strukturbildung in nichtchemischen Systemen gezeigt. Dies sind *in-vivo*-Calciumwellen bei verschiedenen Zellarten sowie Aggregationsmuster des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* in der Biologie, Konvektionsmuster in der Physik und Spiralgalaxien im Bereich der Astronomie.

In Kapitel 4 wird zunächst die BZ-Reaktion vorgestellt. Es handelt sich dabei um die katalysierte Bromierung und Oxidation eines organischen Substrates in schwefelsaurer Lösung. In der vorliegenden Arbeit wurde die „klassische“ Variante mit Malonsäure als organischem Substrat und Ferroin als Katalysator verwendet. Für die Reaktion wurde 1972 erstmals ein detaillierter chemischer Mechanismus (FKN-Mechanismus) aufgestellt, der sowohl die zeitlichen als auch die räumlichen Oszillationen der BZ-Reaktion erklärt. Der Gesamtmechanismus setzt sich aus zwei Hauptprozessen zusammen, die wechselseitig den Reaktionsverlauf kontrollieren und über einen dritten Prozess miteinander verknüpft sind. Ursache der Nichtlinearität ist die autokatalytische Bildung von bromiger Säure. Der FKN-Mechanismus kann als vereinfachtes Reaktionsschema zum Zwei-Variablen-Oregonator zusammengefasst werden.

Für die Untersuchungen zur Kontrolle und Kopplung von Spiralwellen in der BZ-Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit ein spezieller Membranreaktor konstruiert. Der Aufbau dieses Reaktors, die Präparation der Membranen, die verwendeten Chemikalien und der Aufbau der Messanordnung werden im Experimententeil des 4. Kapitels erläutert. Mit dem Membranreaktor ist es möglich, ein elektrisches Feld senkrecht zum beobachteten Reaktionsmedium anzulegen und auf diese Weise die Erregbarkeit des Systems und damit die Wellenpropagation zu kontrollieren. Bereits in früheren Arbeiten von S. C. Müller und Mitarbeitern wurden Untersuchungen über den Einfluss externer Störungen der Erregbarkeit durchgeführt. Diese Arbeitsgruppe verwendete als Kontrollparameter allerdings Licht, das mit einem speziellen Katalysator wechselwirkt. In der vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen, eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt die Erregbarkeit in der BZ-Reaktion sowie in einer Vielzahl weiterer nichtlinearer Reaktionen zu beeinflussen, die nicht lichtempfindlich sein müssen. Der Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes zeigt sich, wenn man die Bahn des Spiralursprungs im Reaktionsmedium verfolgt. Ohne Einwirkung eines Feldes mäandert die Spirale auf einer geschlossenen Trajektorie. Unter Einfluss eines

elektrischen Wechselfeldes verlässt der Spiralursprung seine ursprüngliche Bahn und führt eine feldinduzierte Resonanz-Drift innerhalb der Reaktionsschicht aus. Unter weiterem Feldeinfluss entstehen komplexe raum-zeitliche Muster, die an „Spiralchaos“ erinnern. Auf der Membran sind Bereiche geringerer Erregbarkeit ohne Spiralmuster und aufgebrochene Wellenfronten mit vergrößerter lokaler Krümmung zu erkennen. Die Störexperimente wurden bei verschiedenen Spannungs- und Frequenzwerten durchgeführt. Um quantitative Aussagen über den Einfluss der Störung machen zu können, wurde die Anzahl topologischer Defekte („offener Enden“), die nach dem Aufbrechen der Wellen zu beobachten waren, als Parameter verwendet, der das Verhalten des Systems charakterisiert. Betrachtet man die Anzahl N der offenen Enden in Abhängigkeit von der Spannung U_0 und der Frequenz ν , so zeigt sich ein Maximum für N bei $U_0 = 2,0$ V und $\nu = 0,0083$ Hz. Bei geringerer Feldstärke zeigt sich zwar kein Aufbrechen von Wellenfronten, dennoch hat die angelegte Spannung Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ionenwanderung im Reaktionsmedium und es tritt eine Destabilisierung der Fronten auf. Bei $U_0 = 1,0$ V und $\nu = 0,07$ Hz zeigen zunächst planare Fronten nach etwa 10 Minuten unter Einfluss des elektrischen Wechselfeldes eine „gewellte“ Form. Diese Beobachtung wird als transversale Instabilität der Wellenfront interpretiert. Ebenfalls bei einer Spannung von $U_0 = 1,0$ V, aber bei einer geringeren Frequenz von $\nu = 0,033$ Hz konnte bei einer Doppelspirale der Einfluss eines elektrischen Feldes beobachtet werden: Verfolgt man die Trajektorien der Spiralursprünge, so ist eine gekoppelte Bewegung der Spiralzentren zu erkennen; die Doppelspirale führt eine „kohärente“ Mäanderbewegung aus. Betrachtet man den Einfluss der Spannung auf die Wellenfronten, so zeigt sich, dass es erst ab einem Schwellenwert der Spannung von $U_0 = 2,0$ V zum Aufbrechen der Fronten kommt. Bei Spannungen von mehr als 4,0 V war die Störung schon so stark, dass die ursprünglich vorhandenen Muster völlig von der Membran gelöscht wurden. Bereits bei einer Spannung von $U_0 = 3,0$ V trat eine störende Gasentwicklung durch beginnende Elektrolyse an den verwendeten Pt-Ringelektroden auf.

Für numerische Simulationen von Spiralwellen in einem Wechselfeld wurde das Barkley-Modell einer erregbaren Reaktion verwendet. Der kinetische Parameter ε wurde sinusförmig moduliert, um den Effekt des angelegten Wechselfeldes zu simulieren. Das Modell reproduziert die in zweidimensionalen Reaktions-Diffusions-Systemen generischen Strukturen, wie Ring- und Spiralwellen und auch komplexe Muster, wie sie im Experiment gefunden wurden. Wie schon für die experimentellen Ergebnisse, wurde auch in den

Modellrechnungen die Anzahl der offenen Enden N in Abhängigkeit von der Amplitude α und der Frequenz ν der Störung betrachtet. Auch im Barkley-Modell ergibt sich ein Maximum für N und damit eine qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

Weitere Untersuchungen, die im 4. Kapitel beschrieben werden, befassen sich mit der *Kopplung* von Spiralwellen in zwei getrennten Reaktoren auf zwei unterschiedliche Arten. Bei der ersten Art der Kopplung wurde ein Reaktions-Diffusions-System in einem Reaktor auf das andere eingekoppelt, so dass der aktuelle Zustand in einem Reaktor in ein Störsignal für den anderen Reaktor umgewandelt wurde. Abhängig von der gewählten Feldstärke und dem Erscheinungsbild des Referenzsystems zeigt sich jeweils unterschiedliches Antwortverhalten des gestörten Systems. Bei geringer Feldstärke ($< 0,66$ V/cm) konnte kein spürbarer Effekt durch die Kopplung erzielt werden. Bei höherer Feldstärke ($> 0,66$ V/cm) war im gestörten System die feldinduzierte Drift einer Spirale bzw. das Aufbrechen einzelner Wellenfronten zu beobachten. Die zweite Kopplungsart ist die gegenseitige Kopplung zweier Spiralwellen. Die Wellen in beiden Reaktoren waren jeweils Ausgangspunkt für eine Störung im anderen Reaktor. Dabei zeigt sich, dass das System mit der höheren Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen das jeweils mit diesem gekoppelte System dominiert. Dies äußert sich durch das Aufbrechen von Wellenfronten bzw. das Verschwinden von Spiralen im „langsameren“ System.

Auch zur Kopplung von Spiralwellen wurden Simulationen auf Grundlage des Barkley-Modells durchgeführt. Zur Kopplung zweier Doppelspiralen wird der Schwellenwert der Erregbarkeit ε in einem Subsystem abhängig von der lokalen Konzentration der autokatalytische Spezies x im zweiten Reaktor gesteuert. Es ergeben sich vier gekoppelte partielle Differentialgleichungen, von denen jeweils zwei ein räumlich zweidimensionales Untersystem beschreiben. In allen Modellrechnungen zeigt sich ein „Auseinanderdriften“ der Spiralen, d. h. die Kopplung wirkt immer repulsiv. Abhängig von der Lage der Referenzpunkte geschieht diese Drift entweder in die gleiche oder in die entgegengesetzte Richtung innerhalb des Reaktions-Diffusions-Systems.

Das 5. Kapitel behandelt nichtlineare pH-Systeme in Hydrogelen. Es handelt sich hier um Reaktionssysteme, bei denen eine periodischen Änderung des pH-Wertes auftritt. Um pH-Oszillatoren zu erhalten, müssen zwei wesentliche Reaktionsschritte miteinander gekoppelt

werden: In der einen Reaktion muss H_3O^+ autokatalytisch gebildet werden („positive feedback“). Im zweiten Reaktionsschritt wird das gebildete H_3O^+ verbraucht („negative feedback“). Im Rahmen dieser Dissertation wurden drei pH-Oszillator-Systeme untersucht: Das Bromat-Sulfit-System, das Bromat-Sulfit-Hexacyanoferrat(II)-System, sowie das Chlorit-Tetrathionat-System. Die drei Reaktionen werden am Anfang des Kapitels vorgestellt und jeweils durch einen modellhaften Mechanismus beschrieben. In räumlich ausgedehnten Reaktionsmedien besitzen diese pH-Systeme die Eigenschaft, „Säure-Fronten“ auszubilden. Das Phänomen solcher Fronten kann allgemein so beschrieben werden, dass die Diffusion des Protons, das in der Reaktion gebildet wird, an dessen autokatalytischen Effekt gekoppelt ist. Fronten können dann erwartet werden, wenn die Reaktion, die Protonen bildet, relativ langsam in alkalischer und schnell in saurer Lösung abläuft.

Die Untersuchung der pH-Systeme wurde in Hydrogelen durchgeführt. Dies sind hydrophile Gele, die ihr Volumen in wässrigen Lösungen verändern können. In der vorliegenden Arbeit wurden Gele auf der Basis von Acrylamid und Methacrylat als Copolymer verwendet und an die oben beschriebenen pH-Oszillatoren angekoppelt. In einem Teilabschnitt des 5. Kapitels werden die Polymerisation und die Struktur der Gele beschrieben. Außerdem werden die verwendeten Chemikalien und die Gelpräparation mit den verschiedenen pH-Systemen dargestellt. Für alle drei Systeme zeigten sich nach lokalem Ansäuern des Gels mit Schwefelsäure propagierende pH-Fronten, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit über einen Zeitraum von ca. 40 Minuten konstant war. Die Geschwindigkeit der Fronten beweist, dass neben der Diffusion innerhalb des Gels eine Autokatalyse von H_3O^+ stattfindet, die für eine schnellere Propagation sorgt. Durch Polymerisation von Acrylamid zusammen mit Natriummethacrylat konnte ein mit einem pH-Oszillator beladenes Gel hergestellt werden, das nach Start der Reaktion durch eine kleine Menge Säure mit einer deutlichen Volumenkontraktion reagiert. Ursache dafür ist die chemische Struktur des Copolymers Methacrylat, dessen Säuregruppen bei niedrigen pH-Werten protoniert werden. Die sich bildenden Wasserstoffbrückenbindungen sorgen für eine Verkürzung des Abstandes zwischen den Monomeren und damit für eine Volumenkontraktion des Gels. Diese Kontraktion des Gels konnte ausgenutzt werden, um die chemische Energie eines pH-Reaktionssystems in eine mechanische Kraftwirkung umzuwandeln. Ein an einem frei aufgehängten Gelstreifen befindliches Gewicht von 250 mg konnte nach Reaktionsstart mit Säure durch die Volumenkontraktion um einige Millimeter angehoben werden. Durch Anlegen einer

Gleichspannung von 4,0 V an einen Gelstreifen, konnte das Ausmaß der Kontraktion weiter erhöht werden und außerdem war es möglich, die H_3O^+ -Bildung innerhalb des Gels auch ohne Säurezugabe von außen zu initiieren.

7. Summary

In this thesis nonlinear reaction-transport-systems are presented, which have the ability to form chemical waves and propagating fronts in two-dimensional media. The theoretical basis for an understanding of these kinds of patterns is the theory of *excitability* in reaction-diffusion-systems. This work is made up of two main sections: One part comprises the investigation of spiral waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction (BZ reaction). The other section describes the interaction between polymer networks and nonlinear chemical reactions.

After a brief introduction into the subject in chapter 1 the foundations of nonlinear dynamics are explained in the second chapter. Some general aspects of chemical kinetics and nonlinearity are discussed in connection with terms such as *time series*, *trajectories*, *attractors* and *bifurcations*.

Chapter 3 describes the foundations of reaction-diffusion-migration-systems which were investigated in this work experimentally and theoretically. Important processes in such systems like diffusion and migration are explained and described mathematically. To understand pattern formation in different space dimensions the concepts of *nullclines* and *excitability* of chemical media are discussed. The generically emerging patterns are pulse waves in one dimension, target patterns in two-dimensional systems and scroll waves in three dimensions. Effects of changing excitability in the reaction medium on spiral waves are explained theoretically. Among these effects meandering and resonance drift of the spiral tips are of particular importance. In the last part of the third chapter examples of pattern formation in nonchemical systems are shown. Among these are *in-vivo*-calcium waves in several cell types and aggregation patterns of the slime mold *Dictyostelium Discoideum* in biology, convection patterns in physics and spiral galaxies in astronomy.

In chapter 4 the BZ reaction is introduced. This reaction is the catalysed oxidation of an organic substrate in sulfuric acid. In this work the “classical” BZ-system with malonic acid as an organic substrate and ferroin as catalyst was used. A detailed chemical mechanism was

developed first in 1972 by Field, Körös and Noyes (so-called FKN-mechanism). This mechanism explains both, the temporal and the spatial oscillations observed in the BZ reaction.

For investigations of control and coupling of spiral waves a special membrane reactor was designed. The set-up of this reactor, the preparation of the membranes, the chemicals and the complete experimental set-up are described in a further part of chapter 4. By the use of the membrane reactor it is possible to apply an electric field perpendicular to the plane of the reaction medium and thus to control the excitability of the system and the wave propagation inside the membrane. Investigations of the effect of external perturbations of the excitability have been carried out in earlier work by S.C. Müller and coworkers. In contrast to the present work, the latter group used light interacting with a special catalyst as a control parameter. In the present thesis for the first time a method was established, which allows to deliberately control the excitability of the BZ reaction and many other nonlinear reactions, which don't have to be light sensitive. The effect of an alternating electric field can be monitored by observing the trajectory of the spiral tip inside the reaction medium. Without an externally applied electric field the spiral tip meanders on a closed trajectory. Under the influence of an alternating electric field the spiral tip leaves its original path and executes a field-induced resonance-drift motion within the reaction medium. As the intensity of the field is increased, complex spatio-temporal patterns arise, which are reminiscent to "spiral chaos". To obtain quantitative results for the influence of varying voltages and frequencies, the number of topological defects ("broken" wave fronts, i. e. new spiral cores) was used to characterise the response of the system. The dependence of the number of spiral cores N on the voltage U_0 and the frequency ν reveals a maximum for N at $U_0 = 2.0$ V and $\nu = 0.0083$ Hz. At lower field intensity no broken waves were observed; however, the applied voltage influenced the velocity of ion migration resulting in a destabilizing effect on the planar wave fronts. At $U_0 = 1.0$ V and $\nu = 0.07$ Hz the fronts display fluctuating wrinkles, which are interpreted in terms of a transversal instability. A voltage of $U_0 = 1.0$ V and a frequency of $\nu = 0.033$ Hz influenced the motion of a double-spiral on the membrane. The spiral tips carried out a coupled motion, which can be described as "coherent" meandering. To obtain broken wave fronts the applied voltage had to be at least $U_0 = 2.0$ V. At voltages of $U_0 = 4.0$ V and higher the patterns completely disappeared from the membrane. At $U_0 = 3.0$ V the undesired evolution of gas bubbles, due to beginning electrolysis at the Pt ring electrodes, started.

Numerical simulations were performed based on a simple general model of an excitable chemical system, the so-called Barkley model. Two coupled differential equations describe the dynamical behaviour of the model. The kinetic parameter ε determines the threshold of excitability. In the simulations the value of ε was modulated sinusoidally. The threshold of excitability was thus perturbed in analogy to the field-induced modulation of excitability in the experiments. The model qualitatively reproduces rotating spiral waves and complex behaviour similar to the experiments. The average number of spiral cores N in the simulations also displays a maximum in qualitative agreement with the corresponding experimental observations.

Further investigations deal with the coupling of spiral waves in two separate reactors. For one kind of coupling a reference signal in the first reactor was converted into a perturbation signal for the other one. Depending on the field intensity and the actual state of the reference system different responses of the perturbed system were achieved. At low field intensity (< 0.66 V/cm) the coupling showed no noticeable effect. At higher field intensity (> 0.66 V/cm) the drift of spirals and broken wave fronts were observed. Another kind of coupling was the mutual coupling of two spiral waves in the separate sub-systems. Analyzing the behaviour of both systems it can be seen that the system with the higher wave velocity dominates the other one.

Numerical simulations with the Barkley model have been performed for the coupling of spiral waves, too. The threshold of excitability ε in one subsystem was controlled by the local concentration of the autocatalytic species x in the second reactor. The simulation of two coupled chemical waves with the Barkley model results in four coupled partial differential equations (PDEs). Two PDEs describe a spatially two-dimensional subsystem, each. In all simulations the spiral cores drift apart from each other as a result of the coupling if the positions of the reference points do not coincide. In other words, the coupling is generally a repulsive one.

Chapter 5 describes nonlinear pH systems in hydrogels. In these autocatalytic reactions a periodic change of the pH can be observed. To obtain pH oscillations two essential processes are needed: In one reaction H_3O^+ has to be produced autocatalytically (positive feedback), the second reaction consumes H_3O^+ (negative feedback). In the context of this work three pH oscillation systems have been investigated: the bromate-sulfite system, the bromate-sulfite-

ferrocyanide system and the chlorite-tetrathionate system. At the beginning of the chapter these three systems are introduced and each is described by a chemical mechanism. In spatially distributed reaction media such pH systems have the ability to form propagating acidity fronts, i. e., the diffusion of the proton produced in the reaction is coupled to its autocatalytic effect. A front is expected, if the reaction that produces protons proceeds relatively slow in alkaline and fast in acidic solution.

The pH systems have been coupled to hydrogels. These polymers are hydrophilic and are able to change their volume in aqueous solution. The gels used in this work are based on acrylamide and methacrylate as a copolymer. In different sections of the fifth chapter the polymerization, the structure of the gels, the chemicals and the preparation of the gels loaded with the pH systems are described. All of the three systems generate propagating acidity fronts after locally acidifying the gel with a small amount sulfuric acid. The relatively high front velocity proves that inside the gel a autocatalysis of H_3O^+ occurs besides diffusion, which causes an accelerated propagation. By polymerizing acrylamide together with sodium methacrylate a gel (loaded with a pH oscillator) was produced, that showed a contraction in volume after starting the reaction with a small amount of acid. The reason for this effect lies in the structure of the copolymer methacrylate, whose acid groups are protonated at low pH-values. Hydrogen bonds are formed between carboxylic groups attached to the polymer and thus effectuate a volume contraction of the gel. This contraction was used to convert the chemical energy of a pH reaction system into a mechanical force effect: A small weight of 250 mg fixed to a strip of gel was lifted a few millimeters after starting the reaction inside the gel with acid. By applying an electric tension of 4.0 V the amount of contraction was increased and it was also possible to initiate the production of H_3O^+ without the addition of acid.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Prigogine, G. Nicolis, *J. Phys. Chem.*, **46**, 3541 (1967).
- [2] I.R. Epstein, K.Kustin, P. DeKepper, M. Orban, *Sci. Amer.* **248**, 96 (1983).
- [3] G.Bredig, J.Weinmayr. *Z. Phys. Chem.* **42**, 601 (1903).
- [4] E.S.:Hedges. *Nature* **128**, 398 (1931).
- [5] J.Keezer, P. A. Rock, S. W. Lin. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5637 (1979).
- [6] W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921).
- [7] A.M. Zhabotinsky, *Biofizika* **9**, 306 (1964).
- [8] B.P. Belousov, *Ref Radiants. Med.* **1958**, 145 (1959).
- [9] A. M. Zhabotinsky, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **157**, 392 (1964).
- [10] A. T. Winfree, *Science* **175**, 634 (1972)
- [11] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2001 (1974).
- [12] J. Ross, S. C. Müller, C. Vidal, *Science* **240**, 460 (1988)
- [13] A.N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Nature* **225**, 535 (1970).
- [14] A. Lazar, Z. Noszticzius, H. Försterling, *Zs. Nagy-Ungvarai, Physica* **D84**, 112 (1995).
- [15] J. Maselko, J. S. Reckley, K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **93**, 2774 (1989).
- [16] J. Maselko, K. Showalter, *Nature.* **339**, 609 (1989).
- [17] W. Jahnke, W. E. Skaggs, A. T. Winfree, *J. Phys. Chem.* **93**, 740 (1989).
- [18] K. I. Agladze, V. I. Krinsky, A. V. Panfilov, H. Linde, L. Kuhnert, *Physica D* **39**, 38 (1989).
- [19] L. Kuhnert, H. J. Krug, L. Pohlmann, *Nova Acta Leopoldina* **61**, 268 (1989).
- [20] A. M. Pertsov, R. R. Aliev, V. I. Krinsky, *Nature* **345**, 419 (1990).
- [21] T. Yamaguchi, L. Kuhnert, *Zs. Nagy-Ungvarai*, S. C. Müller, B. Hess, *J. Phys. Chem.* **95**, 5831(1991).
- [22] K.I. Agladze, V.I. Krinsky, A. V. Panfilov, H. Linde, L. Kuhnert, *Physica* **D39**, 38 (1989).
- [23] L. Kuhnert, *Naturwiss.* **70**, 464 (1983).
- [24] Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W. D. McCormick, H. L. Swinney, *Nature* **329**, 619 (1988).

- [25] M. Braune, H. Engel, *Physical Review E* **62**, 5986 (2000).
- [26] R. Yoshida, S. Onodera, T. Yamaguchi, E. Kokufuta, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8573 (1999).
- [27] M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2302 (1985).
- [28] E. C. Edblom, M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem.* **108**, 2826 (1986).
- [29] M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem.* **109**, 101 (1987).
- [30] Gy. Rabai, Zs. Nagy, M. T. Beck, *React Kinet. Catal.* **33**, 23 (1987).
- [31] Gy. Rabai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.* **92**, 4831 (1988).
- [32] Gy. Rabai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.* **92**, 2804 (1988).
- [33] E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orban, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **93**, (1989) 1669.
- [34] Gy. Rabai, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8271 (1989).
- [35] Gy. Rabai, M. T. Beck, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **93**, 2853 (1989).
- [36] Gy. Rabai, M. Orban, I. R. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **23**, 258-263 (1990).
- [37] A. J. Lotka, *J. Phys. Chem.* **14**, 271 (1910).
- [38] A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1595 (1920).
- [39] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972)
- [40] V. S. Zykov, *Simulation of Wave Processes in Excitable Media*, Nauka, Moscow, (1984)
- [41] V. S. Zykov, *Biofizika* **25**, 319-322 (1980).
- [42] V. S. Zykov, O. L. Morozova, *Biofizika* **25**, 1071-1076 (1980).
- [43] A. M. Zhabotinsky, A. N. Zaikin, *J. Theor. Biol.* **40**, 306 (1973).
- [44] A. T. Winfree, *Science* **175**, 634-640 (1972).
- [45] L. V. Reshodko, J. Bures, *Biol. Cybern.* **18**, 181-189 (1975).
- [46] B. F. Madore, W. L. Freedmann, *Science* **222**, 615-617 (1983).
- [47] A. T. Winfree, E. M. Winfree, H. Seifert, *Physica* **17D**, 109-121 (1985).
- [48] A. S. Mikhailov, V. S. Zykov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **286**, 341-344 (1986).
- [49] B. Dorjsurengiyn, *Diplomarbeit*, Dept. Physics, Moscow State Univ. (1988).
- [50] A. S. Mikhailov, *Priroda* **3**, 15-26 (1987).
- [51] P. K. Brazhnik, V. A. Davydov, V. S. Zykov, A. S. Mikhailov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **93**, 1725-1736 (1987).

- [52] S.K. Scott, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*, Oxford University Press Inc., New York, (1994)
- [53] K. I. Agladze, V. I. Krinsky, *Nature* **296**, 424-426 (1982).
- [54] W. Jahnke, W. E. Skeggs, A. T. Winfree, *J. Phys. Chem.* **95**, 740-749 (1989).
- [55] P. K. Brazhnik, V. A. Davydov, A. S. Mikhailov, „Spiral waves and vortex rings in combustion with subsequent recovering of the initial properties of the medium“ in *Kinetics and Combustion*, Proc. VIII Soviet Symp. on Combustion and Explosion, Tashkent, 39-43 (1986).
- [56] P. K. Brazhnik, V. A. Davydov, V. S. Zykov, A. S. Mikhailov, *Izv. VUZ. Radiofizika* **31**, 574-584 (1988).
- [57] V. A. Davydov, A. S. Mikhailov, V. S. Zykov, "Kinematical theory of autowave patterns in excitable media" in *Nonlinear Waves in Active Media*, ed. By Yu. Engelbrecht, Springer, Berlin, Heidelberg (1989).
- [58] A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics I*, Springer Series in Synergetics, Vol. 51, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990).
- [59] A. T. Winfree, S. H. Strogatz, *Physica* **9D**, 35-49, 65-80, 333-345 (1983).
- [60] A. T. Winfree, S. H. Strogatz, *Physica* **13D**, 221-233 (1984).
- [61] A.M. Turing, *Philos. Trans R. Soc. London* **B237**, 37 (1952).
- [62] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. DeKepper, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2953 (1991).
- [63] H. L. Swinney, *Nature* **352**, 610 (1991).
- [64] M. J. Berridge, G. Dupont, *Curr. Opinion Cell Biol.* **6**, 267-274 (1994).
- [65] M. J. Berridge, *BioEssays* **17**, 491-500 (1995).
- [66] J. D. Lechleiter, D. Clapham, *Spatio-Temporal Organization in Nonequilibrium Systems, Contributions to the Dortmunder Dynamische Woche June 1992* 135-136 (1992).
- [67] G. Gerisch, *Naturwissenschaften* **58**, 430 (1971).
- [68] A.T. Winfree, *Sci. Am.* **230**, 82-95 (1974).
- [69] W. Jessen, *Naturwissenschaften* **65**, 449 (1978).
- [70] K.J. Tomchik und P.N. Devreotes, *Science* **212**, 443 (1981).
- [71] K.I. Agladze und V.I. Krinski, *Nature* **296**, 424-426 (1982).
- [72] A.T. Winfree, *When time breaks down*, Princeton University Press 1987, ISBN 0-691-08443-2.

- [73] A.M. Zhabotinsky, *Chaos* **1**, 379 (1991).
- [74] M. G. Velarde, C. Normand, *Scientific American* **243**, 92 (1980).
- [75] *Chemical Waves and Patterns*, ed. R. Kapral, K. Showalter, Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [76] *Self-Organization in Activator-Inhibitor-Systems: Semiconductors, Gas-Discharge and Chemical Active Media*, ed. H. Engel, F.-J. Niedernostheide, H.-G. Purwins, E. Schöll, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, 1996.
- [77] *Chaos*, **4**(3), 439 (1994).
- [78] *Transport and Structure – Their Competitive Roles in Biophysics and Chemistry*, ed. S. C. Müller, J. Parisi, W. Zimmermann, Lecture Notes in Physics, vol. 532, Springer, Berlin, 1999.
- [79] F. W. Schneider, A. F. Münster, *Nichtlineare Dynamik in der Chemie*, Spektrum, Heidelberg 1996.
- [80] O. Steinbock, V. Zykov, S.C. Müller *Nature* **366**, 322 (1993).
- [81] V. Zykov, O. Steinbock, S.C. Müller *Chaos* **4**, 509 (1994).
- [82] S. Grill, V. Zykov, S.C. Müller *J. Phys. Chem.* **100**, 19082 (1996).
- [83] M. Braune, A. Schrader, H. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 358 (1994).
- [84] S. Nettesheim, A. von Oerzten, H. Rothermund, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **98**, 9977 (1993).
- [85] R. M. Mantel, D. Barkley, *Phys. Rev. E* **54**, 4791 (1996).
- [86] A. Schrader, M. Braune, H. Engel, *Phys. Rev. E* **52**, 98 (1995).
- [87] B. Schmidt, S. C. Müller, *Phys. Rev. E* **55**, 4390 (1997).
- [88] H. Sevcikova, M. Marek, S. C. Müller, *Science* **257**, 951 (1992).
- [89] S. C. Müller, V. Zykov in Ref. [4.4] S. 74-79.
- [90] L. Forstova, H. Sevcikova, M. Marek, J. H. Merkin, *Chem. Eng. Sci.* **55**, 233 (1999).
- [91] L. Forstova, H. Sevcikova, M. Marek, J. H. Merkin, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9136 (2000).
- [92] M. Marek, I. Schreiber, *Chaotic Behaviour of Deterministic Dissipative Systems*, Academia, Prag 1991.
- [93] W. Jessen, *Naturwiss.* **65**, 449 (1978).
- [94] E. Körös, M. Orban, *Nature*, **273**, 371 (1978); M.Orban, E. Körös, *J. Phys. Chem.* **82**, 1672 (1978).
- [95] R.J. Field, E. Körös, R.M.Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972).

- [96] P. G. Misra, P. R. Washington, A. J. Pojman, *J. Phys. Chem. A* **102**, 612-619. (1998).
- [97] H. D. Foersterling, S. Muranyi, Z. Noszticzius, *React. Kinet. Catal. Lett.* **42**, 217-26. (1990).
- [98] R.J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877 (1974).
- [99] S. C. Müller, V. Zykov, Contribution to the 157th WE-Heraeus-Seminar, March 4-6 1996 p.74.
- [100] H. Sevcikova, M.Marek, *Physica*, **D21**, 61 (1986).
- [101] V.Perez-Munuzuri, M.Gomez-Gesteira, V.Perez-Villar, *Physica* **D64**, 420 (1993).
- [102] Y.Hanyu, G.Matsumoto, *Physica*, **D49**, 198 (1991).
- [103] M. Bär, M. Eiswirth, *Phys. Rev. E*, **48**, 1635 (1993).
- [104] K. Showalter, *Quadratic and Cubic Reactions-Diffusions Fronts, Nonlinear Science Today*, **Vol. 4**, No. 4 (1995).
- [105] D. Barkley, M. Kness, L. S. Tuckermann, *Physical Review A* , **42**, 2489 (1990).
- [106] *Handbook of Mathematical Science*, 6 th ed., (Chem. Rubber, Boca Raton, 1987), p. 657.
- [107] A. M. Zhabotinsky, A. N. Zaikin, A. B. Rovinskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 29 (1982).
- [108] J. Weiner, F. W. Schneider, K. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2704 (1989).
- [109] T. Chevalier, A. Freund, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **95**, 308 (1991).
- [110] P. W. Roesky, S. I. Doumbouya, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8915 (1992).
- [111] R. Holz, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12239 (1993).
- [112] M. Yoshimoto, K. Yoshikawa, Y. Mori, *Phys. Rev. E*, **47**, 864 (1993)
- [113] E. J. Heilweil, M. J. Henchmann, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3698 (1979).
- [114] J. Maselko, *J. Chem. Phys.*, **78**, 381 (1983).
- [115] V. Jayalakshmi, R. Ramaswamy, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 38 (1995).
- [116] D. O. Cooke, *Int. J. Chem. Kinet.* **14**, 1047 (1982).
- [117] I.R. Epstein, K.Kustin, P. DeKepper, M. Orban, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2133 (1981).
- [118] M. Alamgir, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2500 (1983).
- [119] J. Maselko, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5305 (1984).
- [120] C. Botre, C. Lucarini, A. Memoli, E. D'Ascenzo, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **8**, 201 (1981).

- [121] K.-P. Zeyer, A. F. Münster, M. J. B. Hauser, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5126 (1994).
- [122] M. F. Crowley, R. J. Field in *Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics*, Springer, Berlin, 1981.
- [123] M. F. Crowley, R. J. Field in *Lecture Notes in Biomathematics, Nonlinear Oscillations in Biology and Chemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [124] M. F. Crowley, R. J. Field, *J. Phys. Chem.*, **90**, 360 (1986).
- [125] W. Hohmann, M. Kraus, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7364 (1997).
- [126] G. Dechert, K.-P. Zeyer, D. Lebender, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19043 (1996).
- [127] W. Hohmann, M. Kraus, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3103 (1998).
- [128] W. Hohmann, N. Schinor, M. Kraus, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5742 (1999).
- [129] N. Schinor, F. W. Schneider, *Biophys. Chem.* **85**, 199 (2000).
- [130] M. Seipel, *Diplomarbeit*, Würzburg 1999.
- [131] M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem.* **107**, 2302 (1985).
- [132] G. Rabai, M. Orban, I. R. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **23**, 258 (1985).
- [133] G. Rabai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.* **92**, 4831 (1988).
- [134] Gy. Rabai, I. Hanazaki *J. Phys. Chem.* **100**, 10615 (1996).
- [135] M. Eigen, K. Kustin, G. Maass, *Phys. Chem. N. F.* **30**, 130(1961).
- [136] V. Gaspar, K. Showalter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649(1972).
- [137] F. S. Williamson, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4869(1987).
- [138] I. Hanazaki, Gy. Rabai, *J. Chem. Phys.* **105**, 9912(1996).
- [139] E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orban, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Chem. Phys.* **93**, 2722(1989).
- [140] I. Nagypal, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **90**, 6285 (1986).
- [141] C. C. Hong, W. H. Rapson, *Can. J. Chem.* **46**, 2053 (1968).
- [142] L. Szivoczka, I. Nagypal, E. Boga, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2842 (1989).
- [143] S. Zhou, B. Chou, *J. Phys. Chem.* **102**, 1364 (1998).
- [144] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, *Rev. Lett.* **45**, 1636 (1980).

- [145] M. Annaka, T. Tanaka, *Nature* **355**, 430 (1992).
- [146] G. Chen, A. S. Hoffman, *Nature* **373**, 49 (1995).
- [147] T. G. Park, A. S. Hoffmann, *Macromolecules* **26**, 5045 (1993).
- [148] R. Dagani, *C&EN* **6**, 26 (1997).
- [149] X. Zhang, Y. Li, Z. Hu, C. L. Littler, *J. ChemPhys.* **102**, 551 (1995).
- [150] J. Kost, H. Bobeck, R. Langer, *J. Biomed. Mater. Res.* **19**, 67 (1985).
- [151] I. C. Kwon, Y. H. Bae, S. W. Kim, *Nature* **354**, 291 (1991).
- [152] K. Kajiwara, S. B. Ross-Murphy, *Nature* **355**, 208 (1992).
- [153] Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, *Sci. Am.* **42** (1993).
- [154] S. A. Giannos, S. M. Dinh, B. Berner, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 527 (1995).
- [155] S. A. Giannos, S. M. Dinh, B. Berner, *J. Pharm. Sci.* **84**, 539 (1995).
- [156] B. Vernon, S. W. Kim, Y. H. Bae, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **10**, 183 (1999).
- [157] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5134 (1996).
- [158] H. Bloemendal, J. F. Jongkind, J. H. Wisse, *Chemisch Weekblad* **58**, 501 (1962).
- [159] H. Ott in: *Protides Biol. Fluids, Proc. 10 th Coll. Brugge 1962*, ed. H. Peeters, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1963), S. 305.
- [160] L. Ornstein, *Annals N. Y. Acad. Sci.* **121**, 321 (1964).
- [161] H. Logemann in: *Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl)*, Thieme, Stuttgart, Bd. XIV, Teil 1, S.291(1961).

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 1) M. Seipel, M. Zierhut, A. F. Münster *Complex behaviour of spiral waves induced by an alternating electric field, CHEMPHYSICHEM* **10**, 613-616 (2001).
- 2) M. Seipel, F. W. Schneider, A. F. Münster *Control and coupling of spiral waves in excitable media, Farady Discuss.* **120**, 395-405 (2001).
- 3) M. Seipel, S. Wolff, F. Fecher, A. F. Münster *Chemical waves and patterns in ionic nonlinear reactions, Res. Adv. in Phys. Chem.* **2**, 1-9 (2001).
- 4) A. F. Münster, M. Seipel, S. Wolff *Spatio-temporal pattern formation in chemical reactions, Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics* **1 (1)**, 16-19 (2002).
- 5) Y. Y. Kalishyn, V. O. Khavrus, P. E. Strizhak, M. Seipel, A. F. Münster *Macroscopically structured polymer formation governed by spatial patterns in the Belousov-Zhabotinsky system, Chem. Phys. Lett.* (2002), im Druck.

Tagungsbeiträge

- 1) M. Seipel, M. Zierhut, F. W. Schneider, A. F. Münster
„Komplexes Verhalten chemischer Spiralwellen im elektrischen Wechselfeld“
Vortrag beim Winterseminar „Grenzflächen, Turbulenz und Kritikalität“, 12.-19. März 2000, Zeinisjoch/Tirol (Österreich).

- 2) M. Seipel, M. Zierhut, F. W. Schneider, A. F. Münster
„Kontrolle und induzierte Komplexität von chemischen Wellen im elektrischen Wechselfeld“
Poster bei der 99. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1.-3. Juni, 2000 Würzburg.

- 3) M. Seipel, M. Zierhut, F. W. Schneider, A. F. Münster
„Control of Spiral Waves and Complex Behaviour induced by an Alternating Electrical Field“
Poster bei der Gordon Research Conference „Oscillations and Dynamic Instability“, 2000, Bristol (RI).

- 4) M. Seipel, M. Zierhut, F. W. Schneider, A. F. Münster
„Control of Spiral Waves and Complex Behaviour induced by an Alternating Electrical Field“
Poster beim 253. Heraeus-Seminar „Dynamische Strukturbildung in komplexen Systemen“, 22.-24. März 2001, Bad Honnef.

- 5) A. F. Münster, M. Seipel
„Computersimulation gekoppelter chemischer Wellen“
Poster bei der 100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 24.-26. Mai 2001, Stuttgart.

- 6) A. F. Münster, M. Seipel
„Control and Coupling of Spiral Waves in an Excitable Medium“
Poster beim ESF-Meeting „REACTOR, 7.-9. September 2001, Leeds (England).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater PD Dr. habil. Arno F. Münster bedanken. Seine Unterstützung und enormes Fachwissen hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Er verstand es stets Verständnisprobleme aus dem Weg zu räumen und durch zahlreiche Ideen eine interessante und spannende Aufgabe aus dieser Dissertation für mich werden zu lassen. Seine humorvolle Art und sein reges Interesse auch an privaten Dingen sorgten für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. W. Schneider, der es mir ermöglichte diese Dissertation in seinem Arbeitskreis durchzuführen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen Frau Dr. Angelika Häfner, Herrn Dr. Normen Schinor, Herrn Dr. Frank Fecher und Herrn Dipl. Chem. Stephan Wolff für die entspannte Atmosphäre im Arbeitskreis. Außerdem danke ich Matthias Zierhut, der im Rahmen seiner Zulassungsarbeit mühevoll Auswertungen durchführte, die mir bei dieser Dissertation sehr hilfreich waren.

Bei Frau Dipl. Chem. Ruzena Chmelikova von der Universität Prag möchte ich mich für die tatkräftige Mithilfe bei den Kopplungsexperimenten bedanken.

Prof. Dr. Peter E. Strizhak danke ich für die herzliche Aufnahme am „L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine“, sowie seinem gesamten Arbeitskreis für deren Hilfe und Unterstützung während meines Aufenthalts in Kiev.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der elektronischen und feinmechanischen Werkstatt für die schnelle Erledigung aller Arbeiten und die Behebung technischer Probleme.

Sabine danke ich für die Ablenkung vom harten wissenschaftlichen Alltag durch mehr oder weniger anstrengende Radtouren, wunderbare Unternehmungen in Würzburg aber auch sehr unterhaltsame Abende vor dem Fernseher und nicht zuletzt für ihre kulinarischen Köstlichkeiten.

Dr. Stefan Jung und Arno danke ich für die Mühe beim Korrekturlesen dieser Arbeit

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung in allen Belangen während meiner gesamten Studienzeit.

Lebenslauf

Persönlich Daten

Name:	Michael Seipel
Anschrift:	Siligmüllerstraße 4, 97072 Würzburg
Geburtstag:	03.12.1970
Geburtsort:	Aschaffenburg
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

Sep. 1977 – Juli 1981	Grundschule Stockstadt
Sep. 1981 – Juli 1990	Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg
Juni 1990	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst

Aug. 1990 – Aug. 1991	Grundwehrdienst in Giebelstadt
-----------------------	--------------------------------

Hochschulstudium

Okt. 1991 – Aug. 1993	Studium der Kunststofftechnik an der Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt
Nov. 1993 – Nov. 1999	Studium der Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians- Universität Würzburg
Apr. 1996	Vordiplom im Fach Chemie
Feb. 1999	Mündliche Diplomprüfung im Fach Chemie
März 1999 – Nov. 1999	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. W. Schneider am Institut für Physikalische Chemie mit dem Thema: „Einfluss elektrischer Felder auf nichtlineare Reaktions-Diffusions-Systeme“
29. November 1999	Hauptdiplom im Fach Chemie

Promotion

seit Jan. 2000

Dissertation unter Anleitung von PD Dr. A. F. Münster
am Institut für Physikalische Chemie mit dem Thema:

„Chemische Wellen und Fronten in nichtlinearen
Reaktions-Diffusions-Systemen“

Berufspraxis

März 1999 – Jan. 2001

Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische
Chemie

Feb. 2001 – Juli 2002

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Physikalische Chemie

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Chemische Wellen und Fronten in nichtlinearen Reaktions-Diffusions-Systemen“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 05.08.2002

Michael Seipel